



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

REMOCIÓN DE NAFTALENO Y FENANTRENO EN AGUA MEDIANTE UN SISTEMA DE
ELECTROOXIDACIÓN ACOPLADO A BIORREACTOR CON MEMBRANAS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA:
JOSÉ DE JESÚS TREVIÑO RESÉNDEZ

DIRECTOR DE TESIS
DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA, FACULTAD DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
DR. GERMÁN BUITRÓN MENDEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA
DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. ENERO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. ALFONSO DURÁN MORENO
Secretario: DRA. GEORGINA FERNANDÉZ VILLAGÓMEZ
Vocal: DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ
1^{er}. Suplente: DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ
2^{d o}. Suplente: DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA

Lugar donde se realizó la tesis: INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

TUTOR DE TESIS:

NOMBRE

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, por permitirme continuar mi formación académica.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para la realización de este posgrado.

A la Dra. Petia Mijaylova Nacheva, por permitirme trabajar con usted, por todo el apoyo y las enseñanzas brindadas, las cuales enriquecieron mis estudios de posgrado.

A los integrantes del comité tutorial, el Dr. Ignacio Monje Ramírez y el Dr. Germán Buitrón Mendez, por todas sus consejos y aportaciones que me permitieron culminar este proyecto de investigación.

A la Dra. Georgina Fernández Villagómez y al Dr. Alfonso Durán Moreno, por las sugerencias y comentarios para mejorar este trabajo.

A Hebe, por toda la paciencia y el apoyo incondicional, sabes que eres un pilar muy importante para mí.

A mis padres, Elizabeth y Raúl, por que sin ellos no hubiera llegado hasta aquí, porque creyeron en mi y por todo el apoyo y cariño que me han brindado siempre.

RESUMEN

Esta tesis estuvo enfocada en la evaluación de un sistema acoplado de oxidación electroquímica y biorreactor con membranas de ultrafiltración sumergidas para la remoción de naftaleno y fenantreno presentes en agua residual sintética.

El desarrollo de este proyecto tuvo como propósitos específicos evaluar un proceso electroquímico como pre-tratamiento a un proceso biológico con el objetivo de oxidar parcialmente a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en estudio, confiriéndole un aumento en la biodegradabilidad de los compuestos en la fase acuosa, y de esta manera alcanzar una completa remoción de la materia orgánica y de los HAP remanentes en el biorreactor con membranas.

En la primera etapa de la investigación, se determinó la capacidad de remoción de naftaleno y fenantreno y el cambio en la biodegradabilidad del agua sintética por medio del proceso de electrooxidación utilizando dos diferentes ánodos (Ti/IrO₂ y Ti/SnO₂) variando las principales condiciones de operación [densidad de corriente (J), tiempo de electrólisis ($t_{\text{electrólisis}}$), pH y caudal de recirculación (Q_r)]. Se obtuvieron eficiencias de remoción de naftaleno y fenantreno de 91±4 y 95±4.2 % respectivamente con el ánodo Ti/IrO₂ a J de 50 mA cm⁻², $t_{\text{electrólisis}}$ de 60 min, pH de 2 y Q_r de 4 L min⁻¹; sin embargo, en las pruebas de biodegradabilidad que consistieron en ensayos respirométricos (inhibición inmediata) y cinéticas de biodegradación, el porcentaje de inhibición se redujo de 49±5 a 31±5 % con el ánodo Ti/SnO₂ operando a J de 50 mA cm⁻², $t_{\text{electrólisis}}$ de 60 min, pH de 8 y Q_r de 4 L min⁻¹.

En la segunda etapa del proyecto, el biorreactor con membranas operó a un tiempo de residencia hidráulica de 6 h, tiempo de retención de sólidos de 30 d y relación alimento/microorganismo de 0.6 g DQO g⁻¹ SSVLM d⁻¹. El acoplamiento se evaluó durante 29 días, obteniendo eficiencias de remoción de naftaleno, fenantreno y DQO en el reactor electroquímico de 96±5, 94±3 y 15±4 % respectivamente. En el biorreactor con membranas la eficiencia de remoción de naftaleno fue de 99±0.9 %, de fenantreno 99.7±0.4 % y de DQO de 98±0.5 %, obteniendo un efluente de los procesos acoplados con una concentración de naftaleno y fenantreno de 0.43±0.5 µg L⁻¹ y 0.06±0.07 µg L⁻¹ respectivamente.

ABSTRACT

This thesis was focused on the evaluation of a coupled system of electrochemical oxidation and submerged ultrafiltration membrane bioreactor for the removal of naphthalene and phenanthrene in synthetic wastewater.

The development of this project had the specific purpose to evaluate an electrochemical process as a pre-treatment of a biological process with the objective of partial oxidizing of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), reaching an increased biodegradability of the compounds in the aqueous phase. By this way a complete removal of organic matter and remaining PAH in the membrane bioreactor will be achieved.

In the first stage of researching, the removal capacity of naphthalene and phenanthrene and the change of the biodegradability of synthetic wastewater were determined by an electrooxidation process using two different anodes (Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂) varying the main operational conditions [current density (J), electrolysis time ($t_{\text{electrolysis}}$), pH and recirculation flow (Q_r)], obtaining higher removal efficiencies of the compounds with the Ti/IrO₂ anode at J of 50 mA cm⁻², $t_{\text{electrolysis}}$ of 60 min, pH of 2 and Q_r of 4 L min⁻¹. However, in biodegradability tests consisted in respirometric assays (immediate inhibition) and biodegradation kinetics, the best results were obtained with the Ti/SnO₂ anode at J of 50 mA cm⁻², $t_{\text{electrolysis}}$ of 60 min, pH of 8 and Q_r of 4 L min⁻¹.

In the second stage of the project, the membrane bioreactor was operated at hydraulic retention time of 6 h, solids retention time of 30 d and a food to microorganisms ratio of 0.6 g DQO g⁻¹ SSVLM d⁻¹. The coupling was evaluated for 29 days, obtaining removal efficiencies of naphthalene, phenanthrene and COD in the electrochemical reactor of 96±5, 94±3 and 15±4 % respectively. In the membrane bioreactor the naphthalene removal efficiency was 99±0.9 %, the phenanthrene removal of 99.7±0.4 % and the COD removal of 98±0.5 %. The concentration of naphthalene and phenanthrene in the effluent of the coupled processes was 0.43±0.5 µg L⁻¹ and 0.06±0.07 µg L⁻¹ respectively.

ÍNDICE GENERAL

CAPITULO 1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Justificación	1
1.2	Objetivos	3
1.2.1	Objetivo general	3
1.2.2	Objetivos específicos	3
1.2.3	Hipótesis	3
CAPITULO 2	MARCO TEÓRICO	4
2.1	Naftaleno y fenantreno	4
2.1.1	Presencia en aguas y aguas residuales	7
2.1.2	Características fisicoquímicas	8
2.1.3	Biodegradabilidad del naftaleno y fenantreno	8
2.2	Procesos de oxidación avanzada (POA)	9
2.2.1	Electrooxidación (EO)	12
2.2.2	Ventajas y desventajas de la electrooxidación	13
2.2.3	Materiales de los ánodos	13
2.2.3.1	Ánodos dimensionalmente estables (ADE)	14
2.2.3.2	Preparación de ánodos dimensionalmente estables	14
2.2.3.2.1	Preparación de ánodo Ti/IrO ₂ y Ti/RuO ₂	14
2.2.3.2.2	Preparación de ánodo Ti/SnO ₂	15
2.2.4	Oxidación directa e indirecta	15
2.2.4.1	Mecanismo de oxidación electroquímica de contaminantes	16
2.2.5	Parámetros electroquímicos	18
2.2.6	Reactores electroquímicos	19
2.2.6.1	Tipos de reactores electroquímicos	19
2.2.6.2	Reactor electroquímico tipo intermitente	21
2.2.7	Degradación de compuestos orgánicos por electrooxidación	23
2.3	Biorreactores con membranas	25
2.3.1	Biorreactor con membrana externa	27
2.3.2	Biorreactor con membrana sumergida	27

2.3.3	Ventajas y desventajas del biorreactor con membranas.....	28
2.3.4	Procesos de membrana.....	29
2.3.5	Parámetros de operación.....	29
2.3.5.1	Presión transmembrana (PTM).....	29
2.3.5.2	Flux (J).....	30
2.3.5.3	Permeabilidad (K).....	30
2.3.5.4	Flux crítico.....	30
2.3.5.5	Conversión o grado de recuperación (θ).....	31
2.3.6	Modos de operación de las membranas de filtración en biorreactores con membrana.....	32
2.3.6.1	Permeación.....	32
2.3.6.2	Relajación.....	32
2.3.6.3	Retropulsación/retrolavado.....	32
2.3.6.4	Ensuciamiento y limpieza de la membrana.....	33
2.3.7	Biorreactor con membranas para el tratamiento de aguas residuales industriales.....	33
2.4	Procesos de oxidación parcial acoplado a un proceso biológico.....	34
2.5	Biodegradabilidad de las aguas residuales.....	37
2.5.1	Método de prueba 209 de la OECD (biodegradabilidad inmediata).....	38
CAPITULO 3 METODOLOGÍA.....		39
3.1	Instalación experimental.....	39
3.1.1	Reactor de electrooxidación.....	39
3.1.2	Biorreactor con membranas sumergidas.....	41
3.2	Agua residual sintética.....	44
3.3	Procedimiento experimental.....	47
3.3.1	Evaluación de la electrooxidación del naftaleno y fenantreno.....	48
3.3.1.1	Ánisis de la biodegradabilidad de los efluente pre-tratados por electrooxidación.....	50
3.3.1.1.1	Ensayos de inhibición inmediata.....	50
3.3.1.1.2	Cinéticas de biodegradación.....	53

3.3.2	Arranque y operación del biorreactor con membranas sumergidas acoplado al reactor de electrooxidación	55
3.3.2.1	Pruebas hidráulicas en el biorreactor con membranas (BRM)	55
3.3.2.2	Acoplamiento del reactor de electrooxidación al BRM	55
CAPITULO 4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58
4.1	Pruebas de electrooxidación	58
4.1.1	Pruebas de remoción de metanol.....	58
4.1.2	Electrooxidación de naftaleno y fenantreno con ánodos Ti/IrO ₂ y Ti/SnO ₂	61
4.1.2.1	Resultados del diseño experimental preliminar	61
4.1.2.2	Remoción de naftaleno y fenantreno con el ánodo Ti/IrO ₂	66
4.1.2.3	Remoción de naftaleno y fenantreno con el ánodo Ti/SnO ₂	72
4.1.2.4	Remoción de naftaleno y fenantreno por electrooxidación	75
4.1.3	Resultados de las pruebas de inhibición inmediata.....	77
4.2	Aclimatación de un consorcio microbiano	79
4.2.1	Determinación de las constantes cinéticas de biodegradación	81
4.3	Arranque y operación del BRM acoplado al reactor electroquímico.....	84
4.3.1	Resultados de las pruebas hidráulicas en el BRM	84
4.3.1.1	Pruebas hidráulicas con agua desionizada y agua residual sintética	84
4.3.1.2	Determinación del flux crítico y sub-crítico en el BRM.....	86
4.4	Evaluación del sistema electrooxidación-biorreactor con membranas.....	87
4.4.1	Análisis de los parámetros de respuesta durante la evaluación del acoplamiento	88
4.4.1.1	Evaluación de la remoción de DQO y N-NH ₄ en el sistema.....	88
4.4.1.2	Cantidad de biomasa en el BRM medida como SSTLM y SSVLM	90
4.4.1.3	Remoción de naftaleno y fenantreno.....	91
CAPITULO 5	CONCLUSIONES	97
	Bibliografía.....	98
	Anexos	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Concentraciones de naftaleno y fenantreno en aguas residuales de la industria de la preservación de la madera por el proceso con pentaclorofenol y creosota	6
Tabla 2.2 Concentraciones de naftaleno y fenantreno en lodos y residuos de la industria de la preservación de la madera por el proceso con pentaclorofenol.....	6
Tabla 2.3 Concentraciones de naftaleno y fenantreno en residuos de la industria de la preservación de la madera por el proceso con creosota	6
Tabla 2.4 Características y propiedades fisicoquímicas del naftaleno y fenantreno	7
Tabla 2.5 Procesos de oxidación avanzada más usados para el tratamiento de aguas.....	10
Tabla 2.6 Algunos POA utilizados en la degradación de HAP en agua.....	11
Tabla 2.7 Poder de oxidación de los ánodos de diferentes materiales en medio ácido.....	18
Tabla 2.8 Degradación de compuestos orgánicos con ADE	24
Tabla 2.9 Parámetros de operación típicos en los biorreactores con membrana	31
Tabla 2.10 BRM para el tratamiento de aguas residuales de diferentes tipos de industria	34
Tabla 3.1 Características del módulo de membranas de ultrafiltración	42
Tabla 3.2 Composición del agua residual que va a ser tratada en el reactor de electrooxidación.....	45
Tabla 3.3 Nutrientes del agua residual sintética.....	45
Tabla 3.4 Preparación de soluciones nutritivas.....	46
Tabla 3.5 Condiciones de operación del cromatograo de gases acoplado a espectrometría de masas	48
Tabla 3.6 Condiciones de operación a evaluar en el reactor de electroquímico.....	49
Tabla 3.7 Parámetros de respuesta en el reactor de electrooxidación.....	49
Tabla 3.8 Composición de la solución con medio mineral, peptona, extracto de carne y urea, utilizada en las pruebas de inhibición.....	51
Tabla 3.9 Proporciones de agua en estudio, solución con medio mineral, biomasa y agua desionizada en las pruebas de inhibición	51
Tabla 3.10 Condiciones de operación a evaluar en el biorreactor con membranas sumergidas inhibición	56
Tabla 3.11 Parámetros de respuesta para la evaluación del sistema de electrooxidación-biorreactor con membranas	56
Tabla 4.1 Condiciones de operación de la prueba de electrooxidación con Ti/SnO ₂	59
Tabla 4.2 Condiciones de operación de la prueba de electrooxidación con Ti/IrO ₂	59

Tabla 4.3 Matriz experimental del diseño 2^4 con dos puntos al centro	61
Tabla 4.4 ANOVA del diseño 2^4 con dos puntos al centro	62
Tabla 4.5 Mejores valores de los factores evaluados para lograr la mayor remoción de DQO	65
Tabla 4.6 Matriz experimental del diseño 2^3 con una repetición con ánodo Ti/IrO ₂	66
Tabla 4.7 ANOVA del porcentaje de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/IrO ₂	67
Tabla 4.8 ANOVA del porcentaje de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/IrO ₂	67
Tabla 4.9 Mejores valores de los factores evaluados para lograr la mayor remoción de naftaleno y fenantreno con el ánodo Ti/IrO ₂	71
Tabla 4.10 Matriz experimental del diseño 2^3 con una repetición con ánodo Ti/SnO ₂	72
Tabla 4.11 ANOVA del porcentaje de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/SnO ₂	73
Tabla 4.12 ANOVA del porcentaje de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/SnO ₂	73
Tabla 4.13 Mejores valores de los factores evaluados para lograr la mayor remoción de naftaleno y fenantreno con el ánodo Ti/SnO ₂	75
Tabla 4.14 Porcentajes de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/IrO ₂	75
Tabla 4.15 Porcentajes de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/IrO ₂	75
Tabla 4.16 Porcentajes de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/SnO ₂	76
Tabla 4.17 Porcentajes de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/SnO ₂	76
Tabla 4.18 Resultados de las pruebas de inhibición inmediata	78
Tabla 4.19 Análisis de varianza de las pruebas de inhibición inmediata	79
Tabla 4.20 Caracterización del agua residual sintética de alimentación.....	80
Tabla 4.21 Parámetros de operación y coeficientes cinéticos del modelo de Monod	84
Tabla 4.22 Comparación de los resultados obtenidos en la remoción de HAP en BRM.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquemas del proceso electroquímico para la remoción de compuestos orgánicos	16
Figura 2.2 Diagrama conceptual de un reactor electroquímico	20
Figura 2.3 Tipos ideales de reactores químicos con sus perfiles de concentración.....	20
Figura 2.4 Representación semilogarítmica de la caída de concentración normalizada de reactivo en un reactor tipo intermitente bajo control completo por transporte de materia	23
Figura 2.5 Biorreactor con membrana externa.....	26
Figura 2.6 Biorreactor con membrana sumergida	27
Figura 2.7 Proceso de separación con membranas	29

Figura 2.8 Sistema electroquímico-biológico para el tratamiento de un efluente industrial.....	35
Figura 2.9 Sistemas acoplados a electrooxidación para el tratamiento de aguas residuales industriales	36
Figura 3.1 Reactor de electrooxidación escala laboratorio	39
Figura 3.2 Instalación experimental del biorreactor con membranas sumergidas escala laboratorio.....	42
Figura 3.3 Etapa 1 del procedimiento experimental	47
Figura 3.4 Etapa 2 del procedimiento experimental	48
Figura 3.5 Acoplamiento del reactor de electrooxidación y biorreactor con membranas escala laboratorio	57
Figura 4.1 Diagrama de Pareto estandarizado para el diseño experimental 2^4 con dos puntos al centro	63
Figura 4.2 Gráfica de efectos principales para el diseño experimental 2^4 con dos puntos al centro	64
Figura 4.3 Superficie de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de DQO.....	65
Figura 4.4 Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/IrO_2	68
Figura 4.5 Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/IrO_2	69
Figura 4.6 Gráfica de efectos principales para el porcentaje de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/IrO_2	69
Figura 4.7 Gráfica de efectos principales para el porcentaje de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/IrO_2	70
Figura 4.8 Superficie de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de naftaleno con el ánodo Ti/IrO_2	70
Figura 4.9 Superficie de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de fenantreno con el ánodo Ti/IrO_2	71
Figura 4.10 Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/SnO_2	109
Figura 4.11 Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/SnO_2	109
Figura 4.12 Gráfica de efectos principales para el porcentaje de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/SnO_2	110
Figura 4.13 Gráfica de efectos principales para el porcentaje de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/SnO_2	110

Figura 4.14 Superficie de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de naftaleno con el ánodo Ti/SnO ₂	111
Figura 4.15 Superficie de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de fenantreno con el ánodo Ti/SnO ₂	111

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imagen 3.1 Vista frontal del reactor electroquímico	40
Imagen 3.2 Vista superior del reactor electroquímico.....	40
Imagen 3.3 Sistema de electrooxidación a nivel laboratorio.....	41
Imagen 3.4 Fuente de poder.....	41
Imagen 3.5 Biorreactor escala laboratorio.....	43
Imagen 3.6 Módulo de membranas de ultrafiltración.....	43
Imagen 3.7 Reactores de contacto de las pruebas de inhibición.....	51
Imagen 3.8 Equipo para la realización de las pruebas respirométricas	52

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 4.1 Efecto de la carga eléctrica sobre la eficiencia de remoción de la DQO en las pruebas de electrooxidación.....	59
Gráfica 4.2 Perfil de degradación de metanol	60
Gráfica 4.3 Ajustes a una cinética ed primer orden de las pruebas de degradación de metanol	60
Gráfica 4.4 Porcentajes de remoción de DQO en el reactor de aclimatación	81
Gráfica 4.5 Perfil de degradación de materia orgánica y crecimiento de la biomasa con el agua residual sintética	82
Gráfica 4.6 Ajuste de la cinética del agua sin tratar por electrooxidación al modelo de Monod	82
Gráfica 4.7 Perfil de degradación de materia orgánica y crecimiento de la biomasa con el agua tratada por electrooxidación	83
Gráfica 4.8 Ajuste de la cinética del agua pre-tratada por electrooxidación al modelo de Monod	83
Gráfica 4.9 Prueba hidráulica con el agua desionizada.....	85
Gráfica 4.10 Prueba hidráulica con el agua residual sintética	85
Gráfica 4.11 Determinación de la zona crítica y sub-crítica.....	86
Gráfica 4.12 Permeabilidad del módulo de membranas en las tres pruebas hidráulicas	87
Gráfica 4.13 Seguimiento de la DQO en el sistema EO-BRM.....	88

Gráfica 4.14 Porcentajes de remoción de la DQO en el sistema EO-BRM.....	89
Gráfica 4.15 Seguimiento del N-NH ₄ en el sistema EO-BRM.....	90
Gráfica 4.16 Porcentajes de remoción de N-NH ₄ en el sistema EO-BRM	90
Gráfica 4.17 Seguimiento de los SSTLM y SSVLM en el BRM	91
Gráfica 4.18 Concentración de naftaleno y fenantreno en el influente del sistema EO.....	92
Gráfica 4.19 Concentración de naftaleno y fenantreno en el efluente del sistema EO	92
Gráfica 4.20 Porcentajes de remoción de naftaleno y fenantreno en el sistema EO	93
Gráfica 4.21 Concentración de naftaleno y fenantreno en el efluente del BRM.....	94
Gráfica 4.22 Porcentajes de remoción de naftaleno y fenantreno en el BRM.....	94

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

Algunos de los contaminantes considerados prioritarios debido a su alta toxicidad y a su persistencia en el medio ambiente, son los siguientes: dioxinas, furanos, hexaclorobenceno, bifenilos policlorados, plaguicidas organoclorados, mercurio, plomo, cromo, cadmio, compuestos tóxicos atmosféricos e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) (Volke y Velasco, 2002).

Los HAP son compuestos orgánicos con dos o más anillos aromáticos (benceno) producidos por medios naturales o antropogénicos; y se reconoce que la fuente de emisión principal en el ambiente es la combustión de materiales orgánicos (Thiele y Brummer 2002; Cram *et al.* 2004). Estos se clasifican según su origen en: biogénicos, petrogénicos y pirogénicos. Los HAP biogénicos son producto de procesos metabólicos de organismos microscópicos. Los petrogénicos son derivados del petróleo que generalmente ingresan al ambiente en fase gaseosa (por evaporación - depositación) y en fase líquida (derrames de crudo, aguas residuales industriales y municipales); sus principales compuestos incluyen homólogos alquilados (con radicales) y no sustituidos (compuestos base) de naftaleno, fluoreno, fenantreno, dibenzotiofeno y criseno (Johnsen y Karlson 2007). Los HAP pirogénicos, son producto de la combustión incompleta de la materia orgánica, incluyendo hidrocarburos y carbón mineral; de acuerdo con Thorsen *et al.* (2004), predominan los compuestos aromáticos base de 3 y 5 anillos, tales como el antraceno y el benzo(a)pireno; otros compuestos típicos, son el fenantreno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno (Krauss *et al.*, 2000; Wilcke, 2007; Chrysikou *et al.*, 2008).

Los HAP presentan una gran variedad de estructuras químicas, por lo que no se puede generalizar respecto a su biodegradabilidad. Muchos de ellos son difícilmente biodegradables, especialmente los que tienen estructuras químicas relativamente complejas combinadas a grupos químicos como amino, nitro, hidroxilo y halógenos. La baja biodegradabilidad, unida a su estabilidad química, hace que este tipo de compuestos sean muy persistentes en la naturaleza, por lo que pueden acumularse, de tal manera que, es posible que alcancen concentraciones muy elevadas en las zonas en las que se descargan de forma frecuente.

Los métodos electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos recalcitrantes han ganado mucho interés en los últimos años. En el tratamiento electroquímico, los compuestos orgánicos son oxidados por la

transferencia directa de electrones en la superficie del ánodo o indirectamente por la producción de oxidantes tales como radicales hidroxilo o hipoclorito (Comninellis *et al.*, 1995). Sin embargo, es posible la formación de productos más tóxicos en la degradación de compuestos orgánicos (Quiroz *et al.*, 2011). Por ello, es necesario determinar las condiciones óptimas del proceso (material de los electrodos, densidad de corriente, tiempo de electrólisis, pH, etc.).

Los biorreactores con membrana (BRM) se definen como un sistema que integra un proceso de biodegradación de residuos con filtración mediante membranas (Cicek *et al.*, 1998a). Se ha demostrado que son muy eficaces en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, así como otros procesos biológicos para aguas residuales. Algunas de las ventajas de los BRM son: un mejor control de la actividad biológica, mayores concentraciones de la biomasa y altos tiempos de retención de sólidos, posibilidad de aplicar mayores cargas orgánicas, un sistema más compacto en comparación con los sistemas convencionales, mejor calidad del efluente libre de sólidos suspendidos, baja turbiedad, libre de bacterias y patógenos (Cicek *et al.*, 1998b). Las desventajas asociadas con los BRM son principalmente las relacionadas con los costos de las unidades de membranas, la energía necesaria para el gradiente de presión y la necesidad de controlar el ensuciamiento de las membranas. Los BRM pueden proporcionar un adecuado medio para la biodegradación de HAP debido a las altas cantidades de biomasa en el licor mezclado, los mayores tiempos de retención de la biomasa y a la retención de las partículas y materia coloidal. Esto propicia una mejor aclimatación de los microorganismos a compuestos tóxicos y difíciles de biodegradar, mejorando su capacidad de degradación en comparación de los sistemas biológicos convencionales (Cicek *et al.*, 1999). Además, el acoplamiento de un proceso de oxidación con un tratamiento biológico conceptualmente es más eficiente en comparación con cada proceso individual.

Por las razones anteriormente mencionadas, en esta investigación se propuso evaluar un tren de tratamiento constituido por un reactor de electrooxidación, donde se transforme la composición química de los HAP a compuestos más fáciles de biodegradar, y un biorreactor con membranas, donde se realizará la degradación de estos compuestos.

1.2 Objetivos e hipótesis

1.2.1 Objetivo general

Determinar la remoción de naftaleno y fenantreno en aguas residuales mediante un sistema de electrooxidación acoplado a un biorreactor con membranas sumergidas, a nivel laboratorio.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar las condiciones de operación del reactor de electrooxidación para la degradación parcial de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en estudio.
- Determinar el efecto del tratamiento mediante electrooxidación sobre la inhibición inmediata y la biodegradabilidad de la materia orgánica del agua residual sintética en estudio.
- Acoplar el biorreactor con membranas al reactor de electrooxidación y evaluar la eficiencia del sistema integral.

1.2.3 Hipótesis

- El sistema acoplado de electrooxidación-biorreactor con membranas será capaz de remover al naftaleno y fenantreno.
- La oxidación electroquímica aumentará la biodegradabilidad del agua residual sintética contaminada con naftaleno y fenantreno.

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

2.1 Naftaleno y fenantreno

2.1.1 Presencia en aguas naturales y aguas residuales

El naftaleno es un hidrocarburo aromático policíclico (HAP) formado por 2 anillos bencénicos, derivado del petróleo crudo y el alquitrán [Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1995]. Está relacionado con los procesos de combustión incompleta en las industrias, fuentes domésticas como el humo del cigarro y de automotores; así como también, a eventos naturales como los incendios forestales (Preuss *et al.*, 2003).

El naftaleno fue registrado por primera vez como plaguicida por la U.S. Department of Agriculture (U.S. DA) en 1948 [U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA), 2008]. Es usado, principalmente, en la producción de plásticos, colorantes, resinas, lubricantes y combustibles [International Agency for Research on Cancer (IARC) y World Health Organization (WHO), 2002]. Como plaguicida, es usado para el control de polillas en zonas de almacenamiento, así como también, para repeler murciélagos, ratas y otros animales en áticos y jardines (U.S. EPA, 2008).

El naftaleno y los naftalenos alquilados están entre los compuestos más tóxicos de la fracción soluble en agua del crudo y los combustibles del petróleo (Winters *et al.*, 1976).

El U.S. National Toxicology Program (U.S. NTP) encontró en el año 2000 claras evidencias de la actividad carcinogénica del naftaleno en ratas, por lo que la IARC, la U.S. EPA y la Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) lo han reclasificado como posible carcinógeno también en seres humanos (Preuss *et al.*, 2003). De igual manera, se ha demostrado que la exposición sistemática al naftaleno y sus derivados causan enfermedades y perturbaciones en el metabolismo humano (ATSDR, 1990).

Cerca del 2-3 % del naftaleno que es emitido al aire es transportado a otros medios (aguas superficiales y/o suelos) por depositación seca (ATSDR, 1995). El naftaleno es degradado en agua por fotólisis y procesos biológicos; su tiempo de vida media en aguas superficiales por fotólisis es aproximadamente de 71 horas y en aguas más profundas (5 m) está estimado en 550 días (ATSDR, 1995). En 1999, la Toxics Release Inventory informó que las descargas de dicho contaminante provenientes de 744 instalaciones industriales en aguas superficiales ascendieron a 17.7 toneladas en los E.U.A.; también, se detectó una concentración media de 3.3 mg L⁻¹ de naftaleno en el 35 % de muestras de agua subterránea tomadas cerca de 5 industrias de

tratamiento de madera (Rosenfeld y Plumb, 1991); y en lixiviados de rellenos sanitarios industriales y municipales fueron encontradas concentraciones en intervalos menores a $10\text{-}19\text{ mg L}^{-1}$ y $0.1\text{-}19\text{ mg L}^{-1}$ respectivamente (Brown y Donnelly, 1988).

El fenantreno es un compuesto HAP, cuya molécula está constituida por 3 anillos bencénicos. Fue clasificado por la EPA como un contaminante prioritario y es el HAP que se encuentra en mayor proporción en el ambiente (WHO, 1983). Puede ser usado para fabricar colorantes, explosivos, medicamentos y para la síntesis de fenantrenoquinona (plaguicida) (Sax y Lewis, 1987).

El fenantreno se presenta en los combustibles fósiles y como subproducto de su combustión incompleta (HSBD, 2001). Algunas de las fuentes de emisión de fenantreno en la atmósfera son los automotores, la quema de aceites y petróleo, combustión de madera, plantas de coque, aluminio, acereras, fundiciones, etc.

Isómeros del antraceno, el fenantreno y sus metabolitos no son tóxicos agudos, carcinogénicos o mutanogénicos; No obstante, compuestos análogos de ambas estructuras son encontrados en HAP carcinogénicos (Cerniglia, 1984).

Storer *et al.* (1984), evidenció la absorción subcutánea de fenantreno al detectar su presencia en sangre humana tras la exposición dérmica a petróleo crudo por dos días consecutivos.

Algunos metabolitos del fenantreno que han sido encontrados en la orina humana son 1-hidroxifenantreno, 2-hidroxifenantreno, 3-hidroxifenantreno, 4-hidroxifenantreno, 9-hidroxifenantreno, 1,2-dihidroxi-1,2-dihidrofenantreno, 3,4-dihidroxi-3,4-dihidrofenantreno y 9,10-dihidroxi-9,10-dihidrofenantreno (Grimmer *et al.*, 1993).

En Environment Canada (1993) se reporta la presencia de fenantreno en muestras de agua subterránea tomadas cerca de industrias de procesamiento de madera en concentraciones entre 0.52 y 0.73 mg L^{-1} .

En un manto acuífero ubicado cerca de una planta de gasificación de carbón y aceite en Seattle que cesó sus actividades en 1956, se encontraron concentraciones de acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno y criseno desde 0.005 mg L^{-1} hasta un máximo de 0.25 , 0.18 , 0.14 , 0.13 , 0.05 , 0.08 y 0.01 mg L^{-1} para cada uno de los compuestos respectivamente (Tumey y Goerlitz, 1990).

Morselli y Zappoli (1988) reportaron las siguientes concentraciones de HAP en aguas residuales de refinerías: 400 ng L^{-1} para benzo(b)fluoranteno y $16,000\text{ ng L}^{-1}$ para fenantreno.

En las tablas 2.1, 2.2 y 2.3 se presentan las concentraciones de naftaleno y fenantreno detectadas en aguas residuales, lodos y residuos de los procesos con

pentaclorofenol y creosota para la preservación de la madera publicados en U.S. EPA (1996).

Tabla 2.1. Concentraciones de naftaleno y fenantreno en aguas residuales de la industria de la preservación de la madera por el proceso con pentaclorofenol y creosota.

Compuesto	Concentración mínima detectada (mg L ⁻¹)	Concentración máxima detectada (mg L ⁻¹)	Concentración promedio detectada (mg L ⁻¹)	Número de muestras
Naftaleno	0.1	400	10	18
Fenantreno + antraceno	0.9	600	50	14

Tabla 2.2. Concentraciones de naftaleno y fenantreno en lodos y residuos de la industria de la preservación de la madera por el proceso con pentaclorofenol.

Compuesto	Concentración mínima detectada (ppm)	Concentración máxima detectada (ppm)	Concentración promedio detectada (ppm)	Número de muestras
Naftaleno	50	20,000	5,000	6
Fenantreno	300	30,000	9,000	5

Tabla 2.3. Concentraciones de naftaleno y fenantreno en residuos de la industria de la preservación de la madera por el proceso con creosota.

Compuesto	Concentración mínima detectada (mg L ⁻¹)	Concentración máxima detectada (mg L ⁻¹)	Concentración promedio detectada (mg L ⁻¹)	Número de muestras
Naftaleno	700	60,000	40,000	4
Fenantreno	40,000	70,000	50,000	3

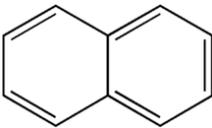
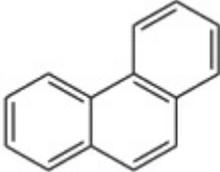
En el sector noruego del Mar del Norte, la International Association of Oil and Gas Producers (2000) reportó concentraciones de naftaleno entre 194 y 841 $\mu\text{g L}^{-1}$ y fenantreno entre 9 y 111 $\mu\text{g L}^{-1}$ en aguas residuales de 18 plataformas petroleras operadas por Norsk Hydro y Statoil.

En aguas residuales de una refinería petrolera de la Motoroil Hellas en Grecia, a 80 km de Atenas, se detectaron concentraciones máximas de naftaleno y fenantreno de 88.5 y 73.8 ng L^{-1} respectivamente (Triantafyllaki *et al.*, 2010). Burmistrz y Burmistrz (2013) reportaron la presencia de 16 HAP en aguas residuales de una planta de coque en Zdzieszowice, Polonia, donde el naftaleno presentó la mayor concentración con un promedio de 118.282 $\mu\text{g L}^{-1}$.

2.1.2 Características fisicoquímicas

En la tabla 2.4 se presentan las principales características de los compuestos en estudio. Se puede observar la moderada solubilidad en agua del naftaleno y el fenantreno; las constantes de Henry del naftaleno y el fenantreno indican que estos pueden volatilizarse, pero el naftaleno con mayor intensidad.

Tabla 2.4. Características y propiedades fisicoquímicas del naftaleno y fenantreno

Compuesto	Estructura	Peso molecular	Solubilidad en agua (mg L^{-1})	$\log K_{ow}$	Presión de vapor (mm Hg)	Constante de Henry ($\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$)
Naftaleno		129.2 (C_{10}H_8)	31-34 (1)	3.30 (2)	0.08 (3)	1.5×10^{-3} (4)
Fenantreno		178.22 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)	1-1.16 (5)	4.45 - 4.57 (6)	9.6×10^{-4} (7)	3.5×10^{-5} (8)

Fuente: (1) Verschueren, 1996; (2) Sangster, 1989; (3) Hornsby *et al.*, 1996; (4) Lyman *et al.*, 1990; (5) Budavari *et al.*, 1989; (6) US EPA, 1987; (7) Mabey *et al.*, 1982; (8) Schwarzenbach *et al.*, 1993.

2.1.3 Biodegradabilidad del naftaleno y fenantreno

Las bacterias, hongos filamentosos, levaduras, cianobacterias, diatomeas y algas eucariotas tienen la capacidad enzimática para oxidar HAP en un rango de tamaño desde naftaleno hasta benzo(a)pireno (Cerniglia, 1984).

El naftaleno es fuertemente tóxico en mezclas de HAP y puede inhibir la degradación de otros compuestos que normalmente podrían ser biodegradados (Bouchez *et al.*, 1995), esto se debe a su alta solubilidad en agua (alrededor de 30 mg L⁻¹). El fluoreno con una solubilidad de 2 mg L⁻¹ y el fenantreno con 1 mg L⁻¹ también suelen ser inhibitorios. Por otro lado, también puede ocurrir inhibición por antraceno, el cual es poco soluble en agua (alrededor de 50 µg L⁻¹).

Se sabe que mientras sea mayor la solubilidad, es mayor la biodegradabilidad; aunque, es común la inhibición cuando un HAP es muy soluble en agua (Bouchez *et al.*, 1995). La toxicidad de los HAP hacia los microorganismos está relacionada con su solubilidad en agua (Sims y Overcash, 1983).

Se ha comprobado que la biodegradación del fenantreno se lleva a cabo por co-metabolismo. Bouchez *et al.* (1995) observó un efecto sinérgico en la biodegradación del fenantreno por la adición de fluoreno como co-sustrato.

En algunos estudios se ha determinado la biodegradabilidad de mezclas de HAP que indican la existencia de cierta inhibición competitiva de unos compuestos sobre otros, como es el caso de Millette *et al.* (1995), que demuestra que la biodegradación del fenantreno puede ser inhibida por la presencia de otros compuestos más solubles y degradables. Kelley y Cerniglia (1995) observaron que las tasas de mineralización de HAP individuales fueron reducidas por la presencia de otros compuestos HAP.

En otra investigación (Stringfellow y Aitken, 1995), se reportó una inhibición competitiva en la degradación del fenantreno por naftaleno, metil-naftaleno y fluoreno.

Shuttleworth y Cerniglia (1996) también observaron inhibición en la biodegradación del fenantreno en la presencia de naftaleno en tres diferentes cultivos microbianos.

2.2 Procesos de oxidación avanzada

Las aguas residuales y algunas fuentes de agua pueden contener compuestos orgánicos solubles tóxicos que deben ser removidos o transformados para proteger la salud pública. Estos compuestos pueden ser plaguicidas y herbicidas, combustibles, solventes, medicamentos para uso humano prescritos y no prescritos, medicamentos veterinarios y otros potenciales disruptores endócrinos. Dada la incertidumbre de la toxicidad de los subproductos de la oxidación química, el proceso de oxidación que sea usado para remover estos compuestos, debe oxidarlos completamente a dióxido de carbono, agua y ácidos minerales (por ejemplo, HCl). Oxidantes convencionales, como el cloro, oxígeno, permanganato, peróxido de hidrógeno y dióxido de cloro son selectivos en cuanto a los compuestos que pueden degradar, mientras que los procesos de oxidación avanzada (POA) son capaces de convertir completamente los compuestos orgánicos en dióxido de carbono y ácidos minerales, haciéndolos una opción viable para transformar estos contaminantes.

El concepto de procesos de oxidación avanzada fue establecido por Glaze *et al.* (1987) quien los definió como procesos que implican la generación de especies oxidantes altamente reactivas capaces de atacar y degradar compuestos orgánicos (Bolton, 2001).

Actualmente, los POA son considerados procesos fisicoquímicos altamente eficientes debido a su viabilidad termodinámica y capacidad de producir cambios considerables en la estructura química de los contaminantes por la participación de radicales libres (Domenech *et al.*, 2004). Estas especies, principalmente radicales hidroxilo ($OH\cdot$), son de particular interés debido a su alta capacidad de oxidación (Andreozzi *et al.*, 1999; Housto y Pignatello, 1999; Legrini *et al.*, 1993; Rajeshwar, 1996). Las constantes de velocidad de reacción de segundo orden del radical hidroxilo para la mayoría de los contaminantes orgánicos en agua están en el orden de 10^8 a 10^9 L mol⁻¹ s⁻¹ (Buxton y Greenstock, 1988). Los POA generan concentraciones del radical hidroxilo entre 10^{-11} y 10^{-9} mol L⁻¹ (Glaze y Kang, 1988; Glaze *et al.*, 1987).

Los radicales libres en los POA pueden ser producidos por procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. En la tabla 2.5, se observan algunos de los POA que han sido usados con mayor frecuencia en el tratamiento de aguas.

Tabla 2.5. Procesos de oxidación avanzada más usados en el tratamiento de aguas.

POA no fotoquímicos	POA fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ($8 < \text{pH} < 10$)	Fotólisis con UV
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Foto-Fenton
Reacción de Fenton	Fotocatálisis heterogénea (TiO_2/UV)
Oxidación electroquímica	$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$
Sonólisis	UV/O_3
Oxidación sub/supercrítica	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$

Fuente: Domenech *et al.*, 2004.

Entre los diferentes procesos para la remoción de contaminantes en agua, algunos de ellos son muy eficientes para la remoción de compuestos orgánicos. La ozonización y los procesos relacionados con este ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3), fotocátalisis heterogénea (TiO_2/UV), fotocátalisis homogénea y oxidación electroquímica son considerados como los más eficientes para la degradación de plaguicidas en agua (Somich *et al.*, 1990).

Altas concentraciones de carbonatos (CO_3^{2-}) y bicarbonatos (HCO_3^-) en las aguas residuales pueden reaccionar con los radicales $\text{OH}\cdot$ reduciendo la eficiencia de los POA. Otros factores que pueden afectar a los POA son el material suspendido, pH, el tipo y naturaleza de los compuestos orgánicos, y otros constituyentes de las aguas residuales (Metcalf y Eddy, 2003).

Algunas ventajas de los POA, respecto a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas son (Pérez-Estrada *et al.*, 2005):

- Generalmente se consigue la oxidación del contaminante, en algunos casos oxidación parcial y en otros se mineralizan para producir dióxido de carbono y agua.
- En algunos casos no se generan sedimentos o lodos que requieran tratamientos posteriores.
- En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos de tratamiento.
- Son sistemas de tratamiento que pueden ser modulares, compactos y automatizables, permitiendo la posibilidad de operar tanto en continuo como en lotes.
- Operan en intervalos de concentraciones donde los sistemas convencionales no son factibles.

Los POA son especialmente útiles como pretratamiento antes de un proceso biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a cuerpos receptores (Scott y Ollis, 1995).

Los procesos convencionales de oxidación química pueden degradar HAP presentes en agua. Se han llevado a cabo estudios utilizando oxidantes clásicos como el ozono, cloro y permanganato de potasio (Ali y Tarek, 2009; Brown *et al.*, 2003; Miller y Olejnik, 2004). Sin embargo, pueden surgir problemas en el proceso de descontaminación en sí. Por ejemplo, se ha demostrado que el cloro reacciona con la materia orgánica del agua, lo cual produce hidrocarburos halogenados carcinogénicos y mutagénicos como los trihalometanos y los ácidos haloacéticos, conocidos como subproductos de la desinfección (Shi y Lederberg, 1976).

Entre estos procesos químicos, los más utilizados en la remoción de HAP son el ozono y la fotólisis. En la tabla 2.6 se muestra un resumen de algunos procesos de oxidación avanzada utilizados en la remoción de naftaleno, fenantreno y otros HAP.

Tabla 2.6. Algunos POA utilizados en la degradación de HAP en agua.

Tratamiento	HAP y tipo de agua	Condiciones de operación	Conclusiones	Referencia
Ozonación	benzo(a)pireno, criseno y fluoreno en agua sintética	BaP=2-5 nM; Crs=2-5 nM; Flu=0.6-10 µM; O ₃ =0.7-9 mg dm ⁻³ ; QO ₃ =12.5 L h ⁻¹ ; pH=2-12; T=20 °C; Reactor de vidrio axial de 1 dm ³ ; semibatch	Ozonólisis directa fue el principal mecanismo de degradación a pH bajo	(1)
Fotólisis	Naftaleno en agua sintética	Luz solar; t=24 h(3 periodos de 8 h); Vaso de 200 mL; batch	Intermediarios: 1-naftol, cumarina y 2-hidroxiquinona	(2)
Fotólisis	Pireno, naftaleno y fenantreno en agua sintética y natural	Na=44 µmol L ⁻¹ ; Fen=1 µmol L ⁻¹ ; Pir=0.15 µmol L ⁻¹ ; t=1.2 h; T=25 °C; Simulador solar con lámpara Xe	El pireno fue removido más rápido que el naftaleno y el fenantreno	(3)
TiO ₂ /UV	Fenantreno en agua sintética	Superficie cubierta Fen=56-73 µmol g ⁻¹ ; Lampara UV (320-400 nm, 100 W, 30 W m ⁻²); Catalizadores (TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃) pH=2-10; T=20 °C; t=0-120 min; recipiente pyrex de vidrio 70 mL	Oxidación y mineralización del Fen con TiO ₂ ; Subproductos formados por cetolisis e hidroxilación	(4)

TiO ₂ /UV	Naftaleno en agua sintética	Naf=0-40 μmol L ⁻¹ ; lámpara UV (λ _{max} =365 nm, 125 W, 0-3.5x10 ⁶ fotones s ⁻¹); pH=3-11; T=10-40 °C; t=0-350 min	Incremento lineal en la tasa de degradación a un flux de 10 ¹⁶ fotones s ⁻¹	(5)
Foto-fenton	Solución de creosota (85 % HAP, 10 % fenoles, 5 % compuestos heterocíclicos)/agua sintética contaminada con pentaclorofenol	Naf=16.7 mg L ⁻¹ ; BaP=0.019 mg L ⁻¹ ; Lámpara negra (14 W, λ=300-400 nm, 1.4x10 ⁻² fotones min ⁻¹ ; H ₂ O ₂ =10 mM; Fe ₂₊ =1 mM;); pH=2.75; T=25 °C; t=180 min; recipiente cilíndrico de borosilicato 400 mL	HAP de 2 y 3 anillos fueron degradados efectivamente; sin embargo, los HAP de 4 y 5 anillos fueron degradados en menor grado	(6)
Sonólisis	Naftaleno, fenantreno y pireno un agua sintética	Na=3000 μg L ⁻¹ ; Fen=100 μg L ⁻¹ ; Pir=10 μg L ⁻¹ ; P=67, 100, 133, 167 W ; Frecuencia=582, 862, 1142 KHz; pH=6.5; T=25 °C; t=0-120 min; reactor de vidrio 2 L; batch	Remoción de fen y pir > 90 % en 100 min; energía requerida para la degradación de los HAP: Na<Fen<Pir	(7)

Fuentes: (1) Miller y Olejnik, 2004; (2) McConkey *et al.*, 2002; (3) Jacobs *et al.*, 2008; (4) Wen *et al.*, 2002; (5) Lair *et al.*, 2008; (6) Engwall *et al.*, 1999; (7) Manariotis *et al.*, 2011.

2.2.1 Electrooxidación

En los últimos años, se ha mostrado un gran interés en el desarrollo de métodos efectivos para la remoción de contaminantes en medios acuosos basados en técnicas electroquímicas directas e indirectas.

El método electroquímico directo más usual es la oxidación anódica o electrooxidación (Comninellis y Nerini, 1995; Feng *et al.*, 1995; Johnson *et al.*, 1999; Gandini *et al.*, 2000; Rodrigo *et al.*, 2001), donde los compuestos orgánicos son degradados esencialmente por radicales hidroxilo que son adsorbidos en la superficie del ánodo, los cuales son generados por la oxidación del agua:



La eficiencia de los procesos electroquímicos depende de muchos factores; sin embargo, se puede considerar como los más importantes a la actividad del electrodo y su tiempo de vida y, por consiguiente, el material del electrodo. Además de la actividad catalítica, la elección del material del electrodo también debe considerar la resistencia mecánica, la estabilidad física y química bajo condiciones drásticas de operación (altas densidades de corriente y potencial), su costo, el diseño del reactor, el régimen de transporte de masas y la distribución de la corriente.

Tradicionalmente se han usado ánodos de Pt (Kotz *et al.*, 1991; Comninellis y Pulgarin, 1993; Comninellis y Nerini, 1995), aunque estos son menos eficientes que los electrodos recubiertos con óxidos, como el PbO₂ (Feng *et al.*, 1995), SnO₂ (Johnson *et al.*, 1999), IrO₂ (Comninellis y Nerini, 1995; Rodgers y Bunce, 2001) o más recientemente el ánodo de diamante dopado con boro (DDB) (Gandini *et al.*, 2000; Rodrigo *et al.*, 2001).

2.2.2 Ventajas y desventajas de la electrooxidación

Las principales ventajas del proceso de electrooxidación son la fácil y flexible operación, cortos tiempos de retención, no se necesita almacenar y disponer reactivos de tratamiento, pero la ventaja más importante es su capacidad de inducir una oxidación profunda que puede resultar en una completa mineralización de los contaminantes.

Otras ventajas descritas por Rajeshwar *et al.* (1994) son las siguientes:

- 1) Robustez. La reacción puede ser finalizada rápidamente cortando el suministro de energía, y también puede reestablecerse rápidamente después de un problema de operación.
- 2) Versatilidad. Este proceso puede tratar una amplia gama de contaminantes.
- 3) Frecuentemente los procesos electroquímicos requieren bajas temperaturas y presiones, en comparación de sus contrapartes no electroquímicas como la incineración y la oxidación supercrítica.
- 4) Las variables eléctricas usadas en los procesos electroquímicos (I, V) son particularmente adecuadas para la adquisición de datos y los sistemas se pueden controlar y automatizar.

El principal inconveniente de este proceso son los altos costos de operación debido al consumo de energía. Para aplicar esta tecnología, el efluente debe ser conductor, pero desafortunadamente no todas las descargas residuales tendrán suficiente conductividad por lo que será necesario agregar un electrolito. Además, puede ocurrir el ensuciamiento de los electrodos por la depositación de material en la superficie, reduciendo la eficiencia del proceso.

2.2.3 Materiales de los ánodos

De acuerdo con el modelo de los mecanismos de oxidación propuesto por Comninellis (1994), el tipo de ánodos está dividido en dos clases:

Clase I o ánodos activos. Tienen bajo sobre-potencial de evolución del oxígeno y por lo tanto, son buenos electrocatalíticamente en la reacción de evolución del oxígeno:

- Carbono y grafito
- Pt
- IrO₂
- RuO₂

Clase II o ánodos no activos. Tienen un alto sobre-potencial de evolución del oxígeno y por ello, no se desarrolla eficientemente la reacción de evolución del oxígeno:

- Ánodos dimensionalmente estables (ADE): Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂, Ti/PbO₂, Ti/RuO₂, Pb/PbO₂, etc.
- Diamante dopado con boro (DDB)

2.2.3.1 Ánodos dimensionalmente estables (ADE)

Este tipo de ánodos también son conocidos por sus siglas en inglés DSA (dimensionally stable anode), y fueron introducidos por Beer en 1966. Están constituidos por un soporte de metal inerte recubierto por óxidos de metal como el RuO₂ y IrO₂. Además, el óxido de metal también puede contener un modulador, el cual tiene la función de mejorar la estabilidad mecánica y la actividad catalítica del electrodo. Los moduladores pueden ser óxidos de metal como el SnO₂, TiO₂, Ta₂O₅ y PbO₂. La preparación de este tipo de electrodos es usualmente por descomposición térmica de las sales precursoras, las cuales son depositadas en el material de soporte inerte (el titanio es el material más usado comúnmente para este propósito, debido a su relativo bajo costo). Se ha demostrado que estos materiales presentan excelente actividad catalítica, resistencia a la corrosión, una alta área electroquímicamente activa, bajo costo de mantenimiento y bajo consumo de energía (Trasatti, 2000).

2.2.3.2 Preparación de los ánodos dimensionalmente estables

Se han utilizado diferentes técnicas para la preparación de los ánodos dimensionalmente estables, los cuales consisten en una capa delgada de un recubrimiento activo (1-10 μm) sobre un sustrato inerte, usualmente titanio.

2.2.3.2.1 Preparación de los ánodos Ti/IrO₂ y Ti/RuO₂

Los ánodos Ti/IrO₂ y Ti/RuO₂ son preparados por la técnica de descomposición térmica, la cual consiste en los siguientes pasos (Comninellis, 1994):

- 1) Disolución del componente del recubrimiento en isopropanol (RuCl₃ para el Ti/RuO₂ y H₂IrCl₆ para el Ti/IrO₂).

- 2) Aplicación del recubrimiento con una brocha sobre el sustrato de titanio pre-tratado y secado a 80 ° C
- 3) Descomposición térmica a una alta temperatura ($\approx 550^\circ \text{C}$) y enfriamiento.
- 4) Repetir los pasos anteriores hasta obtener la cantidad de recubrimiento deseado ($\approx 35 \text{ g cm}^{-2}$)
- 5) Finalmente, un post-calentamiento a 550°C durante 1 hora.

2.2.3.2.1 Preparación del ánodo Ti/SnO₂

El recubrimiento de SnO₂ dopado con Sb₂O₅ (Ti/SnO₂) es preparado sobre un sustrato de titanio usando la técnica de spray pirolisis. En esta técnica, una solución alcohólica que contiene a los componentes del recubrimiento (SnCl₄ y SbCl₃) es rociada en un sustrato de titanio caliente (550°C) por un tiempo de 30 minutos (Comninellis, 1994).

2.2.4 Oxidación directa e indirecta

En la electrólisis directa, los contaminantes son oxidados después de su adsorción en la superficie del ánodo (R_{ads}) por acción de los electrones, los cuales son llamados un “reactivo limpio”:



La electrooxidación directa es teóricamente posible a bajos potenciales, antes de la evolución del oxígeno; pero usualmente la velocidad de la reacción es lenta, porque depende de la actividad catalítica del ánodo. Se han observado altas velocidades electroquímicas usando metales nobles como el Pt y Pd, y ánodos de óxidos de metal como el IrO₂, Ti/RuO₂ y Ti/IrO₂ (Foti *et al.*, 1997).

Por otro lado, el principal problema de la electrooxidación a un potencial fijo antes de la evolución del oxígeno es la disminución de la actividad catalítica, debido a la formación de una capa polimérica en la superficie del ánodo.

En la oxidación indirecta, los contaminantes no intercambian electrones directamente con la superficie del ánodo; pero los intercambian a través de la mediación de algunas especies electroactivas generadas en el sistema, las cuales actúan como intermediarios transportando los electrones entre el electrodo y los compuestos orgánicos.

2.2.4.1 Mecanismo de oxidación electroquímica de contaminantes

La electrooxidación de contaminantes orgánicos se puede llevar a cabo en forma directa e indirecta, como se esquematiza en la figura 2.1.

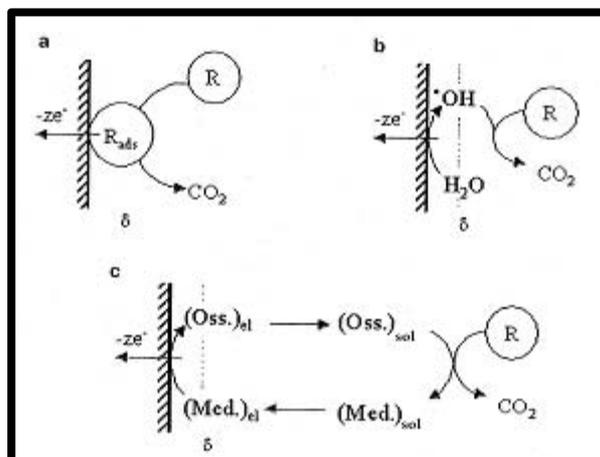


Figura 2.1 Esquema del proceso electroquímico para la remoción de compuestos orgánicos (R): (a) electrólisis directa; (b) vía radicales hidroxilo producidos en la electrólisis del agua; y (c) vía mediadores inorgánicos (Comninellis y Chen, 2010).

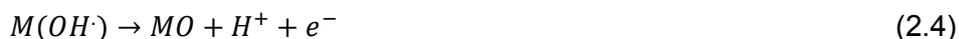
Se ha visto que el material de los electrodos juega un papel importante en la evolución del proceso (Martínez-Huitle *et al.*, 2004; Martínez-Huitle y Ferro, 2006) y consecuentemente en los productos de la oxidación. De acuerdo con el mecanismo que se presenta en el proceso de oxidación, los materiales de los electrodos han sido clasificados en dos grupos: electrodos activos y no activos (Martínez-Huitle *et al.*, 2004; Martínez-Huitle y Ferro, 2006).

El modelo propuesto por Comninellis (1994) asume que la reacción inicial (2.3) en ambos tipos de electrodos (genéricamente denotado como M) corresponde a la oxidación de las moléculas de agua conduciendo a la formación del radical hidroxilo fisisorbido $M(OH\cdot)$:



Tanto la reactividad química y electroquímica del complejo $M(OH\cdot)$ depende de la naturaleza del electrodo. La superficie de un electrodo activo interactúa fuertemente con el radical $(OH\cdot)$ (Martínez-Huitle y Ferro, 2006; Martínez-Huitle *et al.*, 2004; Quiroz *et al.*, 2006); posteriormente, formando el complejo (MO) comúnmente llamado superóxido (ecuación 2.4). Esto puede ocurrir cuando es posible alcanzar estados más

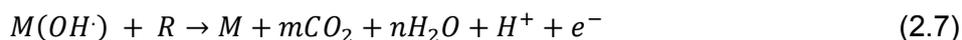
altos de oxidación para el óxido de metal del ánodo, por encima del potencial estándar para la evolución del oxígeno ($E^0 = 12.5 V$ vs ESH).



La pareja redox MO/M actúa como un mediador en la oxidación de compuestos orgánicos (ecuación 2.5), el cual compite con la reacción en paralelo de la evolución del oxígeno por la descomposición química del complejo superóxido (ecuación 2.6).



En contraste, la superficie de un ánodo no activo interactúa débilmente con el radical ($OH\cdot$) el cual permite la reacción directa de los compuestos orgánicos con el complejo $M(OH\cdot)$ y obtener los productos de una reacción total de oxidación como el CO_2 y H_2O (ecuación 2.7).



Donde R es el compuesto orgánico con m átomos de carbono y 2n átomos de hidrógeno (sin heteroátomos), el cual necesita $(2m + n)$ átomos de oxígeno para ser totalmente mineralizado a CO_2 y H_2O . Esta reacción también compite con la reacción paralela del complejo $M(OH\cdot)$ como en la oxidación directa a O_2 (ecuación 2.8) o el consumo indirecto a través de la dimerización a peróxido de hidrógeno (ecuación 2.9).

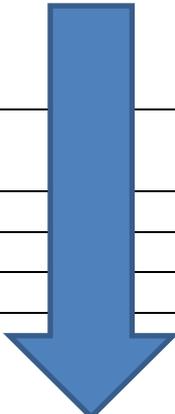
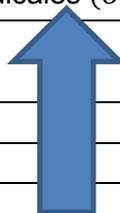


Un electrodo no activo no participa en la reacción anódica directa de los compuestos orgánicos y no provee un sitio activo catalítico para su adsorción desde el medio acuoso (Martínez-Huitile y Ferro, 2006; Quiroz *et al.*, 2006). Éste solo actúa como un sustrato inerte y una trampa para la remoción de electrones.

El modelo presupone que la actividad electroquímica (relacionado con el sobre-potencial para la evolución del O_2) y la reactividad química (relacionada con la velocidad de oxidación de los compuestos orgánicos) de los $M(OH\cdot)$ fisisorbidos están fuertemente ligadas con la fuerza de la interacción $M - OH\cdot$. Como una regla general, los ánodos con bajo sobre-potencial para la evolución de oxígeno, como los de carbón, grafito, IrO_2 , RuO_2 , o platino, tienen un comportamiento activo y solo permiten la oxidación parcial de los compuestos orgánicos (Martínez-Huitile y Ferro, 2006),

mientras que los ánodos con alto sobre-potencial para la evolución de oxígeno, como los ánodos Ti/SnO₂-Sb , Ti/SnO₂,Ti/IrO₂, Pb/PbO₂, sus análogos dopados y los DDB presentan un comportamiento no activo, y son capaces de oxidar los contaminantes orgánicos a CO₂, por lo que son ideales para el tratamiento de aguas residuales (Martínez-Huitle y Ferro, 2006). En la tabla 2.7, se muestra la relación entre el potencial de oxidación, el sobre-potencial de la evolución del oxígeno y poder de oxidación de ánodos de diferentes materiales.

Tabla 2.7 Poder de oxidación de los ánodos de diferentes materiales en medio ácido.

Electrodo	Potencial de oxidación (V)	Sobre-potencial de la evolución del O ₂ (V)	Entalpia de adsorción de M-OH	Poder de oxidación del ánodo
RuO₂-TiO₂ (DSA-Cl₂)	1.4-1.7	0.18	Adsorción química de los radicales (OH·)	
IrO₂-Ta₂O₅ (DSA-O₂)	1.5-1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7-1.9	0.3		
Ti/PbO₂	1.8-2.0	0.5		
Ti/SnO₂-Sb₂O₅	1.9-2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2-2.6	1.3	Adsorción física de los radicales (OH·)	

Fuente: Comninellis y Chen, 2010.

2.2.5 Parámetros electroquímicos

Los parámetros más usuales para estimar el progreso, la eficiencia y los costos de los procesos electroquímicos son la eficiencia de la corriente instantánea (ECI), la eficiencia general de la corriente (EGC), el rendimiento de la energía (RE) y el consumo de energía (CE).

Durante el tratamiento electroquímico de las aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos siempre ocurre una reacción paralela de la evolución del oxígeno, provocando una disminución de la eficiencia de la corriente en la oxidación.

Las definiciones de ECI, RE y CE, así como las ecuaciones para su determinación se presentan en Comninellis y Pulgarin, 1991. El concepto de EGC fue propuesto por Martínez-Huitle *et al.* (2004). Las ECI y EGC de la electrooxidación es determinada mediante mediciones de la demanda química de oxígeno (DQO) en

tiempos regulares (Δt) bajo condiciones galvanostáticas (corriente constante), usando las siguientes ecuaciones:

$$ECI = \frac{F Vol (DQO_t - DQO_{t+\Delta t})}{8I \Delta t} \quad (2.10)$$

$$EGC = \frac{F Vol (DQO_0 - DQO_t)}{8It} \quad (2.11)$$

ECI y EGC son adimensionales y se pueden presentar en decimales o en %.

El RE (kWh m^{-3}) y el CE (kWh kg^{-1} DQO removido) para el tratamiento de contaminantes orgánicos pueden ser calculados por las ecuaciones:

$$RE = \left(\frac{IVt}{3600 Vol} \right) \left(\frac{DQO_0}{(DQO_t - DQO_{t+\Delta t})} \right) \quad (2.12)$$

$$CE = \frac{IVt}{3600 Vol (DQO_t - DQO_{t+\Delta t})} \quad (2.13)$$

Donde:

DQO_t : Demanda química de oxígeno a un tiempo t (g L^{-1});

$DQO_{t+\Delta t}$: Demanda química de oxígeno a un tiempo $t + \Delta t$ (g L^{-1});

DQO_0 : Demanda química de oxígeno a un tiempo $t = 0$ (g L^{-1});

I : Intensidad de la corriente (A);

V : Diferencia de potencial (V);

F : Constante de Faraday ($96\,500 \text{ C mol}^{-1}$);

Vol : Volumen de electrolito (L);

t : Tiempo de electrólisis (s);

8 es el peso equivalente del oxígeno (g mol^{-1});

2.2.6. Reactores electroquímicos

2.2.6.1 Tipos de reactores

Con el objetivo de predecir el comportamiento de un reactor electroquímico, es útil adoptar un diseño simple. Dicho diseño conlleva una clasificación de los reactores que está normalmente relacionada con el número de fases presentes, así como con el modo de operación, las condiciones de flujo dentro del reactor y las condiciones de operación.

Los reactores electroquímicos son heterogéneos en el sentido de que la reacción siempre ocurre en la interfase electrodo/electrolito. En la figura 2.2 se muestra el diagrama conceptual de un reactor electroquímico que está constituido por un ánodo, un cátodo, una fuente de poder y el electrolito. El modo de operación puede ser discontinuo, continuo o semi-continuo. Con respecto a las condiciones de flujo dentro

de un reactor, se pueden considerar los casos límite de un reactor intermitente (RI), reactor flujo pistón (RFP) o reactor continuo de tanque agitado (RCTA).

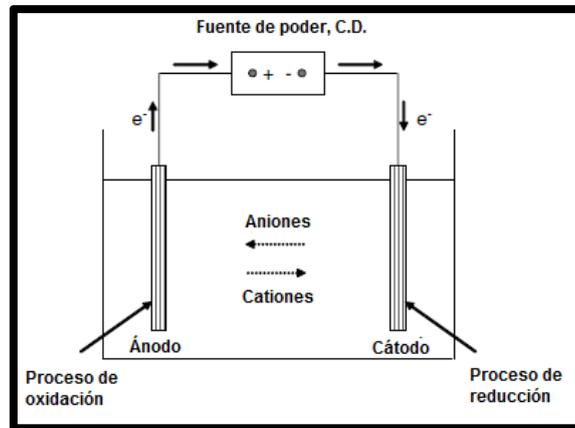
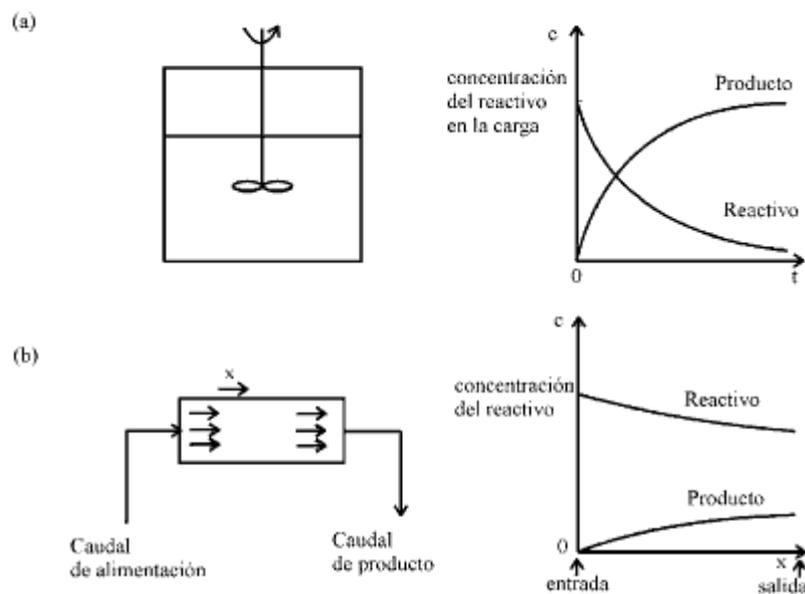


Figura 2.2 Diagrama conceptual de un reactor electroquímico (Anglada *et. al.*, 2009).

En la práctica, los reactores pueden presentar diferentes combinaciones o modificaciones de los principales tipos de reactores simples. Normalmente es posible considerar la operación de estos reactores aplicando aproximaciones a uno de los tipos de reactores mostrados en la figura 2.3.



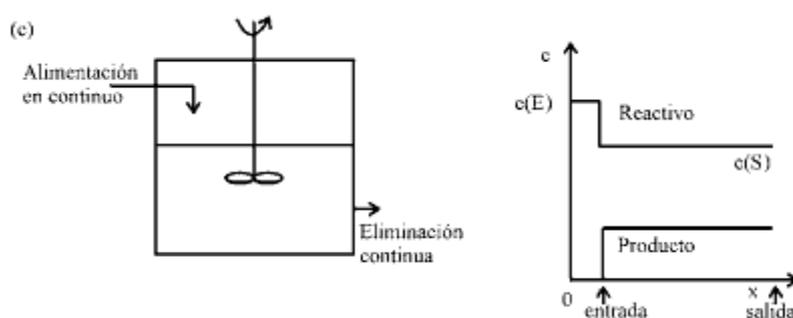


Figura 2.3 Tipos ideales de reactores químicos junto con sus perfiles de concentraciones resultantes con el tiempo t , o distancia x . (a) reactor intermitente, (b) reactor flujo pistón, (c) reactor continuo de tanque agitado (Walsh, 1990).

2.2.6.2 Reactor electroquímico tipo intermitente

El reactor tipo intermitente se carga con reactivos y el electrolito, se agita continuamente durante un periodo de tiempo en el cual tiene lugar la reacción y luego el electrolito se descarga del reactor.

Durante la operación del reactor, la concentración de reactivos y productos cambiará progresivamente con el tiempo de una manera determinada por la cinética de la reacción, la geometría del electrodo, las condiciones de flujo y el volumen del electrolito. El tiempo de residencia media del electrolito en un reactor discontinuo es igual al tiempo de reacción (Walsh, 1990).

Este tipo de reactor se utiliza ampliamente debido a su simplicidad y la posibilidad de estudiar velocidades de reacción en un amplio rango de concentraciones de reactivo (y por lo tanto de producto).

Se supone que el electrolito está bien mezclado en cualquier momento de tal forma que no se desarrollan gradientes de concentración dentro del seno del electrolito que tiene un volumen constante, V_R (Walsh, 1990). La concentración del reactivo disminuirá desde una concentración inicial $C(0)$ a un valor $C(t)$ en un instante t . Por simplicidad, se puede suponer que la velocidad de reacción global sigue una cinética de primero orden con respecto al reactivo. La velocidad de cambio de la concentración de reactivo con el tiempo se puede describir por:

$$-\frac{dC(t)}{dt} = K C(t) \quad (2.14)$$

donde K es una constante de velocidad de primer orden aparente. Se puede escribir un balance de materia en el reactor igualando la velocidad de disminución de la concentración de reactivo a la velocidad de transferencia electrónica:

$$E - S \pm r = A \quad (2.15)$$

pero en un reactor intermitente $E = 0$ y $S = 0$, por lo tanto:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{I(t)}{nFV_R} \quad (2.16)$$

donde $I(t)$ es la corriente instantánea en el tiempo t . Si la reacción está bajo control completo por transporte de materia;

$$I(t) = I_L = nFAk_m C(t) \quad (2.17)$$

donde k_m es el coeficiente de transporte de materia y A el área del electrodo.

Sustituyendo $I(t)$ en la ecuación 2.16:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_m AC(t)}{V_R} \quad (2.18)$$

Una comparación entre las ecuaciones (2.14) y (2.18) muestra que la constante de velocidad está dada por:

$$K = \frac{k_m A}{V_R} \quad (2.19)$$

La velocidad de reacción dependerá del coeficiente de transporte de materia y el área electródica para un volumen fijo de electrolito. Integrando la ecuación (2.18) entre los límites, $t = 0$, $C = C(0)$ y a $t=t$, $C = C(t)$ se obtiene:

$$C(t) = C(0)e^{-\frac{k_m A t}{V_R}} \quad (2.20)$$

La ecuación 2.20 se puede reescribir en términos del área electródica por unidad de volumen de reactor (área superficial):

$$A_S = \frac{A}{V_R} \quad (2.21)$$

sustituyendo

$$C(t) = C(0)e^{-k_m A_S t} \quad (2.22)$$

Con el objetivo de analizar los datos experimentales, a menudo es útil reorganizar la ecuación 2.22 en:

$$\ln \frac{C(t)}{C(0)} = -k_m A_S t \quad (2.23)$$

Una representación del logaritmo neperiano de la concentración normalizada frente al tiempo t (figura 2.4) daría una recta con pendiente $-k_m A_S$ que pasa a través del origen.

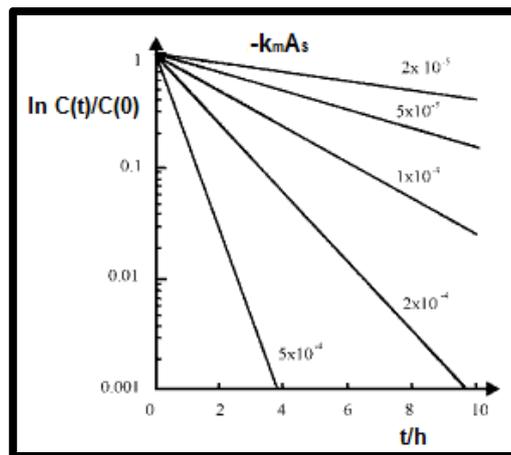


Figura 2.4 Representación semilogarítmica de la caída de concentración normalizada en un reactor discontinuo (Walsh, 1990).

La figura 2.4 muestra que el factor $k_m A_S$ controla el tiempo de reacción, el cual, es una función de la velocidad de agitación.

El grado de conversión (X) en un reactor discontinuo se obtiene por las ecuaciones:

$$X = \frac{C(0)-C(t)}{C(0)} = 1 - \frac{C(t)}{C(0)} \quad (2.24)$$

El cual también puede ser expresado de la forma:

$$X = 1 - e^{-k_m A_S t} \quad (2.25)$$

2.2.7 Degradación de compuestos orgánicos por electrooxidación

La tabla 2.8 presenta la aplicación de diferentes ánodos dimensionalmente estables para la degradación de algunos contaminantes orgánicos principalmente, con sus respectivas condiciones de operación, metabolitos y eficiencia de remoción.

Tabla 2.8 Degradación de compuestos orgánicos con ADE.

Ánodo	Contaminante	Densidad de corriente	Eficiencia de remoción	Condiciones de operación	Metabolitos	Referencia
Ti/IrO ₂	Fenol	< 50 mA cm ⁻²	71 %	pH>9, T=50 ° C, []=50 mmol dm ⁻³	—	(1)
Ti/IrO ₂	1,4-benzoquinona	50 mA cm ⁻²	60 %	pH=2, T=70 ° C, []=2 g L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄	Hidroquinona, ácido fumárico, mesoxálico, oxálico, maleico	(2)
Ti/IrO ₂	Fenoles clorados	0.06-5 mA cm ⁻²	60-90 % DQO	—	—	(3)
Ti/PbO ₂	Fenol	50 mA cm ⁻²	71 %	pH>9, T=50 ° C, []=50 mmol dm ⁻³	—	(4)
Ti/PbO ₂	Benzoquinona	10 mA cm ⁻²	98 % (después de 24 h)	—	Hidroquinona, ácido acético, fumárico, maleico, etc.	(5)
Ti/PbO ₂	Fenol	300 A m ⁻²	40 % COT	pH=12, []=1000 mg L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄	—	(6)
Ti/PbO ₂	Lixiviados de relleno sanitario	50-150 A m ⁻²	90 % DQO, 10 % NH ₄ -N	DBO ₅ = 80 mg L ⁻¹ , DQO = 1200 mg L ⁻¹ , NTK=420 mg L ⁻¹	Ácido húmico y fúlvico, compuestos halogenados	(7)
Ti/PbO ₂	2-clorofenol	80-160 A m ⁻²	80-95 %	DQO= 100 mg L ⁻¹ , T=25 ° C	—	(8)
Ti/SnO ₂	Fenol	50 mA cm ⁻²	90 %	pH>9, T=50 ° C, []=50 mmol dm ⁻³	Ácido oxálico, fumárico, maleico	(9)
Ti/SnO ₂	Lixiviados de relleno sanitario	50-150 mA cm ⁻²	90 % DQO	DBO ₅ = 80 mg L ⁻¹ , DQO = 1200 mg L ⁻¹ , NTK = 420 mg L ⁻¹	Ácido húmico y fúlvico, compuestos halogenados	(10)

Ti/SnO₂	Ácido benzoico	30 mA cm ⁻²	90 %	0.5 M H ₂ SO ₄ , pH= 12, V=150 mL	—	(11)
Ti/SnO₂	Naftaleno, fenantreno, otros HAP	15 mA cm ⁻²	79.3 % naftaleno 4.5 % fenantreno	[naf] ₀ =23.5 mg L ⁻¹ , [fen] ₀ = 24.5 mg L ⁻¹ , t = 90 min, Q _r =3.6 L min ⁻¹	—	(12)
Ti/Pt	Industria petroquími- ca (naftaleno, fenantreno, acenaftile- no, acenafteno, fluoreno, etc.)	11 mA cm ⁻²	79.84 % naftaleno; 78.53 % fenantreno	t= 1 h V=450 mL	—	(13)
Ti/Pt	Ácido benzoico	30 mA cm ⁻²	30 %	0.5 M H ₂ SO ₄ , pH= 12, V=150 mL	—	(14)
Ti/Pt	Industria de la curtiduría	2-6 A dm ⁻²	50 %	—	Amonio y otros compuestos	(15)

Fuentes: (1,4, 9) Comninellis, 1992; (2) Seigneur *et al.*, 1992; (3) Rodgers, 1999; (5) Houk *et al.*, 1998; (6) Bockris, 1972; (7, 10) Cossu *et al.*, 1998; (8) Polcare *et al.*, 1999; (11, 14) Stucki *et al.*, 1991; (12) Tran *et al.*, 2009; (13) Souza *et al.*, 2011; (15) Szpyrkowicz *et al.*, 1995.

2.3 Biorreactores con membranas

El biorreactor con membranas (BRM) se define como un sistema que integra un proceso de biodegradación de materia orgánica usando un consorcio de microorganismos y filtración mediante membranas (Cicek *et al.*, 1998a), en la cual los microorganismos (sólidos en suspensión) son separados del agua tratada. La totalidad de la biomasa está confinada dentro del sistema, proporcionando un control perfecto del tiempo de permanencia de los microorganismos en el reactor (tiempo de retención de sólidos) y la desinfección del efluente (AWWA, 1998). La separación de la biomasa en el BRM no debe confundirse con el uso de membranas en el tratamiento terciario después de un proceso biológico y clarificación.

Existen dos configuraciones fundamentales para esta tecnología, biorreactor con membrana externa (figura 2.5) y biorreactor con membrana sumergida (figura 2.6). En el primer caso, la membrana se encuentra independiente del biorreactor, donde la

biomasa es separada del efluente del tanque de aireación y recirculada al sistema. El proceso con membrana sumergida difiere de éste porque no tiene un ciclo de recirculación, y la filtración se lleva a cabo dentro del biorreactor.

En los BRM se han utilizado membranas de microfiltración y ultrafiltración de varias configuraciones y tipos (Visvanathan *et al.*, 2000). Las tres configuraciones más usadas son plana, tubular y fibra hueca; de materiales poliméricos como polietersulfona, polisulfona, polietileno y polifluoruro de vinilideno.

Membranas con una gran cantidad de poros distribuidos uniformemente mejoran el rendimiento de la filtración (Fane *et al.*, 1989). Es preferible que la membrana sea hidrófila (Fane *et al.*, 1989) y esté cargada negativamente, o neutra con el fin de limitar la adsorción de la biomasa (Shimizu *et al.*, 1989).

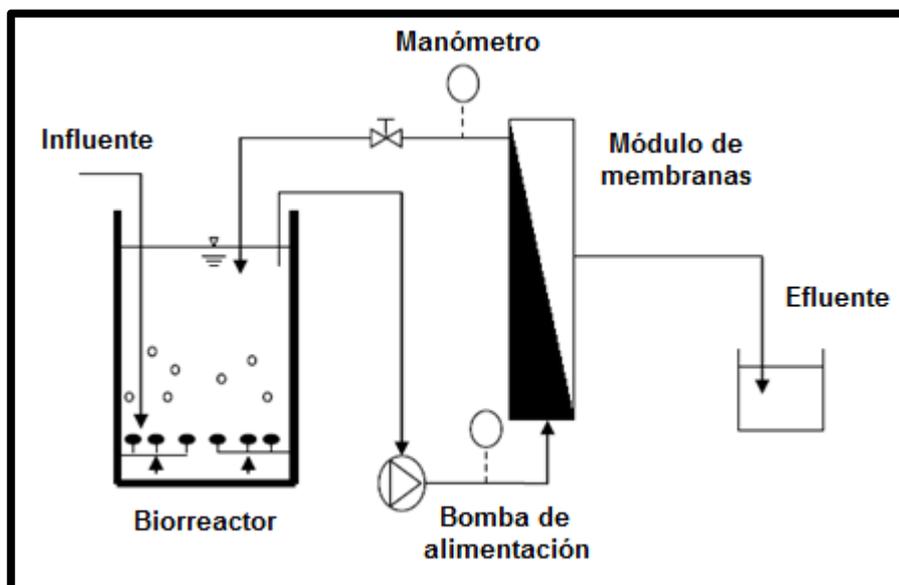


Figura 2.5 Biorreactor con membrana externa (Stephenson *et al.*, 2000).

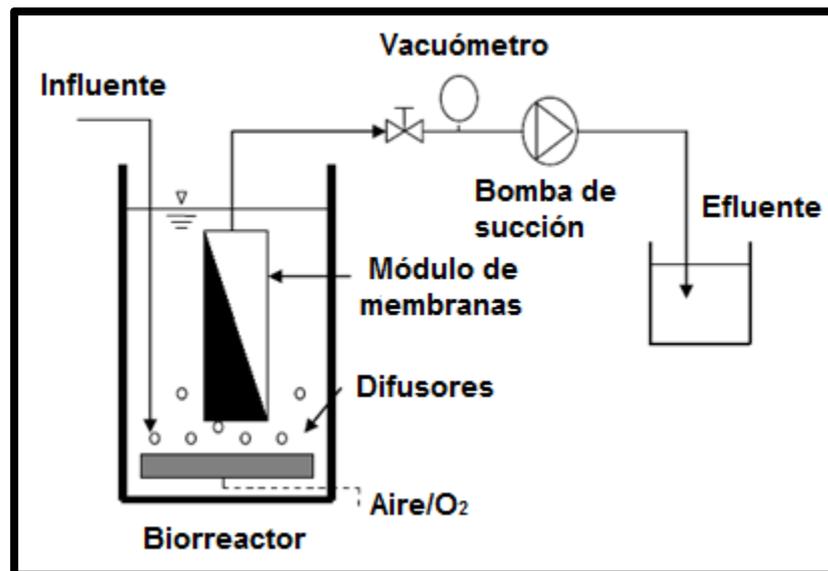


Figura 2.6 Biorreactor con membrana sumergida (Stephenson *et al.*, 2000).

2.3.1 Biorreactor con membrana externa

Esta configuración de BRM involucra la recirculación del licor mezclado a través del módulo de membranas, en el cual se utilizan principalmente membranas tubulares que están fuera del reactor (Cornel y Krause, 2006; Cicek, 2003).

La fuerza impulsora para la filtración es la presión creada por la alta velocidad de flujo a través de la superficie de la membrana (Cicek, 1998; Urbain *et al.*, 1998). El control del ensuciamiento de la membrana se realiza mediante una alta velocidad del permeado a través de los módulos de filtración y una limpieza química.

2.3.2 Biorreactor con membrana sumergida

La fuerza impulsora a través de la membrana se alcanza presurizando el biorreactor o creando una presión negativa (succión) en el lado permeado de la membrana (Buisson *et al.*, 1998; Rosenberger *et al.*, 2002). La limpieza de la membrana usualmente se realiza a través de retrolavados con agua permeada y aire, u ocasionalmente mediante retrolavados con soluciones químicas. Generalmente se coloca un difusor de aire justo debajo del módulo de la membrana para suministrar el aire necesario para homogenizar el contenido del tanque, para el proceso biológico y para disminuir el ensuciamiento de la membrana (Boubabila, 1998; Rosenberger *et al.*, 2002).

Los BRM con membrana sumergida son operados con altas concentraciones de biomasa, en un rango de 8 a 15 g SSVLM L⁻¹. Esta alta concentración de biomasa

permite operar los reactores con cargas orgánicas másicas (relación Alimento/Microorganismos o A/M) bajas y esto favorece a la reducción en la producción de lodos (Stephenson *et al.*, 2000). Las condiciones de operación de los BRM, las bajas relaciones A/M y/o los altos tiempos de retención de los sólidos (TRS), permite la formación de complejas mezclas microbianas (Ben Aim y Semmens, 2002). Estas condiciones favorecen a los microorganismos con un buen potencial para la degradación de sustratos complejos y a los microorganismos con muy pequeñas velocidades específicas de crecimiento (Rosenberger *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2005).

2.3.3 Ventajas y desventajas del biorreactor con membranas

El acoplamiento de una membrana a un biorreactor ha despertado mucho interés tanto académicamente como comercialmente por las ventajas inherentes (menores requerimientos de espacio y la facilidad de automatización) que el proceso ofrece sobre los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales.

Una de las mayores ventajas del BRM está en la calidad del agua; el permeado de la membrana está libre de sólidos y material macro-coloidal. Valores típicos de sólidos suspendidos, DBO_5 y turbiedad en el agua producto son menores 5 y 1 mg L^{-1} respectivamente, y 0.2 UNT (WEF, 2006). Es posible alcanzar una completa retención de toda la materia suspendida, incluyendo bacterias y virus; por ello, el efluente de los BRM puede tener una calidad deseable para descargar en cuerpos de agua susceptibles a la contaminación (Stephenson *et al.*, 2000).

El tiempo de retención de sólidos y el tiempo de residencia hidráulica (TRH) son completamente independientes, eliminando algunas de las limitaciones del proceso de lodos activados. Por lo tanto, los BRM pueden ser operados a muy bajos TRH y grandes TRS, así como se evita el arrastre de biomasa flotada en los sedimentadores que ocurre comúnmente en los sistemas de lodos activados. La efectividad de la membrana anula los problemas con respecto al crecimiento de organismos filamentosos, permitiendo un control óptimo del reactor en términos del tiempo de residencia de los microorganismos (Stephenson *et al.*, 2000).

Las ventajas descritas anteriormente son descompensadas por varias desventajas que hasta la fecha han limitado la aplicación general de los MBR. La más significativa es el costo que se puede asociar con las unidades de membrana. Otra desventaja del tipo operacional es el inevitable ensuciamiento de las membranas (colmatación), el cual limita el flux de operación e implica la necesidad de limpieza de las membranas. Por otra parte, las altas concentraciones de biomasa pueden incurrir

en aumento de la viscosidad, problemas de aireación y ensuciamiento de las membranas (Rosenberger, 2001; Cornel *et al.*, 2003).

2.3.4 Procesos de membrana

Una membrana puede definirse como una película delgado (fino) que separa dos fases, permitiendo el paso selectivo y/o de forma controlada de una o más especies a través de ella (Hernández *et al.*, 2002). En la figura 2.7 se ilustra el proceso de separación con membranas.

Se clasifican según la fuerza de impulsión que utilizan. Esta fuerza de impulsión puede ser una presión hidráulica, una diferencia de concentración entre las soluciones en contacto con la membrana, una diferencia de potencial eléctrico o una diferencia de presión parcial (Alvarez, 1999).

Como en todas las separaciones, y no siendo la excepción en la operación de membranas, se genera un permeado que contiene el material que ha pasado a través de la membrana (agua producida) y un segundo producto llamado rechazo o retenido, que concentra los componentes de las especies (solutos y partículas) que no la atraviesan (Stephenson *et al.*, 2000).

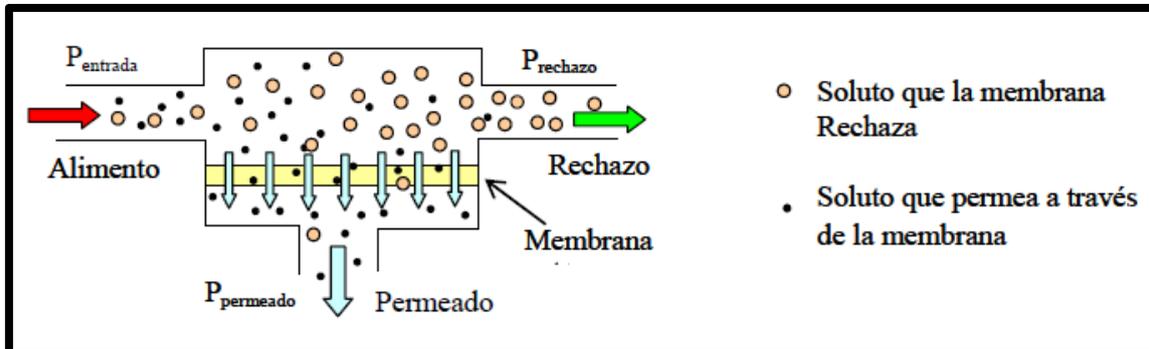


Figura 2.7 Proceso de separación con membranas.

2.3.5 Parámetros de operación

2.3.5.1 Presión transmembrana

La fuerza impulsora necesaria para que tengan lugar los procesos de separación por membranas es la presión transmembrana (PTM); que se define como la presión necesaria para hacer pasar el agua a través de la membrana, para el caso de una membrana sumergida se trata de una presión negativa o de succión, a diferencia de las membranas externas que trabajan con presiones positivas, y se puede expresar por la ecuación 2.26:

$$PTM = \frac{P_E + P_P}{2} \quad (2.26)$$

Donde:

P_E = Presión a la entrada del módulo de membrana

P_P = Presión a la salida por el lado del permeado

2.3.5.2 Flux

El caudal de permeado dividido por la superficie activa de la membrana se denomina flux o densidad de flujo de permeado y se puede expresar en $L\ m^{-2}\ h^{-1}$. El flux se relaciona directamente con la PTM; si se opera a flux constante, la PTM aumentará gradualmente debido al ensuciamiento de la membrana. La densidad de flujo de permeado puede ser descrita mediante la ecuación 2.27:

$$J = \frac{Q}{A_{membrana}} \quad (2.27)$$

Donde:

J = Densidad de flujo de permeado o flux ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$)

Q = Caudal del permeado ($L\ h^{-1}$)

$A_{membrana}$ = Área superficial de la membrana (m^2)

2.3.5.3 Permeabilidad (K)

La permeabilidad ($L\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$) es obtenida dividiendo el flux por la PTM aplicada y puede ser calculada con la ecuación 2.28:

$$K = \frac{J}{PTM} \quad (2.28)$$

2.3.5.4 Flux crítico

Se refiere al flux al cual ocurre la depositación coloidal en la membrana (Howell, 1995). Por debajo de este valor crítico, el flux es directamente proporcional a la presión transmembrana y es mantenida una operación en estado estacionario. Hay diferentes métodos para determinar el flux crítico; por ejemplo, el más utilizado es el método escalonado o por pasos (Defrance y Jaffrin, 1999).

2.3.5.5 Conversión o grado de recuperación (θ)

Se define como el porcentaje de flujo de alimentación que se procesa y se obtiene como permeado. Puede ser expresado por la ecuación 2.29:

$$\theta = \frac{Q_p}{Q} \times 100 \quad (2.29)$$

Donde:

θ = Conversión o grado de recuperación (%)

Q_p = Caudal del permeado (m^3)

Q = Caudal del influente (m^3)

En la tabla 2.9 se muestran los parámetros de operación típicos en los biorreactores con membrana.

Tabla 2.9 Parámetros de operación en los biorreactores con membrana.

Parámetro	Unidades	Intervalo
Condiciones de operación		
Carga orgánica volumétrica	kg DQO $m^{-3} d^{-1}$	1.2-3.2
SSLM	mg L^{-1}	5,000-20,000
SSVLM	mg L^{-1}	4,000-16,000
A/M	g DQO g^{-1} SSVLM d^{-1}	0.1-0.4
TRS	Día	5-20
TRH	Hora	4-6
Flux	$L m^{-2} d^{-1}$	600-1100
Presión de succión	kPa	4-35
OD	mg L^{-1}	0.5-1.0
Parámetros de desempeño		
DBO efluente	mg L^{-1}	< 5
DQO efluente	mg L^{-1}	< 30
N-NH₄ efluente	mg L^{-1}	< 1
NT efluente	mg L^{-1}	< 10
Turbiedad efluente	UNT	< 1

Fuente: Stephenson *et al.*, 2000

2.3.6 Modos de operación de las membranas de filtración en los biorreactores con membrana

Aunque el tiempo de los ciclos varía de fabricante a fabricante, en general, la membrana de filtración de un BRM opera en ciclos de permeación-relajación o permeación- retropulsación (WEF, 2006). Algunos fabricantes recomiendan que el sistema de membranas debe someterse a una limpieza periódica de mantenimiento y eventualmente a una limpieza química de recuperación.

2.3.6.1 Permeación

El control de flujo del permeado está típicamente basado en la velocidad de flujo de entrada de la planta, el nivel de agua en el biorreactor y/o en el nivel del tanque de homogeneización (si es necesario en la planta). Frecuentemente el flujo máximo de permeado está limitado por la PTM de modo que la membrana no esté expuesta a una excesiva PTM que pueda causar un incremento en el ensuciamiento.

2.3.6.2 Relajación

Se dice que un sistema de membranas se encuentra en relajación cuando la filtración está suspendida (no hay flujo de permeado) mientras continúa la aireación. Comúnmente, un sistema de membranas es relajado por 30 segundos a 1 minuto cada 10 a 15 minutos o más, dependiendo del fabricante. Por la aireación de la membrana sin permeación, algunos de los sólidos que se han acumulado en la superficie son desalojados; el resultado es una reducción de la PTM cuando empieza el siguiente ciclo de permeación. En algún momento el procedimiento de relajación de la membrana no será suficiente para recuperar el flujo de diseño por lo que será necesario llevar a cabo una limpieza química de recuperación (WEF, 2006).

2.3.6.3 Retropulsación/retrolavado

Se refiere al flujo inverso de permeado a través de la membrana para desprender las partículas atrapadas en los poros y sus cavidades. Las membranas de fibra hueca pueden ser retropulsadas mientras que las membranas planas no lo pueden debido a su estructura. En los sistemas de fibra hueca, las fibras tienden a ensancharse durante la retropulsación, por ello, sus cavidades se alargan permitiendo la separación de las partículas (WEF, 2006). Según Judd (2006) largos tiempos de retropulsación poco frecuentes (por ejemplo, 600 s de permeado y 45 s de

retropulsación) son más eficientes que retropulsaciones con mayor frecuencia y tiempos cortos (por ejemplo, 200 s de permeado y 15 s de retropulsación).

2.3.6.4 Ensuciamiento y limpieza de la membrana

El ensuciamiento es la reducción de la permeabilidad de la membrana (el flux dividido por la presión). Típicamente, la PTM se debe incrementar para mantener un flux constante. Por lo tanto, el ensuciamiento de las membranas reduce la eficiencia del sistema por el incremento de la PTM, que a su vez incrementa los costos de mantenimiento y operación.

El ensuciamiento puede ser físico o biológico (Judd, 2004). Este es causado por la depositación de biosólidos, coloides, incrustaciones o macromoléculas en la superficie de la membrana. De acuerdo con Chang *et al.* (2002), el ensuciamiento reversible es definido como el ensuciamiento de la superficie de las membranas que puede ser removido por lavado físico, mientras que el ensuciamiento irreversible se refiere al ensuciamiento interno de las membranas, el cual solo puede ser eliminado por limpieza química.

Independientemente del control del ensuciamiento en las etapas de relajación y retropulsación, la membrana requiere de una limpieza periódica de mantenimiento y una limpieza química de recuperación. En la limpieza de mantenimiento (diariamente o semanalmente), la retropulsación es con soluciones químicas como NaOCl (500 ppm) o ácido cítrico al 5 % a un pH de 2.5-3, seguido de una limpieza con agua.

En la limpieza de recuperación (1-2 veces al año), la membrana tiene que ser removida del biorreactor, y es introducida a soluciones químicas de alta concentración, como ácido cítrico o NaOCl a 1000 ppm a 35 ° C (Li *et al.*, 2008).

2.3.7 Biorreactor con membranas para el tratamiento de aguas residuales industriales

Los BRM ofrecen una alternativa atractiva para el reuso de aguas residuales industriales; son una perfecta solución de pre-tratamiento cuando se considera que el tratamiento adicional es por nanofiltración u ósmosis inversa. De acuerdo con ATV-DVWK (2002), en más de 14 industrias en el oeste de Europa son operados BRM.

En la tabla 2.10 se presentan los parámetros y condiciones de operación de BRM para el tratamiento de aguas residuales de diferentes industrias.

Tabla 2.10 BRM para el tratamiento de aguas residuales de diferentes tipos de industria.

Tipo de agua residual	TRH(h)	Carga orgánica (kg a,b kg ⁻¹ h,v d ⁻¹)	SSLM ^v (kg m ⁻³)	DBO ^a , DQO ^b (mg L ⁻¹)		Referencia
				Influyente	Efluyente	
Cervecería	102	0.42 ^b	38	54400 ^a	<2 ^a	Kempen <i>et al.</i> , 1997
Procesamiento de petróleo	144-240	1.36-2.72 ^b	1.8 ^v	5105 ^a	<20 ^a	Zaloum <i>et al.</i> , 1994
Procesamiento de petróleo	69.6	0.13 ^{b,v}	28.9 ^v	1147 ^a 11133 ^b	15 ^a 1043 ^b	Sutton <i>et al.</i> , 1994
Procesamiento de petróleo	88	0.18 ^b	2	1333 ^b	40.8 ^b	Seo <i>et al.</i> , 1997
Papel	36	—	14.2	4000 ^a 12000 ^b	520 ^a 3840 ^b	Dufresne <i>et al.</i> , 1998
Química	14	0.45 ^b	20	52000 ^b	6000 ^b	Kempen <i>et al.</i> , 1997
Farmacéutica	163	0.125 ^b	20	17000 ^b	3000 ^b	Kempen <i>et al.</i> , 1997
Curtiduría	—	0.231 ^b	16.2	7644 ^b	190 ^b	Krauth y Staab, 1994
Textil	—	—	—	6000 ^b	625 ^b	Krauth y Staab, 1994

DBO^a, DQO^b, Suspendidos^h, Volatil^v

2.4 Proceso de oxidación parcial acoplado con un proceso biológico

Los tratamientos biológicos de aguas contaminadas son más económicos en comparación a los procesos fisicoquímicos para la remoción de contaminantes orgánicos degradables presentes en las aguas residuales (Marco *et al.*, 1997). En este contexto, la situación es completamente diferente cuando el agua residual contiene contaminantes orgánicos tóxicos y recalcitrantes (resistentes al tratamiento biológico). Una posibilidad interesante es utilizar un proceso acoplado: oxidación parcial - tratamiento biológico. El objetivo es disminuir la toxicidad e incrementar la biodegradabilidad del agua residual antes del tratamiento biológico (Esplugas *et al.*, 2004). En la figura 2.8, se muestra un esquema general de un sistema acoplado electroquímico-biológico para el tratamiento de aguas residuales industriales.

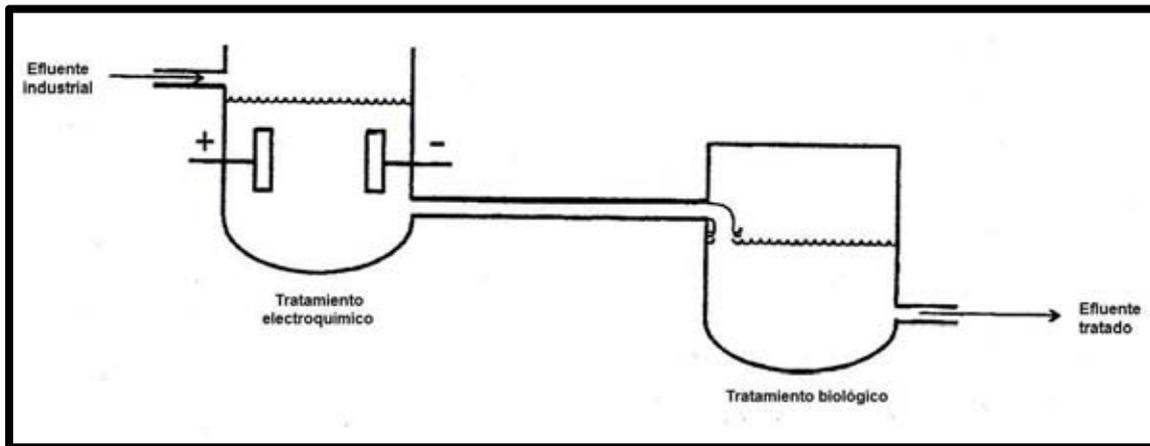


Figura 2.8 Sistema electroquímico-biológico para el tratamiento de un efluente industrial (Seignez *et al.*, 1992).

Liu *et al.* (2010) realizaron un estudio del tratamiento de un agua residual contaminada con 1000 mg L^{-1} de acetamiprid (plaguicida), un contenido de carbono orgánico total (COT) de 500 mg L^{-1} y una relación DBO_5/COT de 0.0057 mediante un sistema de electrooxidación acoplado a un biofiltro. El reactor de electrooxidación estaba constituido por un ánodo DDB y un cátodo de titanio; el biofiltro estaba empacado con un material de polipropileno. A un TRH de 7 h se obtuvieron eficiencias de remoción de COT del 85 %. Los productos intermedios del proceso de electrooxidación (principalmente pequeñas moléculas de ácidos carboxílicos) sirvieron como nutrientes para los microorganismos en el proceso biológico. La sinergia del proceso de electrooxidación y biológico mejoró la remoción de acetamiprid y COT a un bajo consumo de energía.

Otro caso similar es el estudio realizado por Ramesh *et al.* (2011) en el cual se usó electrooxidación y degradación biológica aerobia para tratar un efluente de la industria automotriz contaminada con fenol, antraceno, naftaleno, benzo(a)pireno y una DQO de 3280 mg L^{-1} . El proceso electroquímico se llevó a cabo durante 150 minutos, a una densidad de corriente de 5 A dm^{-2} y electrodos de trabajo de Ti/RuO_2 (ánodo) y acero inoxidable (cátodo), y el proceso biológico se desarrolló en un biorreactor batch inoculado con dos cultivos puros de *Bacillus sp.* y *Alcaligenes sp.* durante 5 días. Las remociones de la DQO en el reactor de electrooxidación y el biorreactor fueron del 86 %, obteniéndose mejores resultados con el inóculo de *Bacillus sp.* y alcanzando la completa mineralización de los compuestos orgánicos.

Un sistema biorreactor con membranas y electrooxidación como post-tratamiento fue evaluado para el tratamiento de lixiviados de un relleno sanitario en Jebel Chaker, Túnez (Aloui *et al.*, 2009). Las concentraciones de DQO y N-NH_4 del lixiviado eran del orden de 8000 mg L^{-1} y 1000 mg L^{-1} respectivamente. El BRM fue operado a una PTM

de 3 bar y un flux de $92 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. El reactor electroquímico estaba constituido por un ánodo de Ti/Pt y un cátodo de acero inoxidable; la operación del proceso fue durante 60 minutos a un pH de 9 y una densidad de corriente de 4 A dm^{-2} . El efluente del reactor de electrooxidación alcanzó una DQO y N-NH_4 de 1000 mg L^{-1} y 27 mg L^{-1} respectivamente, con lo cual se pudieron cumplir con los estándares de descarga de ese país.

Qu *et al.* (2012) evaluaron la eficiencia de un biorreactor aerobio termofílico con membranas sumergidas (BATMS) seguido por un reactor de electrooxidación (EO) constituido por un ánodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ para tratar un efluente de la industria del papel. Aplicando dos cargas orgánicas en el BATMS, de 2.76 ± 0.13 y de $3.98 \pm 0.23 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ y un tiempo de residencia hidráulica de $1.1 \pm 0.1 \text{ d}$, se obtuvieron eficiencias de remoción de la DQO de 88.6 ± 1.9 y $92.3 \pm 0.7 \%$ respectivamente. Después de acoplar el reactor EO el cual se operó con un tiempo de residencia hidráulica de 6 h, la remoción del sistema integral fue de 96.2 ± 1.2 y $98.2 \pm 0.3 \%$ respectivamente.

La figura 2.9, muestra los diagramas de flujo de diferentes sistemas acoplados a un proceso de electrooxidación para el tratamiento de aguas residuales industriales.

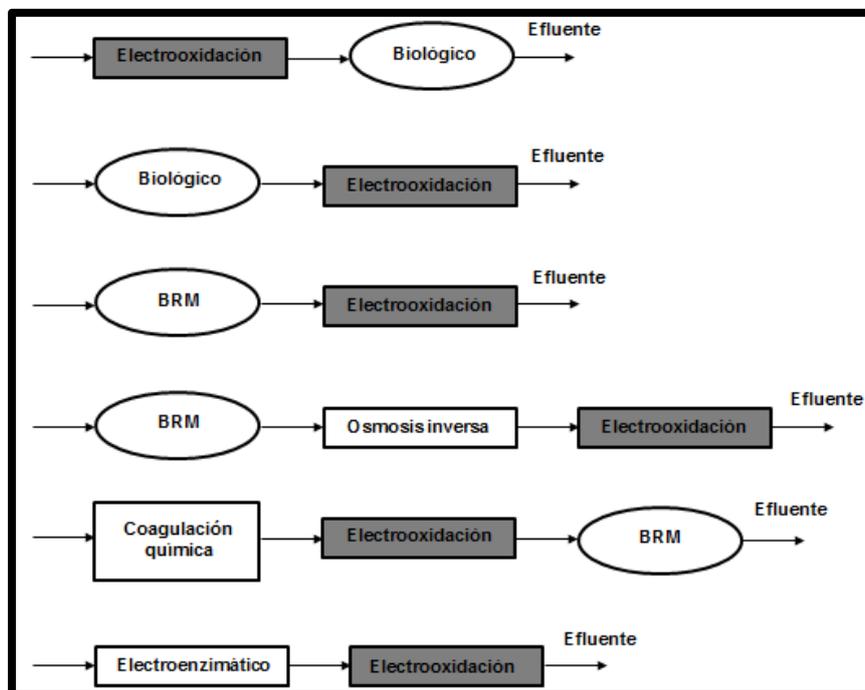


Figura 2.9 Sistemas acoplados a electrooxidación para el tratamiento de aguas residuales industriales (Anglada *et al.*, 2009).

2.5 Biodegradabilidad de las aguas residuales

La biodegradabilidad es una característica determinante en el comportamiento ambiental de las sustancias químicas y una propiedad deseable de los productos que se liberan en grandes cantidades al medio natural, tales como detergentes, plaguicidas, materiales de embalaje, etc. Mediante el proceso conocido como biodegradación, los microorganismos transforman los compuestos orgánicos, la mayoría de las veces en productos menos tóxicos que los compuestos originales.

La biodegradación puede ser primaria y conducir a simples alteraciones estructurales del compuesto, o bien implicar su conversión a productos inorgánicos de bajo peso molecular y constituyentes celulares, en cuyo caso se denomina biodegradación última o mineralización (OECD, 1992).

La biodegradabilidad ha sido definida como la capacidad intrínseca de una sustancia a ser transformada en una estructura química más simple por vía microbiana (Ottenbrite y Albertsson, 1992).

Para la evaluación de la biodegradabilidad hay una serie de pruebas, las cuales buscan cuantificar el grado de persistencia de estructuras químicas en ambientes naturales o industriales. Algunas de estas pruebas han sido normalizadas para garantizar que los resultados sean confiables y válidos. Las pruebas más utilizadas o que están en proceso son los métodos de las Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE) y por sus siglas en inglés OECD. De acuerdo con la OECD (1992) la biodegradabilidad de una sustancia se determina utilizando tres niveles sucesivos de ensayo: las pruebas de biodegradabilidad inmediata, de biodegradabilidad intrínseca y de simulación.

Cuando se considera combinar un proceso de oxidación química y un proceso biológico para el tratamiento de contaminantes recalcitrantes, es necesario valorar la biodegradabilidad no solo del agua cruda, si no también durante el proceso de oxidación. En este sentido, el aumento de la biodegradabilidad se puede monitorear por los siguientes medios (Sarria et al., 2003):

- 1) Análisis de parámetros generales, como la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_x), demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico disuelto (COD).
- 2) Cálculo de la relación DBO_5/DQO o del estado de oxidación.
- 3) Ensayos largos de biodegradabilidad, como la prueba de Zahn-Wellens.
- 4) Velocidad de consumo de oxígeno por mediciones respirométricas (ensayo corto).

2.5.1 Método de prueba 209 de la OECD (biodegradabilidad inmediata)

Este método describe el procedimiento para determinar los efectos de inhibición de una sustancia sobre la biocenosis de un sistema de lodos activados mediante la medición de la velocidad específica de utilización de oxígeno (VEUO) de un sustrato sintético al cual se le ha añadido la sustancia de prueba a varias concentraciones.

El propósito de esta prueba es proveer un método rápido para evaluar los efectos de sustancias y/o aguas residuales sobre los microorganismos del sistema de lodos activados de una planta de tratamiento de aguas residuales. Los resultados de la prueba pueden servir como un indicador de la concentración aceptable no-inhibitoria de las sustancias de prueba para ser usadas en ensayos de biodegradabilidad.

Capítulo 3 METODOLOGÍA

En el presente capítulo se describen las instalaciones experimentales y las etapas que constituyen el trabajo de investigación.

3.1 Instalación experimental

3.1.1 Reactor de electrooxidación

Se utilizó un reactor rectangular elaborado de acrílico, con dimensiones de 10x13.3x20 cm y un volumen efectivo de 2.3 L. El reactor estaba constituido por un ánodo y un cátodo con una separación inter-electrodos de 1.3 cm. Dependiendo de la prueba, se encontraba sumergido un ánodo plano de Ti/IrO_2 o Ti/SnO_2 fabricados por SAIDE (Sistemas Automatizados e Industriales División Electroquímica, S. A. de C. V., México). El cátodo que se utilizó en cada una de las pruebas fue de acero inoxidable (316L) en configuración plana con dimensiones de 10x11 cm. Los ánodos planos tienen un área superficial de 110 cm^2 (10x11 cm).

El sistema estaba constituido por una fuente de poder de corriente directa modelo DLM 40-15 (40 V-15 A) de la marca Sorensen; como promotor de turbulencia o agitación se utilizó un ciclo de recirculación formado por una bomba peristáltica de la marca masterflex modelo I/P digital. En la figura 3.1 se muestra el esquema del sistema experimental de electrooxidación.

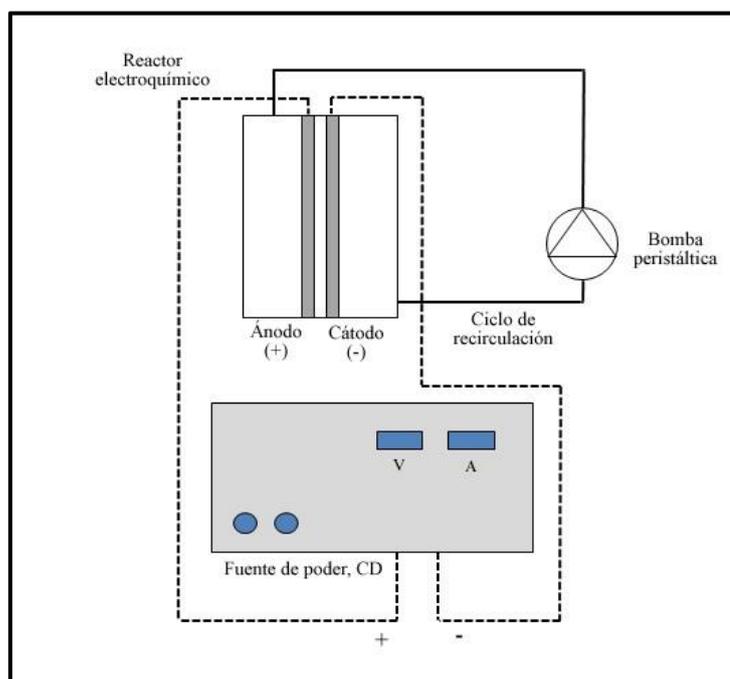


Figura 3.1 Reactor de electrooxidación escala laboratorio.

Las imágenes 3.1 y 3.2 muestran una vista frontal y superior del reactor electroquímico; en las imágenes 3.3 y 3.4 se observa el ciclo de recirculación en el reactor y la fuente de poder respectivamente.



Imagen 3.1 Vista frontal del reactor electroquímico.

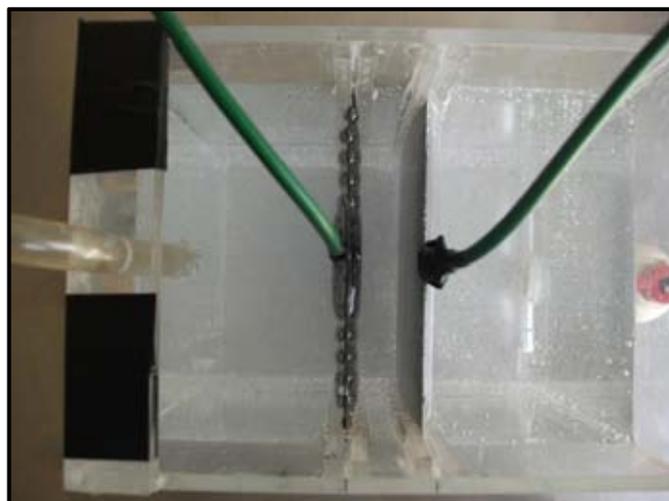


Imagen 3.2 Vista superior del reactor electroquímico.



Imagen 3.3 Sistema de electrooxidación a nivel laboratorio.



Imagen 3.4 Fuente de poder.

3.1.2 Biorreactor con membranas sumergidas

Reactor cilíndrico de acrílico con un volumen efectivo de 1.5 L, el cual contiene inmerso un módulo de membranas de ultrafiltración de fibra hueca de polisulfona (General Electric); en la tabla 3.1 se presentan las características de las membranas.

El ciclo de permeado-retrolavado de las membranas estaba semi-automatizado por un temporizador y está constituido por un vacuómetro para medir la presión transmembrana, de 2 válvulas soneloides y 2 bombas peristálticas.

El permeado es succionado por una bomba peristáltica generando una presión negativa en el lado del permeado del módulo de membranas. Para el retrolavado es

utilizado una porción del permeado, donde se cierra la válvula 1 (v1), y se enciende automáticamente la bomba de retrolavado y se abre la válvula 2 (V2) para permitir la transferencia del agua hacia las membranas. En la figura 3.2 se muestra el sistema experimental de biorreactor con membranas sumergidas.

Tabla 3.1 Características del módulo de membranas de ultrafiltración.

Característica	Valor
Tamaño de corte molecular (kDa)	100
Área superficial (m ²)	0.042
Presión máxima de alimentación (kPa)	517
PTM máxima (kPa)	344
Rango de temperatura (° C)	0-80
Rango de pH	2-13
Lumen (mm)	1
Largo nominal (cm)	30

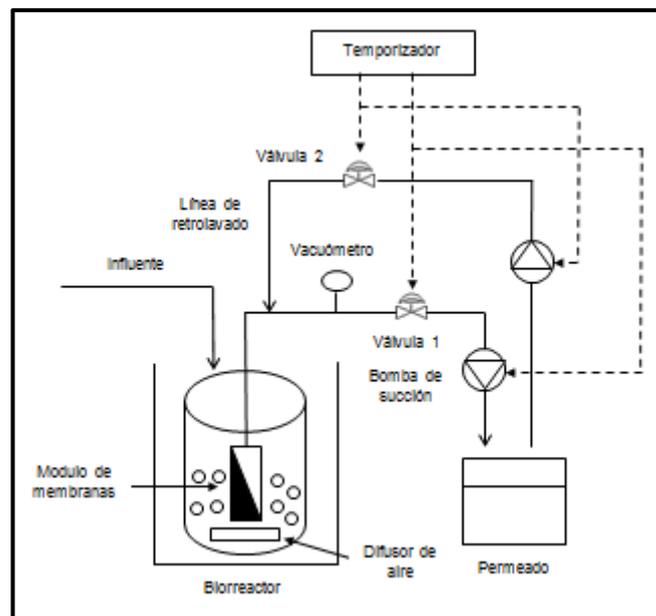


Figura 3.2 Instalación experimental del biorreactor con membranas sumergidas escala laboratorio.

En las imágenes 3.5 y 3.6 se puede observar el biorreactor escala laboratorio y el módulo de membranas de ultrafiltración que se utilizaron en la fase experimental.



Imagen 3.5 Biorreactor escala laboratorio.

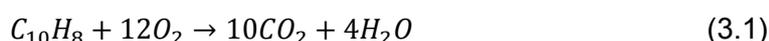


Imagen 3.6 Módulo de membranas de ultrafiltración.

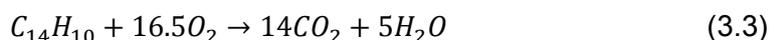
3.2 Agua residual sintética

A partir de la revisión bibliográfica referente a las concentraciones de naftaleno y fenantreno encontradas en aguas subterráneas y aguas residuales industriales y municipales, se determinó que el agua residual sintética estaría constituida por 5 mg L⁻¹ de naftaleno y 1 mg L⁻¹ de fenantreno. Debido a la baja solubilidad en agua de dichos compuestos, se utilizó como co-solvente metanol (CH₃OH), a una concentración de 560 mg L⁻¹, el cual también constituyó la fracción orgánica del agua residual de estudio.

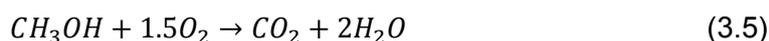
Con base a las concentraciones anteriormente señaladas de los constituyentes del agua residual sintética, se calculó que esta tendría una demanda teórica de oxígeno (DTeO) de 958 mg L⁻¹, aplicando las siguientes ecuaciones:



$$DTeO_{C_{10}H_8} = 2.97 \text{ mg DQO } mg^{-1} C_{10}H_8 \quad (3.2)$$



$$DTeO_{C_{14}H_{10}} = 2.96 \text{ mg DQO } mg^{-1} C_{14}H_{10} \quad (3.4)$$



$$DTeO_{CH_3OH} = 1.5 \text{ mg DQO } mg^{-1} CH_3OH \quad (3.6)$$

Un parámetro importante en los procesos electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales es la conductividad eléctrica (*k*) de esta; se ha observado que entre mayor sea el valor de *k*, hay una reducción en el consumo de energía; por ello, fue necesario agregar sulfato de sodio (Na₂SO₄) como electrolito soporte para aumentar la conductividad eléctrica del agua residual sintética, a una concentración de 2 g L⁻¹.

Un hecho que fue tomado en cuenta para el tratamiento biológico del efluente del reactor electroquímico, fue evitar la oxidación completa de la materia orgánica fácilmente asimilable (en este caso, el metanol), la cual será utilizada como principal fuente de carbono y energía por los microorganismos. Por ello, se realizaron pruebas de degradación del metanol con cada uno de los ánodos para determinar el grado de oxidación del metanol en las pruebas electroquímica. Para el mantenimiento del

metabolismo microbiano, también fue necesaria la adición de nutrientes (macro y micronutrientes) para asegurar el funcionamiento adecuado de las bacterias aerobias, basándose en la relación DQO: N: P de 100:5:1; la adición de los micronutrientes se basó en las relaciones reportadas en Eckenfelder y Musterman (1995). En las tablas 3.2, 3.3 y 3.4 se muestran la composición, la DTeO, los nutrientes del agua residual sintética y la preparación de las soluciones nutritivas.

Tabla 3.2 Composición del agua residual sintética que va a ser tratada en el proceso de electrooxidación.

Composición del agua residual sintética	Concentración (mg L ⁻¹)
Naftaleno	5
Fenantreno	1
Metanol	560
DTeO del naftaleno	15
DTeO del fenantreno	3
DTeO del metanol	840
DTeO total	858

Tabla 3.3 Nutrientes del agua residual sintética.

Sal utilizada	Elemento	Cantidad requerida/DBO (mg mg ⁻¹)
Macronutrientes		
Cloruro de amonio (NH ₄ Cl)	Nitrógeno	5:100
Fosfato monoácido de potasio (K ₂ HPO ₄)	Fósforo	1:100
Micronutrientes		
Fosfato diácido de potasio (KH ₂ PO ₄)	K	45x10 ⁻⁴
Cloruro férrico (FeCl ₃ ·6H ₂ O)	Fe	12x10 ⁻³
Molibdato de amonio ((NH ₄) ₆ Mo ₇ ·4H ₂ O)	Mo	43x10 ⁻⁵
Cloruro de calcio (CaCl ₂ ·2H ₂ O)	Ca	62x10 ⁻⁴
Sulfato de magnesio (MgSO ₄ ·7H ₂ O)	Mg	30x10 ⁻⁴
Sulfato de zinc (ZnSO ₄ ·7H ₂ O)	Zn	16x10 ⁻⁵
Sulfato manganoso (MnSO ₄ ·H ₂ O)	Mn	10x10 ⁻⁵
Cloruro de cobalto (CoCl ₂ ·6H ₂ O)	Co	13x10 ⁻⁵
Sulfato cúprico (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	Cu	15x10 ⁻⁵

Fosfato de sodio dibasico ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	Na	5×10^{-5}
Carbonato de calcio (CaCO_3)	CO_3	27×10^{-4}

Tabla 3.4 Preparación de las soluciones nutritivas.

Solución	Sales
Solución A (Sales alcalinas)	Molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
	Cloruro de amonio (NH_4Cl)
	Carbonato de calcio (CaCO_3)
	Fosfato de sodio dibásico ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
	Sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
	Cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Solución B (Sales ácidas)	Cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
Solución C (Sales ácidas)	Fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4)
	Sulfato cúprico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
	Sulfato manganoso ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
	Sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
	Fosfato monoácido de potasio (K_2HPO_4)
	Cloruro de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

3.3 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental del presente trabajo se dividió en dos etapas principales, las cuales se ilustran en las figuras 3.3 y 3.4.

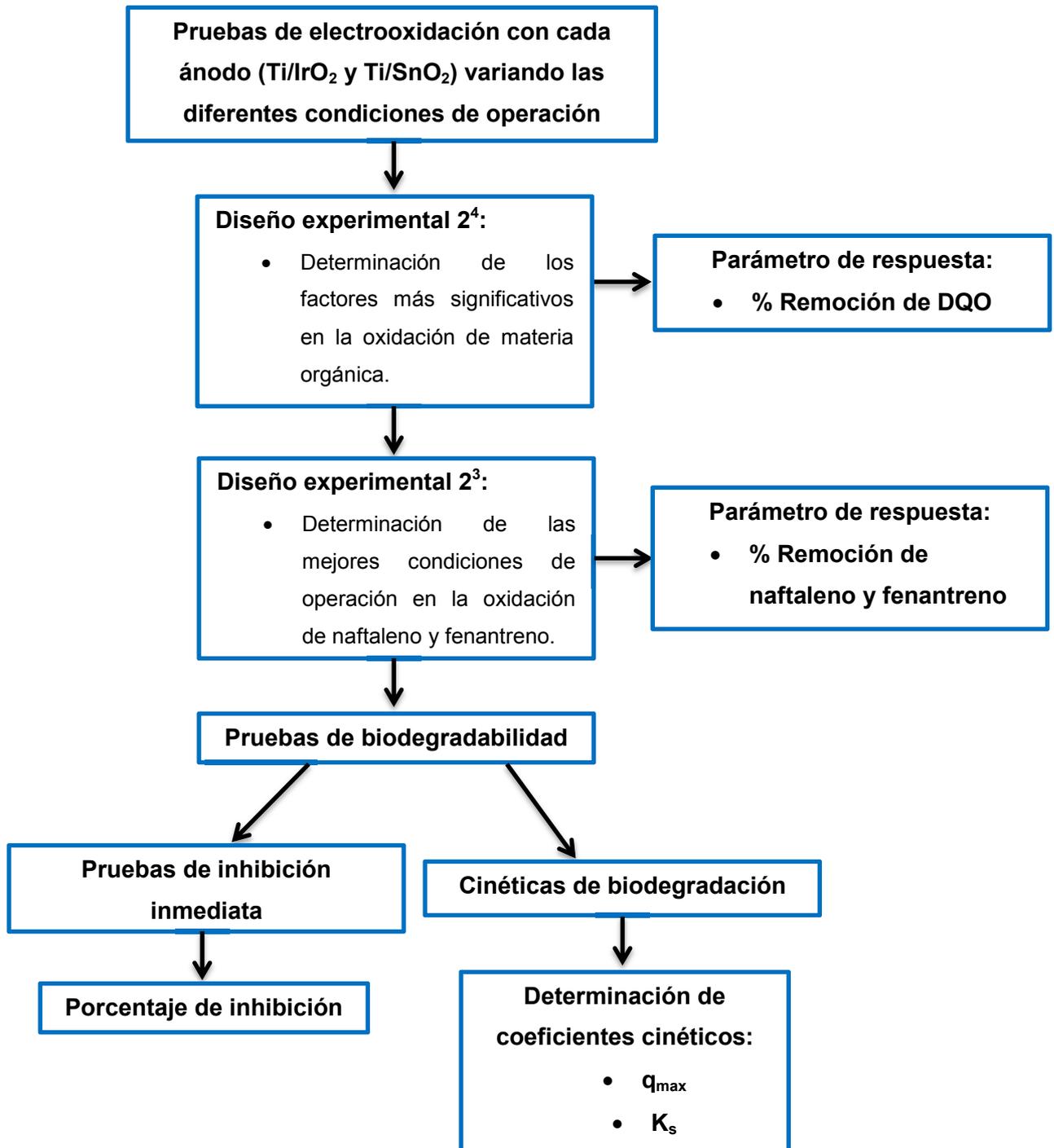


Figura 3.3 Etapa 1 del procedimiento experimental.

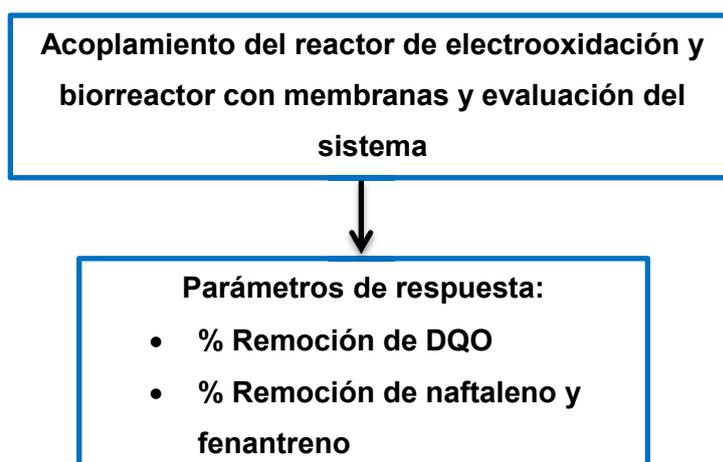


Figura 3.4 Etapa 2 del procedimiento experimental.

3.3.1 Evaluación de la electrooxidación del naftaleno y fenantreno

El reactor operó bajo régimen galvanostático y flujo intermitente, y se determinó el porcentaje de remoción de los compuestos en estudio por la técnica analítica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM); También, se evaluó la reducción de la materia orgánica en el proceso medida como demanda química de oxígeno (DQO) por el método de reflujo cerrado/método espectrofotométrico HACH. En la tabla 3.5 se muestran las características y condiciones de operación del equipo de cromatografía de gases-espectrometría de masas.

Tabla 3.5 Condiciones de operación del CG/EM.

Modelo	Varían CP-3800 con detector de masas Saturno 2200
Volumen de inyección (µL)	1
Temperatura del inyector (° C)	260
Flujo de inyección (mL min⁻¹)	1
Rampa de temperatura	90 ° C (2 min); 10 ° C min ⁻¹ hasta 140 °C. 20 ° C min ⁻¹ (1 min) hasta 250 °C. 20 ° C min ⁻¹ hasta 300 °C
Energía de ionización (eV)	70
Método	Ion selectivo o SIM

Los parámetros de operación que se variaron en las pruebas experimentales con los dos diferentes ánodos en estudio son los siguientes: densidad de corriente (J), tiempo de electrólisis (t), caudal de recirculación (Q_r) y potencial de hidrógeno (pH). Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente, dando seguimiento a este parámetro en el transcurso de cada experimento. En las tablas 3.6 y 3.7 se muestran las condiciones de operación a evaluar en el reactor de electrooxidación y los parámetros de respuesta. Los valores de las variables de operación fueron seleccionados con base a la búsqueda bibliográfica y las condiciones de operación mostradas en la tabla 2.8.

Considerando el objetivo de esta experimentación, para determinar las mejores condiciones de operación, se utilizó un diseño experimental factorial 2^k . Para el análisis se realizó un análisis de varianza (ANOVA) utilizando el software STATGRAPHICS Centurion XV.II; la ejecución de los experimentos se realizó en orden aleatorio.

Tabla 3.6 Condiciones de operación a evaluar en el reactor electroquímico.

Parámetro de operación	Valor
Densidad de corriente (mA cm^{-2})	10-50
pH	2-8
Tiempo de electrólisis (min)	20-60
Caudal de recirculación (L min^{-1})	2-4
$V_{\text{efectivo}}(\text{L})$	2.3

Tabla 3.7 Parámetros de respuesta en el reactor de electrooxidación.

Parámetro	Punto de muestro	Método analítico
DQO	I y E	Espectrofotométrico (HACH)
Naftaleno	I y E	CG/EM
Fenantreno	I y E	CG/EM
pH	I y E	Ion electrodo
Temperatura	I y E	Ion electrodo
Conductividad eléctrica	I y E	Ion electrodo

I: influente; E: efluente;

Con la finalidad de disminuir el ensuciamiento de los electrodos después de la electrólisis, entre cada experimento se lavó el reactor (incluyendo electrodos) con una solución de ácido nítrico (HNO_3) al 5 % (v v^{-1}) durante un tiempo de 30 minutos.

3.3.1.1 Análisis de biodegradabilidad de los efluentes pre-tratados por electrooxidación

Se sabe que en un proceso de oxidación de compuestos aromáticos policíclicos es posible la formación de productos intermediarios con baja biodegradabilidad y mayor toxicidad que la de los compuestos originales. Ya que el efluente de la oxidación se sometió a un tratamiento biológico, para evaluar la biodegradabilidad de los compuestos intermedios formados se realizaron pruebas de inhibición inmediata y cinéticas de biodegradación.

Las pruebas de inhibición inmediata se realizaron según lo indicado en el método de prueba 209 de la OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development, 2010) y en las cinéticas de biodegradación de la materia orgánica se utilizó el modelo de Monod, para calcular los coeficientes cinéticos q_{max} (velocidad específica de consumo de sustrato) y K_s (constante de saturación o de afinidad).

3.3.1.1.1 Ensayos de inhibición inmediata

El objetivo de estos ensayos fue determinar el porcentaje de inhibición de las aguas residuales en estudio sin tratar y pre-tratada por electrooxidación mediante pruebas respirométricas con biomasa no aclimatada proveniente del reactor biológico de lodos activados de la planta de tratamiento del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).

Las pruebas se llevaron a cabo en vasos de precipitado de 2 L (Imagen 3.7), los cuales tenían un volumen efectivo de 1.5 L. Además del agua en estudio se utilizó una solución con medio mineral, peptona, extracto de carne y urea, cuya composición se presenta en la tabla 3.8. Las proporciones de agua en estudio, solución con medio mineral, biomasa y agua desionizada utilizadas en las pruebas se presentan en la tabla 3.9.

Al inicio y al final de las pruebas con el agua en estudio con y sin pretratamiento, se realizaron dos ensayos de control para los cuales se utilizó solo la solución con el medio mineral, biomasa y agua desionizada, sin el agua residual en estudio (tabla 3.9).



Imagen 3.7 Reactores de contacto de las pruebas de inhibición.

Tabla 3.8 Composición de la solución con el medio mineral, peptona, extracto de carne y urea, utilizada en las pruebas de inhibición.

Compuesto	Concentración (g L ⁻¹)
Peptona	16
Extracto de carne	11
Urea	3
Cloruro de sodio (NaCl)	0.7
Cloruro de calcio (CaCl ₂ 2H ₂ O)	0.4
Sulfato de magnesio (MgSO ₄ ·7H ₂ O)	0.2
Fosfato monoácido de potasio (K ₂ HPO ₄)	2.8

Tabla 3.9 Proporciones del agua en estudio, solución con medio mineral, biomasa y agua desionizada en las pruebas de inhibición.

	Pruebas con el agua en estudio	Pruebas de control (1 y 2) sin el agua en estudio
Componente	Volumen (mL)	Volumen (mL)
Solución con el medio mineral	48	48
Agua residual en estudio	300	0
Agua desionizada	552	852
Biomasa	600	600
Volumen total	1500	1500

Las tasas de respiración de la biomasa alimentada con el agua residual de prueba, la sustancia control y la sustancia de referencia fue medida después de un tiempo de contacto de 30 minutos; las pruebas respirométricas se realizaron en un frasco de plástico de 1 L con tapón, en el cual estaba inmerso un electrodo de oxígeno disuelto de la marca Hach modelo SensION Dissolved Oxygen Probe, 3 m Cable, 5-pin conectado a un multiparámetros Hach SensION 156 (Imagen 3.8); todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente, asegurando que la concentración de oxígeno disuelto en los reactores de contacto fuera mayor a 6 mg L^{-1} y que la alimentación tuviera un pH entre 7 y 8. La determinación de la velocidad específica de utilización de oxígeno (VEUO) fue a partir de las ecuaciones 3.7 y 3.8.



Imagen 3.8 Equipo para la realización de las pruebas respirométricas.

$$VEUO = \frac{VUO}{SSVLM} \quad (3.7)$$

Donde:

$$VUO = \frac{d[OD]}{dt} \quad (3.8)$$

VEUO= velocidad específica de utilización de oxígeno ($\text{mg O}_2 \text{ mg}^{-1} \text{ SSV h}^{-1}$)

VUO= velocidad de utilización de oxígeno ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$)

[OD]= concentración de oxígeno disuelto (mg L^{-1})

De modo que, para el cálculo del porcentaje de inhibición de la sustancia de prueba se determinó con la ecuación 3.9:

$$\% I = 1 - \frac{2VEU_{sp}}{VEU_{c1} + VEU_{c2}} \quad (3.9)$$

Donde:

VEU_{sp} = velocidad específica de utilización de oxígeno de la sustancia de prueba
($\text{mg O}_2 \text{ mg}^{-1} \text{ SSV h}^{-1}$)

VEU_{c1} = velocidad específica de utilización de oxígeno del control 1
($\text{mg O}_2 \text{ mg}^{-1} \text{ SSV h}^{-1}$)

VEU_{c2} = velocidad específica de utilización de oxígeno del control 2
($\text{mg O}_2 \text{ mg}^{-1} \text{ SSV h}^{-1}$)

3.3.1.1.2 Cinéticas de biodegradación

Las cinéticas de biodegradación se realizaron con la finalidad de comparar las constantes cinéticas de consumo de sustrato determinadas con agua residual sin tratar por electrooxidación y posteriormente al tratamiento electroquímico y determinar si hubo un aumento en la biodegradabilidad del agua residual sintética. En las cinéticas se utilizó un inóculo aclimatado al agua residual sintética. Las pruebas se llevaron a cabo en biorreactores aerobios tipo batch con un volumen de 2 L y se determinaron las concentraciones de DQO y de SSV en el reactor durante 6 horas. Los resultados de las pruebas se usaron para el cálculo de las constantes cinéticas. Se aplicaron las ecuaciones del siguiente desarrollo del modelo de Monod para la determinación de los coeficientes cinéticos:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad (3.10)$$

Donde:

μ = Velocidad específica de crecimiento (d^{-1})

μ_{max} = Velocidad específica máxima de crecimiento (d^{-1})

S = concentración de sustrato (mg L^{-1})

K_s = constante de saturación o afinidad (mg L^{-1})

La constante de saturación se refiere a la afinidad de los microorganismos por el sustrato, entre más pequeña sea K_s el sustrato es más asimilable por los microorganismos.

El crecimiento de la biomasa con respecto al consumo de sustrato se describe por medio de la ecuación 3.11:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{max} \frac{S}{K_S+S} X \quad (3.11)$$

Donde:

X=Concentración de biomasa (mg L⁻¹)

En el campo de la ingeniería ambiental, es aceptado que el coeficiente de conversión de sustrato para sintetizar nuevas células sea constante, por lo tanto la relación del incremento de la biomasa con respecto a la disminución del sustrato se define como coeficiente de rendimiento Y:

$$Y = - \frac{dX/dt}{dS/dt} \quad (3.12)$$

Otra manera de representar el crecimiento de los microorganismos es con la ecuación 3.13:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - K_d X \quad (3.13)$$

Donde el primer término de la ecuación 3.13 se refiere al crecimiento de la biomasa y el segundo término al decaimiento microbiano.

Donde:

K_d= Coeficiente de decaimiento endógeno (d⁻¹)

Si se considera que el decaimiento endógeno es despreciable en la ecuación 3.13:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (3.14)$$

Igualando las ecuaciones 3.11 y 3.12, se obtiene la siguiente expresión para la velocidad de consumo de sustrato:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{max}}{Y} \frac{S}{K_S+S} X = q_{max} \frac{S}{K_S+S} X \quad (3.15)$$

O la siguiente ecuación:

$$q = q_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad (3.16)$$

Donde:

$$q = \frac{1}{X} \frac{dS}{dt} \quad (3.17)$$

Para determinar los parámetros cinéticos se utiliza un método gráfico por medio de la linealización de Lineweaver-Burk, donde se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q} = \frac{K_s}{q_{max}} \frac{1}{S} + \frac{1}{q_{max}} \quad (3.18)$$

Con la ecuación 3.18 se obtiene una recta con pendiente $K_s q_{max}^{-1}$ y ordenada al origen q_{max}^{-1} .

3.3.2 Arranque y operación del biorreactor con membranas sumergidas acoplado al reactor de electrooxidación.

3.3.2.1 Pruebas hidráulicas en el BRM

Se determinó el flux crítico y sub-crítico por el método escalonado o por pasos utilizando agua desionizada, agua residual sintética y licor mezclado a una concentración de 3,000 mg SSV L⁻¹. Este método consiste en aumentar el flux progresivamente cada 30 minutos y observar el cambio de la PTM con respecto al incremento del flux.

3.3.2.2 Acoplamiento del reactor de electrooxidación al BRM

Una vez determinadas las mejores condiciones de operación del proceso de electrooxidación, se procedió al acoplamiento con el biorreactor con membranas sumergidas. El BRM fue operado a flujo continuo alimentándolo con el agua residual pretratada en el reactor de electrooxidación. El objetivo de este acoplamiento con el BRM fue determinar la eficiencia de degradación de naftaleno, fenantreno y los subproductos de la oxidación por medio del proceso biológico; pudiendo determinar la viabilidad de utilizar como pretratamiento un proceso de oxidación electroquímica.

En las tablas 3.10 y 3.11 se presentan las condiciones de operación del biorreactor basadas en los parámetros típicos de operación de los BRM reportadas por Stephenson *et al.*, (2000) y los parámetros de respuesta para evaluar el sistema.

Tabla 3.10 Condiciones de operación a evaluar en el biorreactor con membranas sumergidas.

Parámetro	Valor
TRH(h)	6
TRS(d)	30
SSVLM (mg L ⁻¹)	5000
A/M (g DQO g ⁻¹ SSVLM d ⁻¹)	0.6
V _{trabajo} (L)	1.5
Q (L h ⁻¹)	0.25

Tabla 3.11 Parámetros de respuesta para la evaluación del sistema electrooxidación-biorreactor con membranas.

Parámetro	Punto de muestro	Frecuencia de análisis	Método analítico
DQO	I _{eo} , E _{eo} , I _{brm} y E _{brm}	2 veces por semana	Espectrofotométrico (HACH)
Naftaleno	I _{eo} , E _{eo} , I _{brm} y E _{brm}	2 veces por semana	CG/EM
	Bio _{brm}	Al final de la evaluación	
Fenantreno	I _{eo} , E _{eo} , I _{brm} y E _{brm}	2 veces por semana	CG/EM
	Bio _{brm}	Al final de la evaluación	
pH	I _{eo} , E _{eo} , I _{brm} y E _{brm}	Diario	Ion electrodo
Temperatura	I _{eo} , E _{eo} , I _{brm} y E _{brm}	Diario	Ion electrodo
OD	R _{brm}	Diario	Ion electrodo

SSTLM	R_{brm}	2 veces por semana	Gravimétrico
SSVLM	R_{brm}	2 veces por semana	Gravimétrico
N-NH₄⁺	I_{eo}, E_{eo}, I_{brm} y E_{brm}	2 veces por semana	Espectrofotométrico (HACH)
N-NO₃⁻	E_{eo} y E_{brm}	2 veces por semana	Espectrofotométrico (HACH)
N-NO₂⁻	E_{eo} y E_{brm}	2 veces por semana	Espectrofotométrico (HACH)

I_{eo} =influyente electrooxidación; E_{eo} =efluente electrooxidación; I_{brm} =influyente BRM; E_{brm} =efluente BRM; R_{brm} =reactor BRM; Bio_{brm} =biomasa BRM.

Para asegurar la operación continua del BRM, fue necesario diariamente un volumen de influente de 6 L; basándose en que el volumen efectivo del reactor de electrooxidación es de 2.3 L, fueron necesarios 3 ciclos de tratamiento electroquímico al día, lo cual se puede corroborar con las ecuaciones siguientes:

$$V_{inf/d} = (0.25 \text{ L h}^{-1})(24 \text{ h})$$

$$V_{inf/d} = 6 \text{ L}$$

$$No. \text{ ciclos}/d = \frac{6 \text{ L}}{2.3 \text{ L}} = 2.6 \approx 3$$

En la figura 3.5, se muestra un esquema del acoplamiento de reactor de electrooxidación y el biorreactor con membranas.

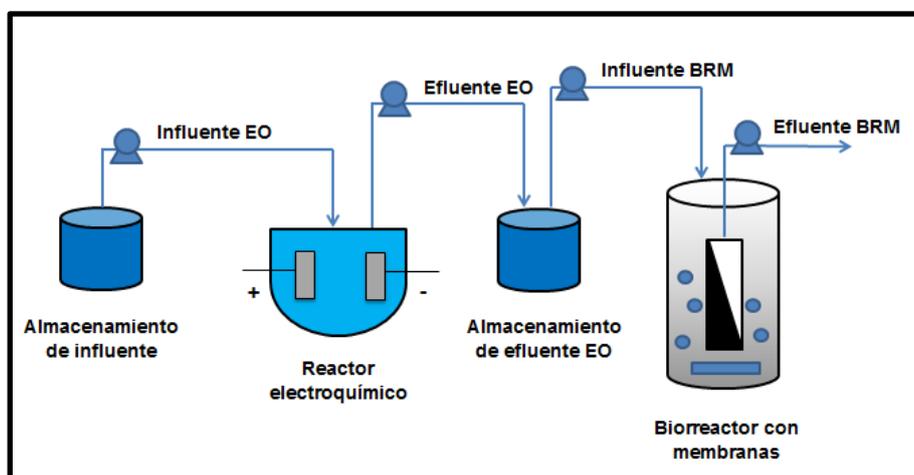


Figura 3.5 Sistema acoplado EO-BRM escala laboratorio.

Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Pruebas de electrooxidación

4.1.1 Pruebas de remoción de metanol

Se realizaron pruebas para determinar la remoción de metanol medido como DQO con cada uno de los ánodos de trabajo y así obtener el grado de oxidación de dicho compuesto en las pruebas electroquímicas. Se necesita asegurar la presencia de la fuente de carbono fácilmente asimilable en el agua después de la oxidación ya que está es influyente al proceso biológico.

Se hicieron dos pruebas electroquímicas con una duración de 3.5 horas, a una densidad de corriente de 50 mA cm^{-2} , pH natural del agua (7.5), una concentración de sulfato de sodio de 2 g L^{-1} y un caudal de recirculación 2.3 L min^{-1} . En las tablas 4.1 y 4.2 muestran las condiciones de operación en dichas pruebas. Los resultados de estas pruebas fueron ajustados a una cinética de primer orden (ecuación 4.1). En la gráfica 4.1 se presenta la correlación entre la carga eléctrica (Q, ecuación 4.2) y $\text{DQO}_t/\text{DQO}_0$ para comparar la eficiencia de los procesos electroquímicos obtenidas con los dos ánodos. La gráfica 4.2 muestra el perfil de degradación de metanol en las pruebas de electrooxidación y en la gráfica 4.3 se pueden observar los ajustes a una cinética de primer orden de cada una de las pruebas.

$$\text{Ln} \frac{\text{DQO}_0}{\text{DQO}_t} = kt \quad (4.1)$$

Donde:

t = tiempo (min)

DQO_0 = Demanda química de oxígeno a $t=0$ (mg L^{-1})

DQO_t = Demanda química de oxígeno a tiempo t (mg L^{-1})

k = Constante de velocidad de reacción de primer orden (min^{-1})

$$Q = \frac{J A t}{V_R} \quad (4.2)$$

Donde:

Q = Carga eléctrica (A h L^{-1})

J = Densidad de corriente (A cm^{-2})

A = Área del electrodo (cm^2)

t = Tiempo de electrólisis (h)

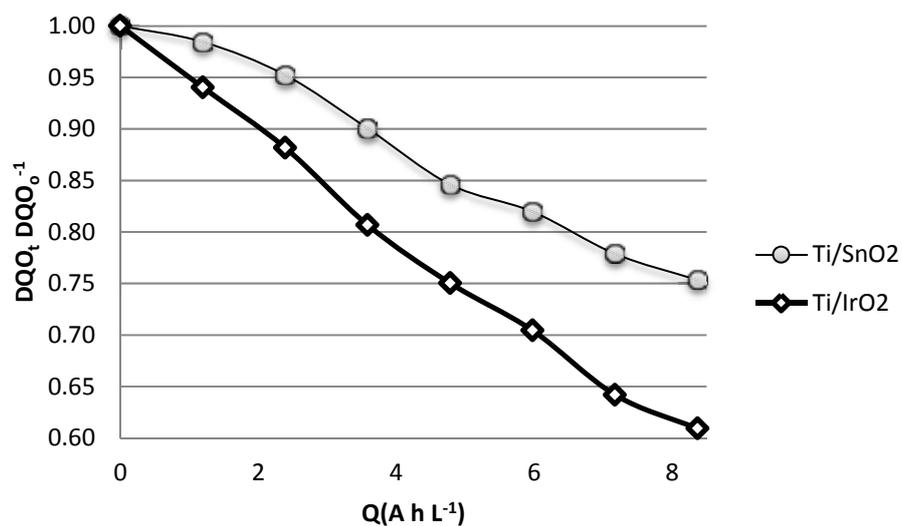
VR = Volumen del reactor (L)

Tabla 4.1 Condiciones de operación de la prueba de electrooxidación con el ánodo Ti/SnO₂.

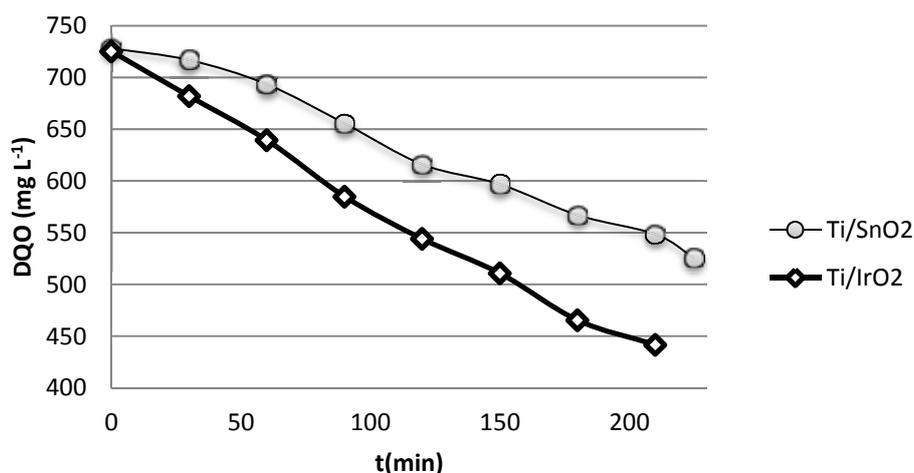
	I (A)	V (v)	pH	Temperatura (° C)	Conductividad (μS cm ⁻¹)	SDT (mg L ⁻¹)
Inicial	5.5	19.9	8.06	22.9	3300	1698
Final	5.5	13.8	9.25	47.9	3490	1799

Tabla 4.2 Condiciones de operación de la prueba de electrooxidación con el ánodo Ti/IrO₂.

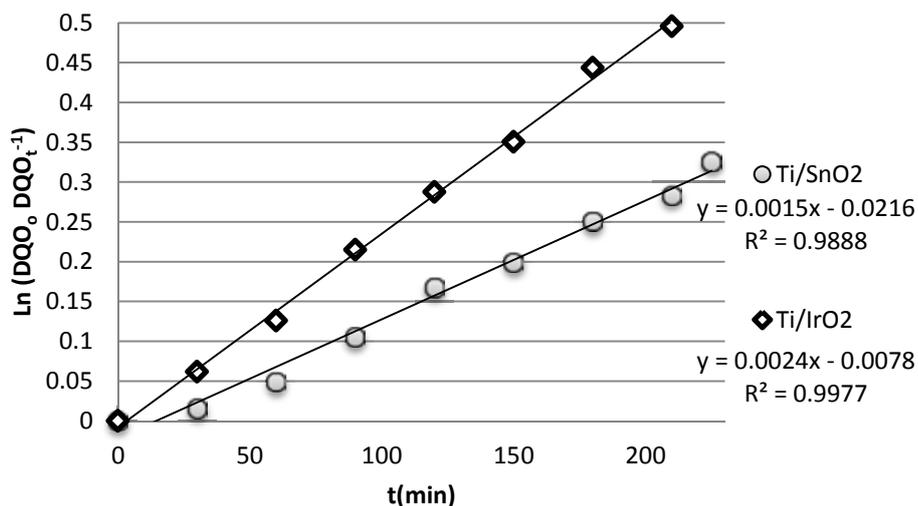
	I (A)	V (v)	pH	Temperatura (° C)	Conductividad (μS cm ⁻¹)	SDT (mg L ⁻¹)
Inicial	5.5	20.7	7.69	23	3410	1755
Final	5.5	14	7.16	47.2	3700	1866



Gráfica 4.1 Efecto de la carga eléctrica sobre la eficiencia de remoción de la DQO en las pruebas electroquímicas.



Gráfica 4.2 Perfil de degradación de metanol.



Gráfica 4.3 Ajustes a una cinética de primer a las pruebas de degradación de metanol.

Las constantes de velocidad de reacción de la degradación del metanol con el ánodo Ti/IrO₂ y Ti/SnO₂ fueron de 0.0024 min⁻¹ y 0.0015 min⁻¹ respectivamente.

Las gráficas muestran que el proceso es más eficiente con el ánodo Ti/IrO₂ y que el metanol fue removido un 25 % con el ánodo Ti/IrO₂ y 40 % con el ánodo Ti/SnO₂. Estos resultados coinciden con lo reportado por Foti *et al.* (1997, 1999), quienes estudiaron la oxidación de compuestos orgánicos con el ánodo Ti/IrO₂, y llegaron a la conclusión de que este ánodo no presenta ninguna actividad electrocatalítica en la oxidación de alcoholes (metanol, propanol y butanol) en la región anterior a la evolución del oxígeno; por lo tanto, se puede asegurar una fuente de

carbono fácilmente asimilable para los microorganismos en el influente del biorreactor con membranas.

4.1.2 Electrooxidación de naftaleno y fenantreno con ánodos Ti/IrO₂ y Ti/SnO₂

4.1.2.1 Resultados del diseño experimental preliminar

Para identificar los factores más significativos de los cuatro parámetros de operación seleccionados (pH, tiempo de electrólisis, densidad de corriente y caudal de recirculación) y de esta manera, colapsar el diseño reduciendo el número de factores de prueba en los subsecuentes experimentos para evaluar la remoción del naftaleno y fenantreno se aplicó un diseño experimental 2⁴ con dos puntos al centro. Estas pruebas se llevaron a cabo con el ánodo Ti/IrO₂ debido a que presentó una mayor tasa de degradación de metanol. La matriz experimental y los resultados de la remoción de DQO obtenidos en cada experimento se presentan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Matriz experimental del diseño 2⁴ con dos puntos al centro.

Experimento	pH	t _{electrólisis} (min)	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	Qr (L min ⁻¹)	% Rem DQO
1	8	60	50	2	7.31
2	2	60	50	2	11.11
3	8	60	10	2	6.25
4	2	60	10	4	5.95
5	2	60	50	4	17.03
6	8	20	50	4	3.01
7	8	60	10	4	2.78
8	2	60	10	2	4.91
9	2	20	50	2	1.98
10	8	20	10	2	4.15
11	2	20	10	4	1.83
12	5	40	30	3	5.43
13	8	20	10	4	2.35
14	8	20	50	2	3.02
15	5	40	30	3	6.65

16	2	20	50	4	3.39
17	2	20	10	2	6.28
18	8	60	50	4	9.98

En la tabla 4.4 se presenta el análisis de varianza aplicado a los resultados de los experimentos preliminares. Se compara el valor-p de cada factor y de sus interacciones con el valor del nivel de significancia prefijado para el análisis ($\alpha=0.05$). Si el valor-p es menor a 0.05, se concluye que el efecto correspondiente es estadísticamente diferente de cero, es decir, tal efecto está activo o influye de manera significativa sobre el parámetro de respuesta (% de remoción de DQO). Además, mientras más pequeño sea el valor-p de un efecto, este último es más importante. Se determinó que los factores significativos, de mayor a menor influencia son:

- **B: Tiempo de electrólisis**
- **BC: Interacción tiempo de electrólisis-densidad de corriente**
- **C: Densidad de corriente**
- **CD: Interacción densidad de corriente-caudal de recirculación**

Tabla 4.4 ANOVA del diseño 2^4 con dos puntos al centro.

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	11.6111	1	11.6111	4.8	0.0646
B:Tiempo de electrólisis	96.5798	1	96.5798	39.92	0.0004
C:Densidad de corriente	31.1643	1	31.1643	12.88	0.0089
D:Caudal de recirculación	0.107256	1	0.107256	0.04	0.8392
AB	8.59956	1	8.59956	3.55	0.1014
AC	2.84766	1	2.84766	1.18	0.3139
AD	2.66506	1	2.66506	1.1	0.3288
BC	51.6602	1	51.6602	21.35	0.0024
BD	7.57626	1	7.57626	3.13	0.1201

CD	21.7856	1	21.7856	9	0.0199
Error total	16.9366	7	2.41952	R²=93.26 R²_{aj}=83.65	
Total (corr.)	251.533	17			

Los valores de R^2 y R^2_{aj} permiten comparar la variabilidad explicada por el modelo frente a la variación total y cuantifican el porcentaje de variabilidad presente en los datos y que es explicado por el modelo; por ello, son deseables valores próximos a 100. En general, para fines de predicción se recomienda que el coeficiente de correlación ajustado (R^2_{aj}) sea de al menos 70 % (Gutiérrez y De la Vara, 2012). Para este diseño experimental, los valores de R^2 y R^2_{aj} fueron de 93.26 y 83.65 respectivamente.

En la figura 4.1 se muestra el diagrama de Pareto, el cual también fue obtenido con el software estadístico. El diagrama de Pareto compara el valor absoluto de los efectos estandarizados contra el valor crítico de tablas de la distribución T de Student ($t_{\alpha/2, g.l.}$) con g.l. (grados de libertad) asociados al error. En la figura se puede observar la influencia (positiva o negativa) de cada factor y sus interacciones. Por lo cual, un incremento en las variables con efecto positivo aumentaría el porcentaje de remoción de DQO.

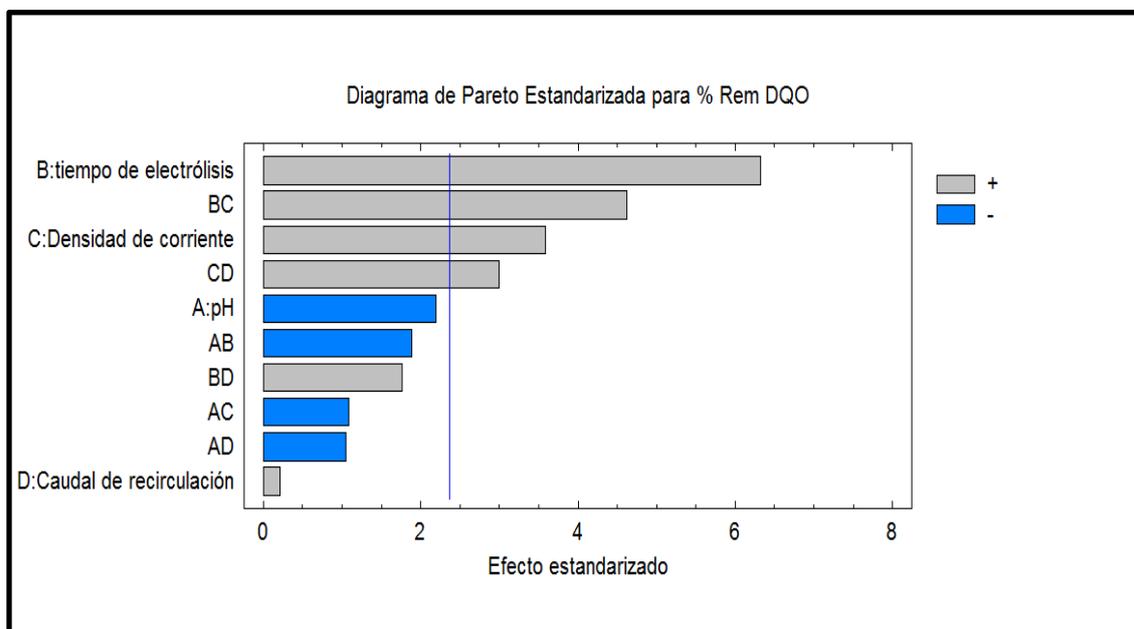


Figura 4.1 Diagrama de Pareto estandarizado para el diseño 2^4 con dos puntos al centro.

En la figura 4.2 se presenta el gráfico que ilustra los efectos principales. Se observa que los niveles con mayor peso en los factores principales son los siguientes:

- **pH:** nivel menor.
- **Tiempo de electrólisis:** nivel mayor.
- **Densidad de corriente:** nivel mayor.
- **Caudal de recirculación:** nivel mayor, poco significativo.

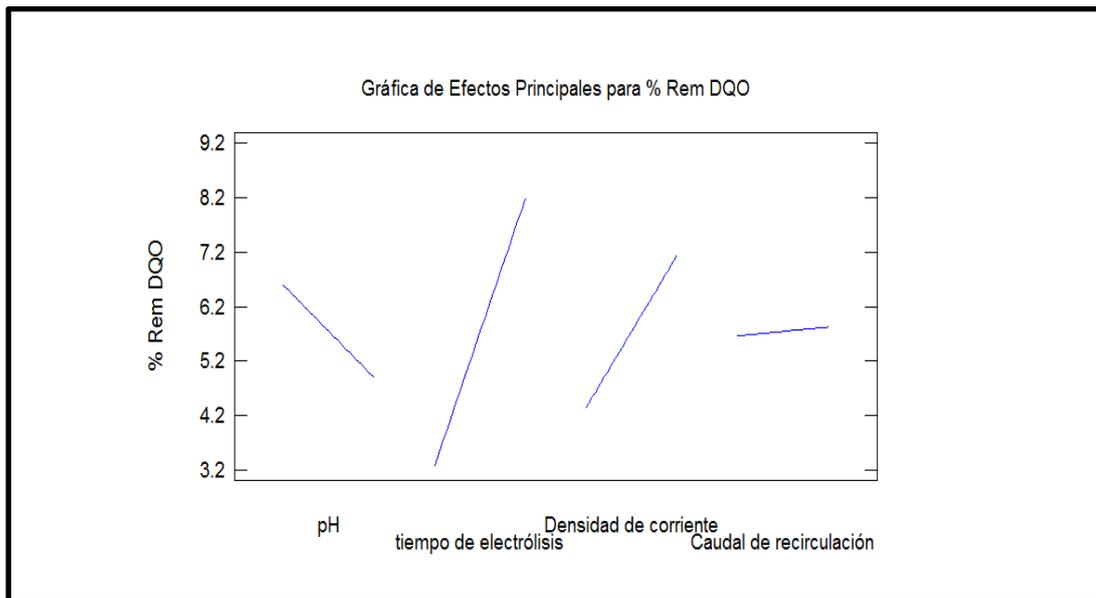


Figura 4.2 Gráfica de efectos principales para el diseño 2^4 con dos puntos al centro.

Excluyendo a los factores que no fueron significativos (pH y caudal de recirculación), la superficie de respuesta estimada del análisis de varianza se presenta en la figura 4.3 ilustrando el efecto de los dos factores principales (densidad de la corriente y tiempo de electrólisis) sobre la remoción de DQO. Los mejores valores de los factores evaluados para obtener una máxima remoción de DQO se muestran en la tabla 4.5.

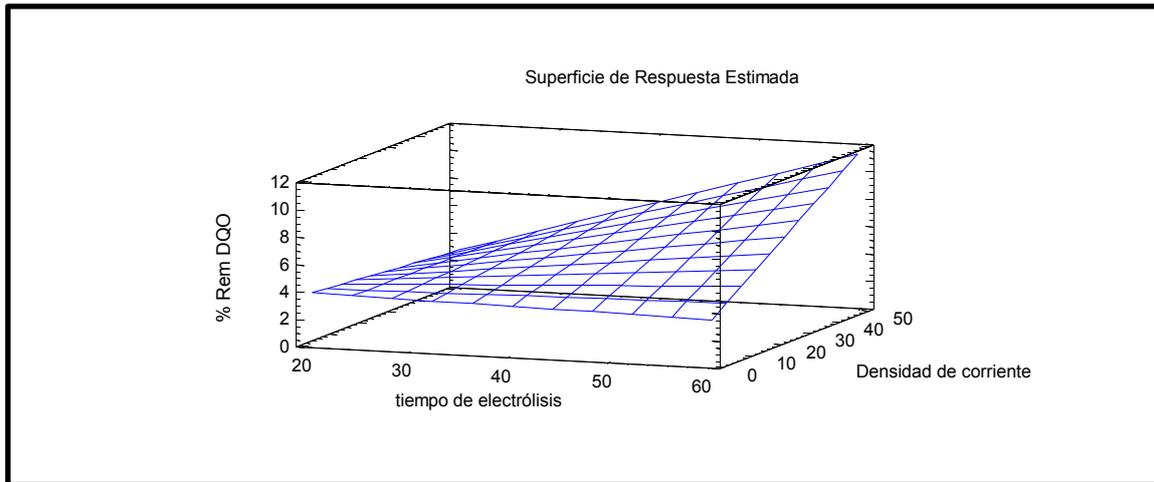


Figura 4.3 Superficie de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de DQO.

Tabla 4.5 Mejores valores de los factores evaluados para lograr la mayor remoción de DQO.

Factor	Bajo	Alto	Mejor
pH	2.0	8.0	2.0
tiempo de electrólisis	20.0	60.0	60.0
Densidad de corriente	10.0	50.0	50.0
Caudal de recirculación	2.0	4.0	4.0
% remoción DQO = 15.75			

Con base en los resultados obtenidos en este diseño experimental, se puede concluir que los factores más significativos en la remoción de materia orgánica medida como DQO con el ánodo Ti/IrO_2 fueron el pH, tiempo de electrólisis y densidad de corriente.

4.1.2.2 Remoción de naftaleno y fenantreno con el ánodo Ti/IrO₂

Con base en los resultados de los experimentos preliminares, se realizó un diseño experimental 2³ con 1 repetición para determinar la influencia del pH, tiempo de electrólisis y densidad de corriente en la remoción del naftaleno y fenantreno, manteniendo un caudal de recirculación constante de 4 L min⁻¹.

Los resultados de los experimentos se presentan en la Tabla 4.6. Los análisis de varianza referentes al porcentaje de remoción del naftaleno y fenantreno se presentan en las tablas 4.7 y 4.8 respectivamente. Las concentraciones iniciales de naftaleno y fenantreno fueron de 4977±744 y 241±77 µg L⁻¹ respectivamente.

Tabla 4.6 Matriz experimental del diseño 2³ con 1 repetición con el ánodo Ti/IrO₂.

Experimento	pH	t _{electrólisis} (min)	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	% Rem Naftaleno	% Rem Fenantreno
1	2	20	10	86	80
2	2	60	50	94	98
3	8	20	50	56	71
4	8	60	50	76	90
5	8	20	10	70	78
6	2	20	50	82	88
7	8	60	10	85	65
8	2	60	10	90	93
9	2	20	10	78	78
10	2	60	50	88	92
11	8	20	50	47	77
12	8	60	50	70	88
13	8	20	10	77	75
14	2	20	50	78	80
15	8	60	10	78	68
16	2	60	10	89	95

Tabla 4.7 ANOVA del porcentaje de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/IrO₂.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Densidad de corriente	240.25	1	240.25	16.19	0.0038
B:Tiempo de electrólisis	576	1	576	38.8	0.0003
C:pH	992.25	1	992.25	66.85	0.000
AB	72.25	1	72.25	4.87	0.0584
AC	225	1	225	15.16	0.0046
BC	30.25	1	30.25	2.04	0.1913
Bloques	72.25	1	72.25	4.87	0.0584
Error total	118.75	8	14.8438	R ² =94.90 R ² _{aj} =91.49	
Total (corr.)	2327	15			

Tabla 4.8 ANOVA del porcentaje de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/IrO₂.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Densidad de corriente	169	1	169	4.71	0.0618
B:Tiempo de electrólisis	240.25	1	240.25	6.7	0.0322
C:pH	529	1	529	14.75	0.0049
AB	110.25	1	110.25	3.07	0.1177
AC	49	1	49	1.37	0.2762
BC	110.25	1	110.25	3.07	0.1177
Bloques	6.25	1	6.25	0.17	0.6874
Error total	287	8	35.875	R ² =80.8794 R ² _{aj} =68.1324	
Total (corr.)	1501	15			

Los factores significativos para la remoción de naftaleno, de mayor a menor influencia, son:

- **C: pH**
- **B: tiempo de electrólisis**
- **A: Densidad de corriente**
- **AC: Interacción densidad de corriente-pH**

Y los factores con mayor influencia para la remoción de fenantreno son:

- **C: pH**
- **B: tiempo de electrólisis**

También, se presentan los diagramas de Pareto de ambos parámetros de respuesta en las figuras 4.4 y 4.5, con lo cual se puede observar la influencia positiva o negativa de los factores significativos en los parámetros de respuesta:

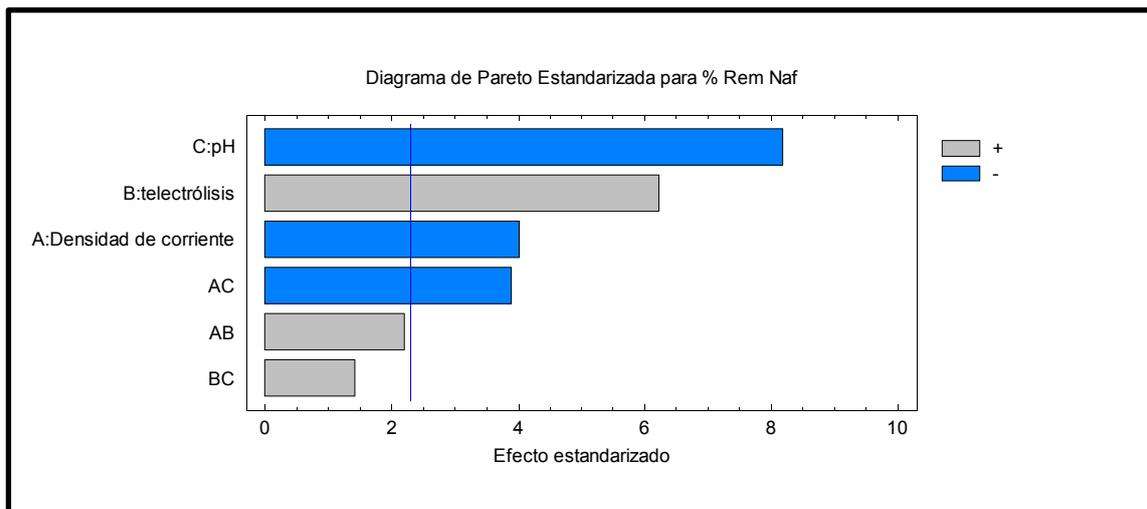


Figura 4.4 Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/IrO₂.

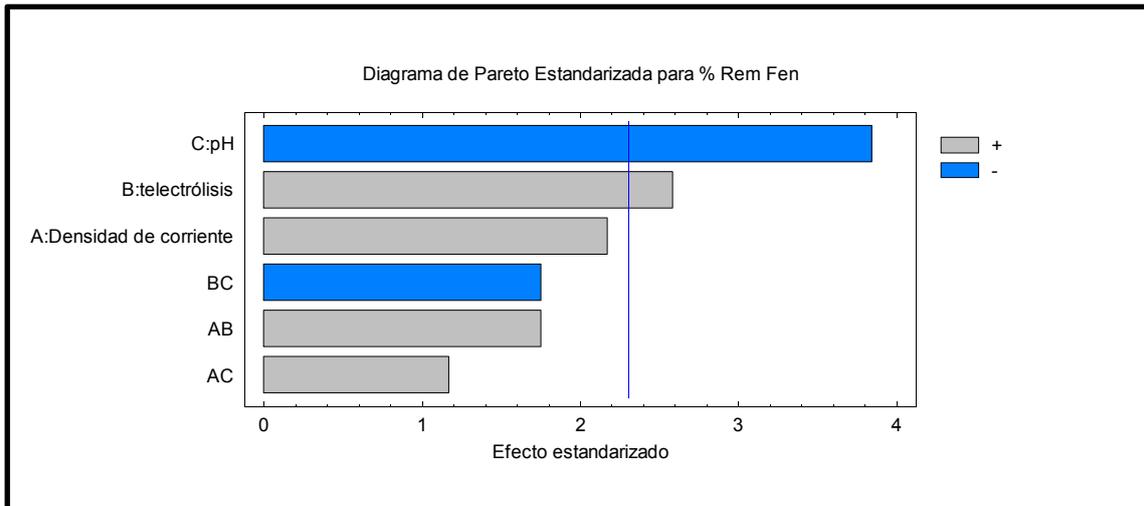


Figura 4.5 Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/IrO₂.

En las figuras 4.6 y 4.7 se presentan los gráficos de efectos principales para el porcentaje de remoción de naftaleno y fenantreno respectivamente. En ambos casos los niveles con mayor peso en los factores principales son los siguientes:

- **Densidad de corriente:** nivel menor
- **Tiempo de electrólisis:** nivel mayor
- **pH:** nivel menor

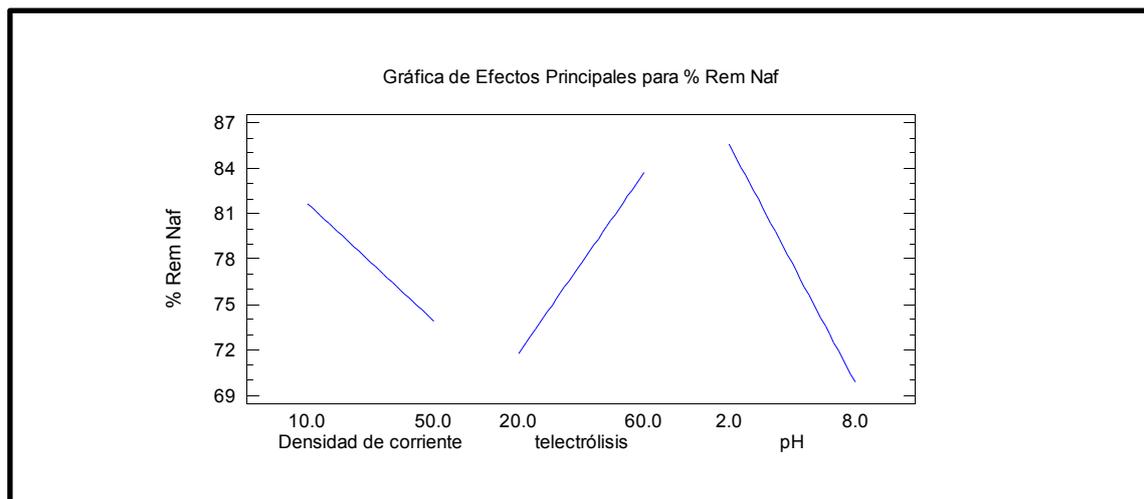


Figura 4.6 Gráfica de efectos principales para el porcentaje de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/IrO₂.

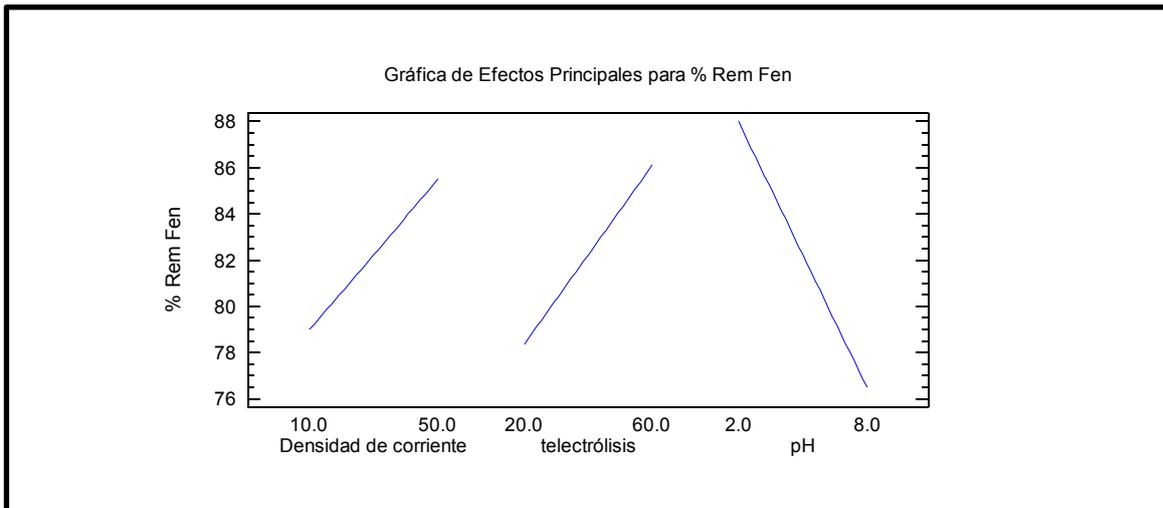


Figura 4.7 Gráfica de efectos principales para el porcentaje de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/IrO_2 .

En las figuras 4.8 y 4.9 se presentan las superficies de respuesta que ilustran el efecto de los parámetros densidad de la corriente y el tiempo de electrólisis sobre la remoción de naftaleno y fenantreno. Los mejores valores de los factores evaluados para obtener una máxima remoción de naftaleno y fenantreno se muestran en la tabla 4.9.

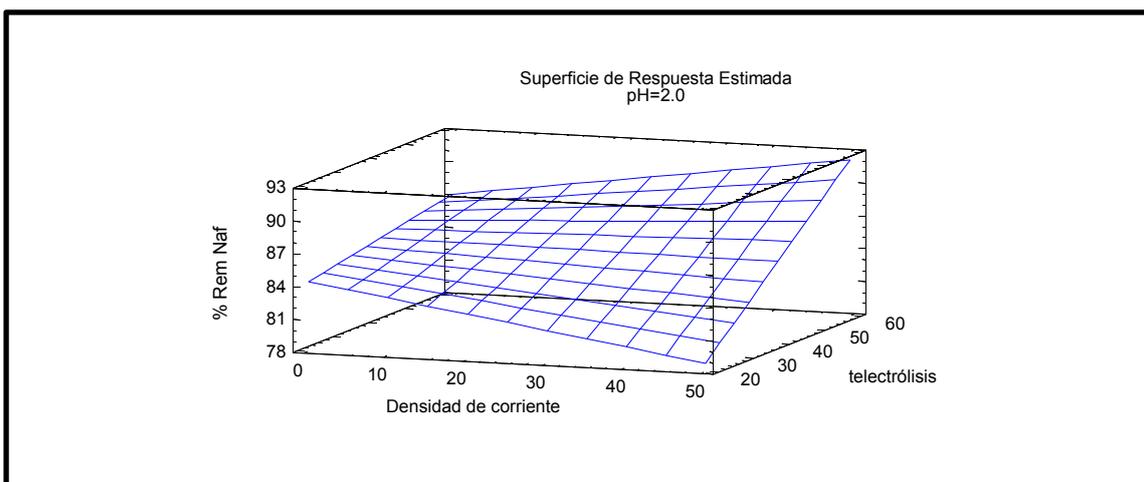


Figura 4.8 Superficie de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de naftaleno con el ánodo Ti/IrO_2 .

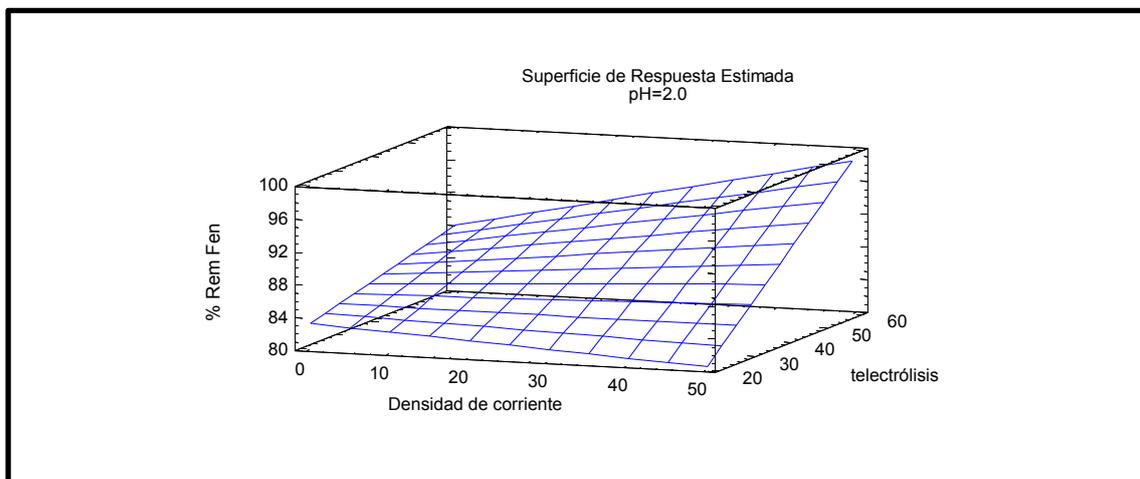


Figura 4.9 Superficie de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de fenantreno con el ánodo Ti/IrO₂.

Tabla 4.9 Mejores valores de los factores evaluados para lograr la mayor remoción de naftaleno y fenantreno utilizando el ánodo Ti/IrO₂.

Factor	Bajo	Alto	Mejor
pH	2.0	8.0	2.0
Tiempo de electrólisis	20.0	60.0	60.0
Densidad de corriente	10.0	50.0	50.0
% remoción naftaleno = 92.25 % remoción fenantreno = 98.63			

De acuerdo con los resultados de los análisis de varianza presentados se puede concluir que las mejores condiciones de operación para la remoción de naftaleno y fenantreno con el ánodo Ti/IrO₂ son: un pH de 2, tiempo de electrólisis de 60 minutos y una densidad de corriente de 50 mA cm⁻².

4.1.2.3 Remoción de naftaleno y fenantreno con el ánodo Ti/SnO₂

De igual manera que con ánodo Ti/IrO₂, se realizó un diseño experimental 2³ con 1 repetición con el ánodo Ti/SnO₂ para determinar las mejores condiciones de operación en la remoción del naftaleno y fenantreno, manteniendo un caudal de recirculación constante de 4 L min⁻¹.

La matriz experimental de este diseño se presenta en la tabla 4.10, y los análisis de varianza referentes al porcentaje de remoción del naftaleno y fenantreno se presentan en las tablas 4.11 y 4.12 respectivamente. Las concentraciones iniciales de naftaleno y fenantreno fueron de 6598±3535 y 167±46 µg L⁻¹ respectivamente.

Tabla 4.10 Matriz experimental del diseño 2³ con 1 repetición con el ánodo Ti/SnO₂.

Experimento	pH	t _{electrólisis} (min)	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	% Rem Naftaleno	% Rem Fenantreno
1	2	20	10	75	85
2	2	60	50	80	97
3	8	20	50	70	79
4	8	60	50	80	83
5	8	20	10	52	85
6	2	20	50	82	94
7	8	60	10	77	93
8	2	60	10	81	96
9	2	20	10	73	86
10	2	60	50	88	95
11	8	20	50	81	85
12	8	60	50	85	90
13	8	20	10	47	85
14	2	20	50	80	90
15	8	60	10	81	92
16	2	60	10	88	94

Tabla 4.11 ANOVA del porcentaje de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/SnO₂.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Densidad de corriente	324	1	324	15.43	0.0044
B: Tiempo de electrólisis	625	1	625	29.76	0.0006
C:pH	342.25	1	342.25	16.3	0.0038
AB	225	1	225	10.71	0.0113
AC	132.25	1	132.25	6.3	0.0364
BC	132.25	1	132.25	6.3	0.0364
Bloques	42.25	1	42.25	2.01	0.1938
Error total	168	8	21	R ² =91.56 R ² _{aj} =85.94	
Total (corr.)	1991	15			

Tabla 4.12 ANOVA del porcentaje de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/SnO₂.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Densidad de corriente	0.5625	1	0.5625	0.08	0.7831
B: Tiempo de electrólisis	162.563	1	162.563	23.43	0.0013
C:pH	126.563	1	126.563	18.24	0.0027
AB	18.0625	1	18.0625	2.6	0.1453
AC	68.0625	1	68.0625	9.81	0.014
BC	0.5625	1	0.5625	0.08	0.7831
Bloques	1.5625	1	1.5625	0.23	0.6478
Error total	55.5	8	6.9375	R ² =87.20 R ² _{aj} =78.66	
Total (corr.)	433.438	15			

Los factores significativos, de mayor a menor influencia en la remoción de naftaleno son:

- **B: Tiempo de electrólisis**
- **C: pH**
- **A: Densidad de corriente**
- **AB: Interacción densidad de corriente-tiempo de electrólisis**
- **BC: Interacción tiempo de electrólisis - pH**
- **AC: Interacción densidad de corriente-pH**

Y los factores con mayor influencia en la remoción de fenantreno son:

- **B: Tiempo de electrólisis**
- **C: pH**
- **AC: Interacción densidad de corriente-pH**

En los diagramas de Pareto (Anexo C) se pudieron observar que el tiempo de electrólisis, la densidad de corriente, la interacción tiempo de electrólisis-pH y la interacción densidad de corriente-pH tuvieron efecto positivo en el % de remoción de naftaleno, por lo cual un aumento en estas variables aumentaría la remoción de este compuesto. Con respecto a la remoción del fenantreno con este ánodo, solo el tiempo de electrólisis tuvo un efecto positivo.

En las gráficas de efectos principales (Anexo C), los niveles con mayor peso sobre el porcentaje de remoción de naftaleno son:

- **Densidad de corriente:** nivel mayor
- **Tiempo de electrólisis:** nivel mayor
- **pH:** nivel menor

Y para el fenantreno:

- **Densidad de corriente:** nivel menor
- **Tiempo de electrólisis:** nivel mayor
- **pH:** nivel menor

Las superficies de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de naftaleno y fenantreno con el ánodo Ti/SnO₂ se presentan en el Anexo C.

Los mejores valores de los factores evaluados para obtener una máxima remoción de naftaleno y fenantreno se muestran en la tabla 4.13.

Tabla 4.13 Mejores valores de los factores evaluados para lograr la mayor remoción de naftaleno y fenantreno utilizando el ánodo Ti/SnO₂.

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Mejor</i>
pH	2.0	8.0	2.0
Tiempo de electrólisis	20.0	60.0	60.0
Densidad de corriente	10.0	50.0	10.0
% remoción naftaleno = 86.375 % remoción fenantreno = 94.69			

Por lo tanto, se puede concluir que las mejores condiciones de operación para la remoción de naftaleno y fenantreno utilizando el ánodo Ti/SnO₂ fueron un pH de 2, un tiempo de electrólisis de 60 minutos y una densidad de corriente de 10 mA cm⁻².

4.1.2.4 Remoción de naftaleno y fenantreno por electrooxidación

En las tablas 4.14, 4.15, 4.16 y 4.17 se resumen los resultados de las pruebas de electrooxidación realizadas con los dos ánodos a las diferentes condiciones de operación.

Tabla 4.14 Porcentajes de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/IrO₂.

t(min)	pH=2, J=10 mA cm ⁻²	pH=2, J=50 mA cm ⁻²
20	82±5.7	80±2.8
60	90±0.7	91±4.2
t(min)	pH=8, J=10 mA cm ⁻²	pH=8, J=50 mA cm ⁻²
20	74±4.9	52±6.4
60	82±4.9	73±4.2

Tabla 4.15 Porcentajes de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/IrO₂.

t(min)	pH=2, J=10 mA cm ⁻²	pH=2, J=50 mA cm ⁻²
20	84±8.5	84±5.7
60	94±1.4	95±4.2

t(min)	pH=8, J=10 mA cm ⁻²	pH=8, J=50 mA cm ⁻²
20	77±2.1	74±4.2
60	67±2.1	89±1.4

Tabla 4.16 Porcentajes de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/SnO₂.

t(min)	pH=2, J=10 mA cm ⁻²	pH=2, J=50 mA cm ⁻²
20	74±1.4	81±0.7
60	85±4.9	84±5.7
t(min)	pH=8, J=10 mA cm ⁻²	pH=8, J=50 mA cm ⁻²
20	50±3.5	76±7.8
60	79±2.8	83±3.5

Tabla 4.17 Porcentajes de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/SnO₂.

t(min)	pH=2, J=10 mA cm ⁻²	pH=2, J=50 mA cm ⁻²
20	86±0.71	92±2.8
60	95±1.4	96±1.4
t(min)	pH=8, J=10 mA cm ⁻²	pH=8, J=50 mA cm ⁻²
20	85±0	82±4.2
60	93±0.71	87±4.9

Comparando los resultados de las pruebas de electrooxidación con el ánodo Ti/IrO₂ (tablas 4.14 y 4.15) se puede observar una diferencia poco significativa en la remoción de naftaleno a 10 y 50 mA cm⁻² y pH de 2; sin embargo, a un pH de 8, la remoción de naftaleno fue mayor a una densidad de corriente de 10 mA cm⁻². Referente al fenantreno con ese mismo ánodo, solo fue notable el aumento de la remoción de este compuesto con respecto a la densidad de corriente a un pH de 8 y tiempo de electrólisis de 60 min.

Con el ánodo Ti/SnO₂ (4.16 y 4.17), solo fue apreciable el aumento de las remociones de naftaleno obtenidas a un pH de 8 con respecto al incremento de la densidad de corriente de 10 a 50 mA cm⁻². Analizando las remociones de fenantreno, no fueron significativamente diferentes a las condiciones de operación evaluadas. Algo que se pudo notar, es que el incremento de la densidad de corriente no permitió alcanzar una completa remoción de los compuestos, lo cual posiblemente se deba a que a una densidad de corriente de 50 mA cm⁻² se estaba induciendo la formación de reacciones indeseables, como la generación de oxígeno, lo cual disminuye la

eficiencia del proceso electroquímico. Un comportamiento parecido fue reportado por Tran *et al.* (2009) en la oxidación de HAP de una agua residual sintética de la industria de la madera, donde operó a densidades de corriente de 4 hasta 23 mA cm⁻², determinando que no hubo una diferencia notable en el porcentaje de remoción de HAP a valores mayores a 15 mA cm⁻².

En otra investigación, Muff y Sogaard (2010) reportaron la oxidación electroquímica de un agua sintética contaminada con naftaleno, fluoranteno y pireno. Los tres HAP fueron degradados por el proceso de oxidación; sin embargo, el naftaleno presentó la mayor tasa de degradación de los tres compuestos.

4.1.3 Resultados de las pruebas de inhibición inmediata

Las pruebas de inhibición inmediata se realizaron con agua residual sintética sin tratar y pre-tratada mediante electrooxidación a 3 diferentes pH (2, 5 y 8), con una densidad de corriente de 50 mA cm⁻², un caudal de recirculación de 4 L min⁻¹ y tiempo de electrólisis de 60 minutos, utilizando los dos diferentes ánodos de trabajo. Todas las pruebas se realizaron por duplicado. Se utilizaba biomasa del reactor de lodos activados de la planta de tratamiento del IMTA la cual se extraía diariamente durante el período de la realización de las pruebas. Las concentraciones de los SSVLM variaron en el intervalo 1,600-2,000 mg L⁻¹. Los ensayos de control 1 y 2, así como una prueba con el agua sin tratar por electrooxidación, se realizaban diariamente. También, se hicieron pruebas con sulfato cúprico pentahidratado como sustancia de referencia para verificar la sensibilidad de los microorganismos a una sustancia inhibitoria de la respiración. Previamente al contacto del agua residual en estudio con la biomasa, era verificado y ajustado a 7 su pH utilizando H₂SO₄ o NaOH. La tabla 4.18 muestra los resultados de las pruebas de inhibición del agua residual sintética sin tratar y tratada por electrooxidación a diferentes densidades de corriente, pH y ánodo de trabajo:

Tabla 4.18 Resultados de las pruebas de inhibición inmediata.

	Prueba	VEUO (mg O ₂ g ⁻¹ SSV h ⁻¹)	% Inhibición
	Control 1	8.9±0.9	—
	Control 2	9.5±0.9	—
	Control abiótico	0	—
	Sulfato cúprico (58 mg L ⁻¹)	10.6	No se presentó inhibición
	Sulfato cúprico (180 mg L ⁻¹)	6	33.9
	Agua sin tratar por electrooxidación	4.7±0.9	49±5
Ti/IrO ₂	pH=2	4.2±0.7	55±3
	pH=5	5±0.1	45±5
	pH=8	5.2±0.7	44±2
Ti/SnO ₂	pH=2	5.4±0.03	41±6
	pH=5	5.4±1	42±5
	pH=8	6.3±0.2	31±5

Con el objetivo de identificar si hubo una diferencia significativa entre los porcentajes de inhibición obtenidos con el agua sin tratar y el agua tratada por electrooxidación a las diferentes condiciones de operación, se realizó un análisis de varianza de un factor, considerando un nivel de significancia de 0.05.

Tomando en cuenta que todas las pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones y que la única condición diferente entre ellas fueron los parámetros de operación del reactor electroquímico, se formularon las siguientes hipótesis:

Una hipótesis nula H_0 , en la que se considera que no existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos con el agua sin tratar y tratada por electrooxidación.

Una hipótesis alterna H_1 , en la que se considera que si existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos con el agua sin tratar y tratada por electrooxidación. En la tabla 4.19 se muestran los resultados obtenidos del análisis de varianza con los porcentajes de inhibición.

Tabla 4.19 Análisis de varianza de las pruebas de inhibición inmediata.

	Prueba	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Ti/IrO ₂	pH=2	3.4452	0.2046	18.5128
	pH=5	0.4679	0.5646	18.5128
	pH=8	0.0015	0.9731	18.5128
Ti/SnO ₂	pH=2	2.3977	0.2616	18.5128
	pH=5	3.4452	0.2046	18.5128
	pH=8	31.3608	0.0304	18.5128

De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de varianza, para la prueba con el ánodo Ti/SnO₂ a pH de 8 se obtuvo un valor F de 31.3608 mayor al valor crítico para F de 18.5128, además un valor de probabilidad de 0.0304 menor al nivel de significancia, por lo que se rechaza la hipótesis nula y se concluye que los porcentajes de inhibición de esta prueba son significativamente diferentes a los porcentajes de inhibición del agua sin tratar por electrooxidación.

Las pruebas de inhibición indicaron que el agua residual sintética provoca un 49±5 % de inhibición en un inóculo de lodos activados. Como se puede observar en la tabla 4.19, no hubo un cambio considerable en el porcentaje de inhibición del agua residual pre-tratada por electrooxidación utilizando el ánodo Ti/IrO₂ y en el caso especial donde se operó a un pH de 2, la inhibición aumentó hasta un 55±3%, lo cual posiblemente se debió a causa del desprendimiento del recubrimiento del ánodo de trabajo, aumentando la toxicidad del agua.

Con respecto al ánodo Ti/SnO₂, tampoco hubo un cambio significativo en el porcentaje de inhibición; sin embargo, a un pH de trabajo de 8, el porcentaje de inhibición se redujo hasta un 31±5%, la cual fue la mejor condición de operación obtenida a una densidad de corriente de 50 mA cm⁻².

4.2 Aclimatación de un consorcio microbiano

Antes de llevar a cabo las pruebas para determinar las constantes cinéticas de biodegradación, se realizó la aclimatación de la biomasa extraída del reactor de lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales del IMTA al sustrato del agua residual sintética en estudio. Parte de la biomasa aclimatada se utilizó y para la inoculación del BRM. La aclimatación se llevó a cabo en un reactor de 10 L de volumen efectivo operado en lote. Se adicionó la biomasa (10 L con una concentración de SSV de 2,500 mg L⁻¹) y se inició la alimentación del reactor con el

agua residual sintética en estudio que estaba constituida por 0.71 mL L⁻¹ de metanol, 5 mg L⁻¹ de naftaleno, 1 mg L⁻¹ de fenantreno, 2 g L⁻¹ de sulfato de sodio y 5 mL L⁻¹ de cada una de las soluciones nutritivas (Tabla 3.4). En la tabla 4.20 se muestra la caracterización del agua residual sintética de alimentación.

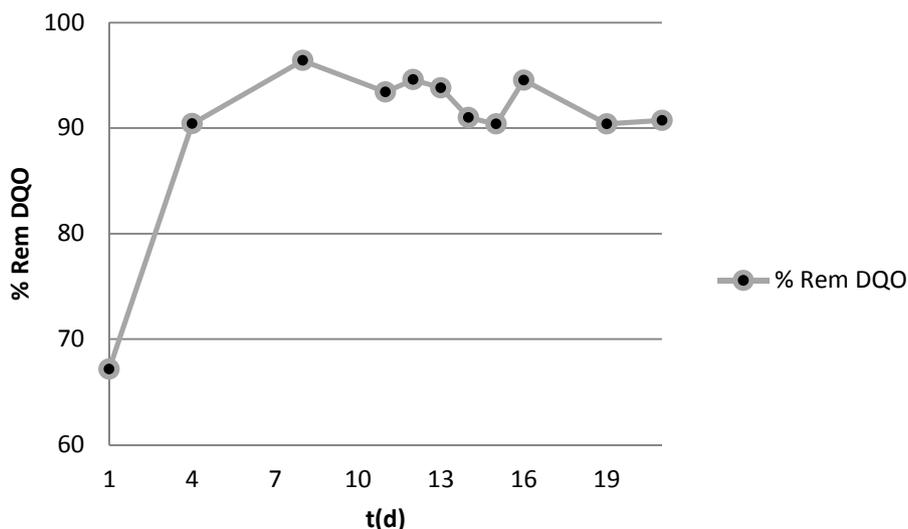
Tabla 4.20 Caracterización del agua residual sintética de alimentación.

Parámetro	Valor
DQO(mg L ⁻¹)	730-800
pH	7.3-7.5
Conductividad (μS cm ⁻¹)	2,800-3,000
Sólidos disueltos totales (mg L ⁻¹)	1,400-1,500

El reactor se operó bajo las condiciones que se describen a continuación:

- ❖ Un TRH de 24 horas.
- ❖ Relación alimento/microorganismos (A/M) de 0.1-0.15 g DQO g⁻¹ SSV d⁻¹
- ❖ Se mantuvo el pH en un rango de 6.5 a 7.5.
- ❖ Se garantizó que la concentración de oxígeno disuelto fuera mayor a 3 mg L⁻¹.
- ❖ La biomasa estuviera completamente mezclada.

En la gráfica 4.4 se muestra el seguimiento del porcentaje de remoción de DQO en el reactor batch de aclimatación, demostrando que después del cuarto día de operación se alcanzaron remociones de DQO mayores al 90 %, lo cual indica que la biomasa ya está aclimatada al nuevo sustrato.

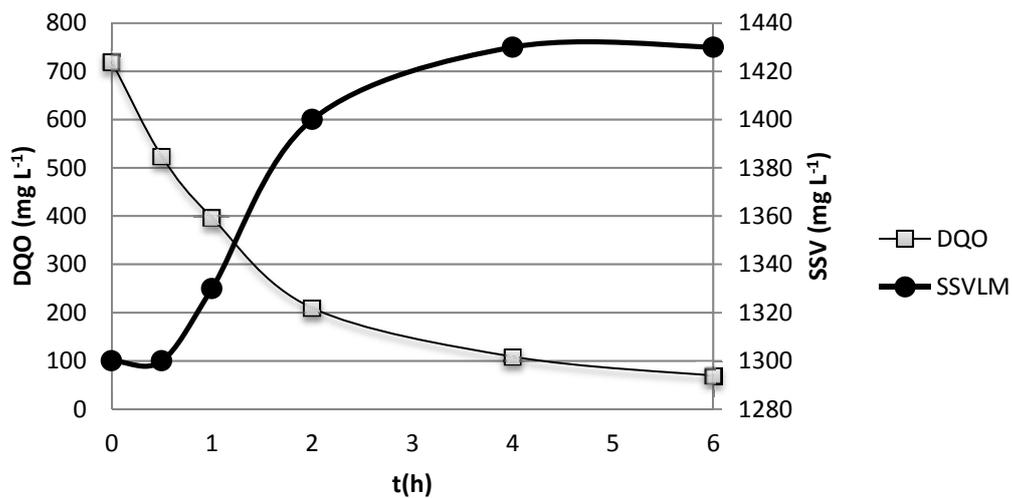


Gráfica 4.4 Porcentajes de remoción de la DQO en el reactor de aclimatación.

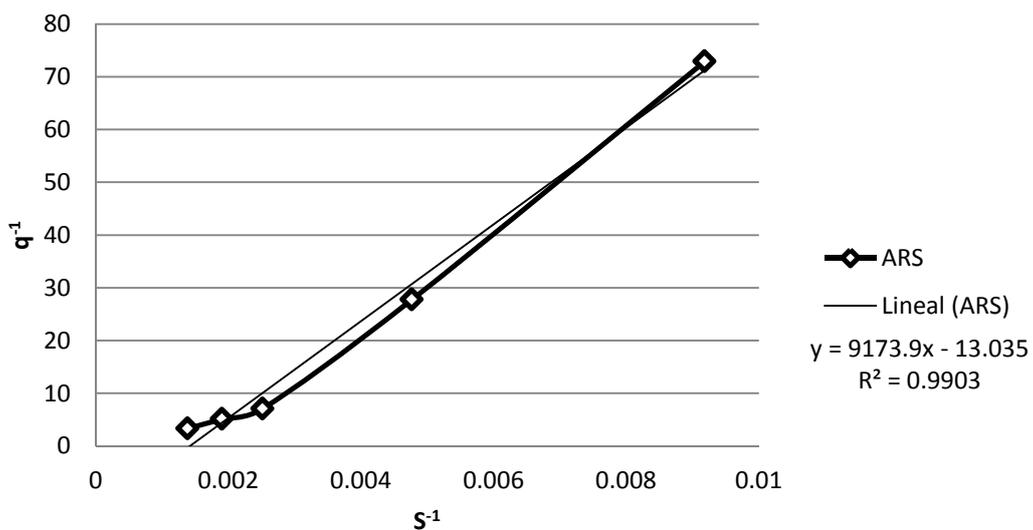
4.2.1 Determinación de las constantes cinéticas de biodegradación

Las pruebas para determinar las constantes cinéticas de biodegradación se realizaron con agua residual sintética sin tratar y tratada por electrooxidación con el ánodo Ti/SnO_2 y cátodo de acero inoxidable a una densidad de corriente de 50 mA cm^{-2} , tiempo de electrólisis de 60 minutos, pH de 8 y caudal de recirculación de 4 L min^{-1} ; tales condiciones de operación presentaron una menor porcentaje de inhibición de la biomasa.

El cambio de la concentración de sustrato con respecto al tiempo, fue medido como demanda química de oxígeno. Un aumento en la velocidad específica máxima de consumo de sustrato (q_{max}) y una disminución de la constante de afinidad o saturación (K_s) en la cinética de biodegradación con el agua residual pre-tratada por electrooxidación con respecto al agua residual sintética, indicaría un aumento en la biodegradabilidad del agua. El perfil de degradación de materia orgánica y crecimiento de microorganismos de la cinética con el agua sintética se ilustra en la gráfica 4.5 y el ajuste a una cinética de Monod en la gráfica 4.6.

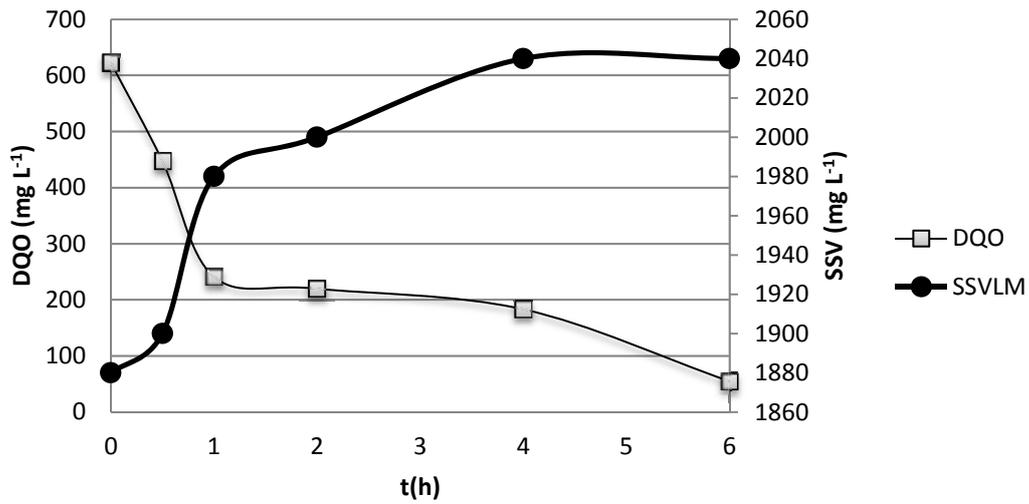


Gráfica 4.5 Perfil de degradación de materia orgánica y crecimiento de la biomasa con el agua residual sintética.

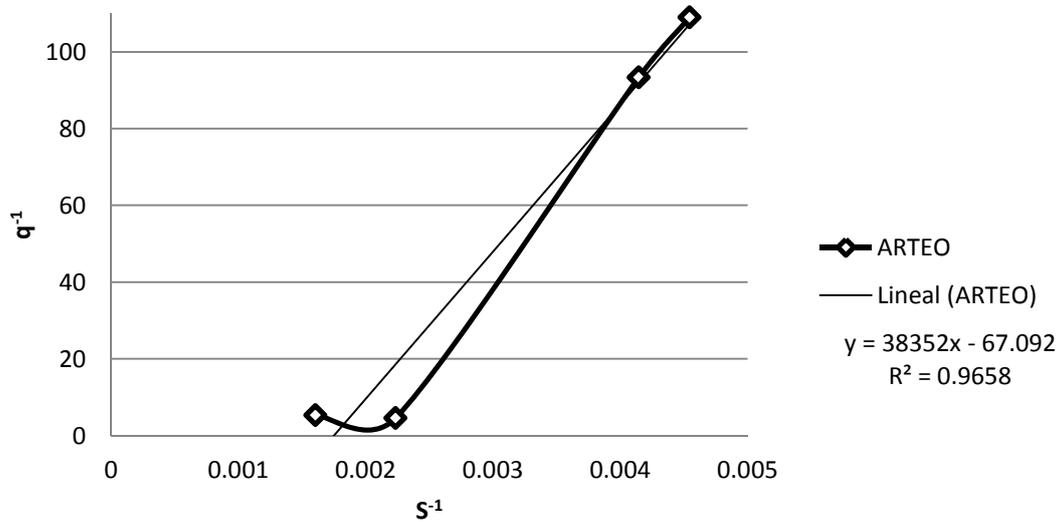


Gráfica 4.6 Ajuste de la cinética del agua sin tratar por electrooxidación al modelo de Monod.

En la gráfica 4.7 se muestra el perfil de degradación de materia orgánica y crecimiento de microorganismos de la cinética con el agua tratada por electrooxidación y el ajuste a una cinética de Monod en la gráfica 4.8. En la tabla 4.21 se resumen las condiciones de operación y los coeficientes del modelo de Monod para ambas cinéticas.



Gráfica 4.7 Perfil de degradación de materia orgánica y crecimiento de la biomasa con el agua pre-tratada por electrooxidación.



Gráfica 4.8 Ajuste de la cinética del agua pre-tratada por electrooxidación al modelo de Monod.

Tabla 4.21 Parámetros de operación y coeficientes cinéticos del modelo de Monod.

Parámetro	Agua residual sintética	Agua tratada por electrooxidación
SSV _o (mg L ⁻¹)	1,300	1,880
DQO _o (mg O ₂ L ⁻¹)	720	622.5
Y (mg SSV mg ⁻¹ O ₂)	0.20	0.28
q _{max} (mg DQO mg SSV h ⁻¹)	0.077	0.015
K _s (mg L ⁻¹)	703.8	571.6
r ²	0.9903	0.9658

Como se puede observar en la tabla 4.21 hubo un decremento del coeficiente K_s con el agua pre-tratada por electrooxidación con respecto al valor determinado con el agua residual sintética, lo cual indica que hubo un aumento de la afinidad de la biomasa al sustrato cuando se realizó el pre-tratamiento por electrooxidación. Sin embargo, la velocidad específica de consumo de sustrato q_{max} fue mayor en el caso del agua residual sintética sin pretratamiento comparada con la determinada con agua pre-tratada por electrooxidación, lo cual se atribuye a la menor cantidad de sustrato inicial en el agua pre-tratada por electrooxidación, además de que la concentración de SSV en esta prueba fue mayor.

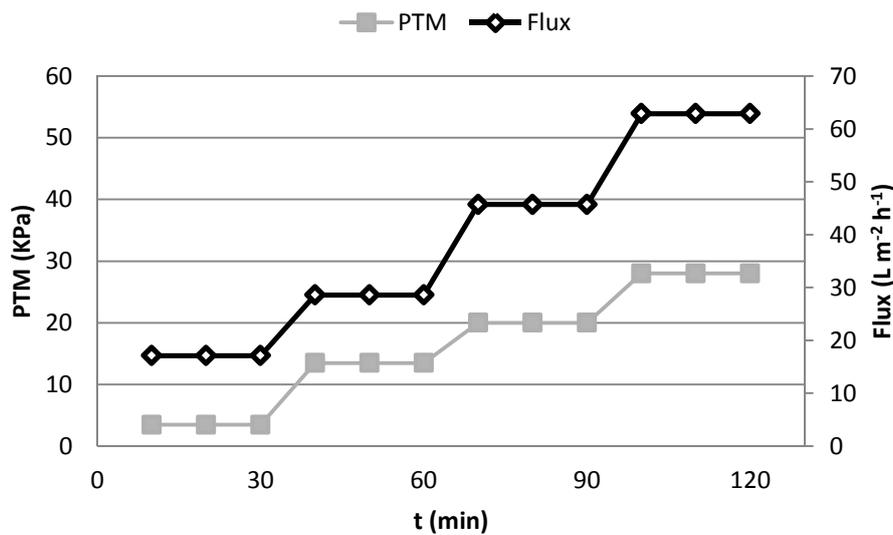
4.3 Arranque y operación del BRM acoplado al reactor electroquímico

4.3.1 Resultados de las pruebas hidráulicas en el BRM

4.3.1.1 Pruebas hidráulicas con agua desionizada y agua residual sintética

El arranque del biorreactor con membranas comenzó con pruebas hidráulicas utilizando agua desionizada y agua residual sintética para determinar el estado del módulo de membranas, observando el comportamiento del flux y la PTM del sistema; también, se calculó la permeabilidad de la membrana.

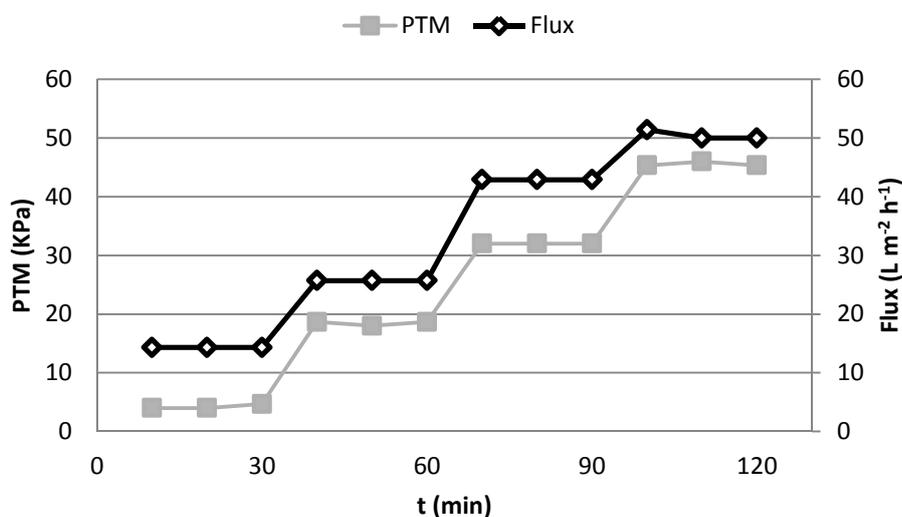
Las gráficas 4.9 y 4.10 presentan el comportamiento de la PTM con respecto al aumento del flux utilizando agua desionizada y agua residual sintética respectivamente.



Gráfica 4.9 Prueba hidráulica con agua desionizada.

En la gráfica 4.9, se puede observar que fue posible alcanzar un flujo de 62.9 L m⁻² h⁻¹, obteniéndose un aumento en la PTM de 28 KPa, lo cual se debió a que el agua desionizada no presentaba sólidos los cuales puedan contribuir en el ensuciamiento y taponamiento de las membranas, por ello, durante los 120 minutos de operación el aumento de la PTM se comportó linealmente con los incrementos del flujo.

Al trabajar a valores similares de flux con el agua desionizada y el agua residual sintética, se observó un ligero aumento en la PTM con el agua residual sintética debido a la presencia de constituyentes que provocan un ligero ensuciamiento y taponamiento de las membranas (Gráfica 4.10).



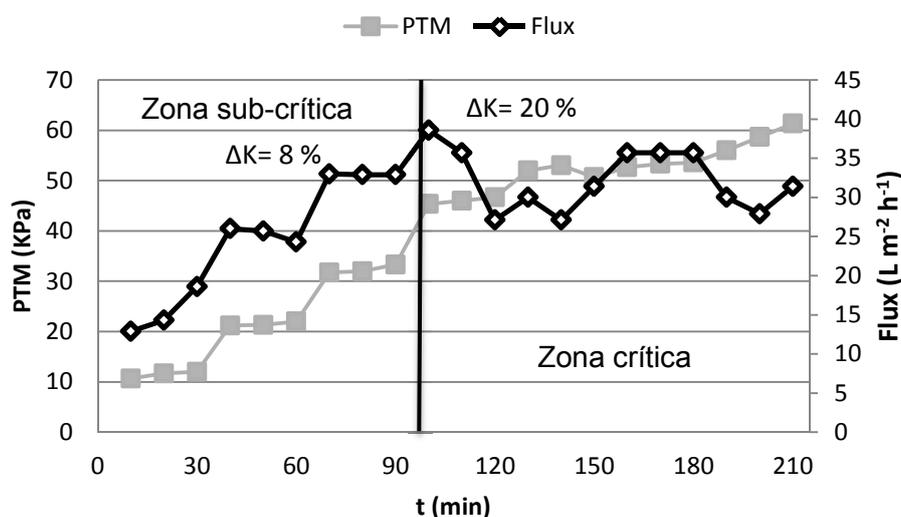
Gráfica 4.10 Prueba hidráulica con agua residual sintética.

4.3.1.2 Determinación del flux crítico y sub-crítico en el BRM

La determinación del flux crítico y sub-crítico se realizó con una fracción de la biomasa aclimatada a los compuestos en estudio, la cual tenía una concentración de SST y SSV de 4,360 mg L⁻¹ y 3,090 mg L⁻¹ respectivamente. Previamente a las pruebas, el módulo de membranas fue sometido a una limpieza química con una solución de hipoclorito de sodio (500 mg L⁻¹), retrolavándola con esta solución durante 30 minutos a un caudal de 15 mL min⁻¹ y dejándose inmersa durante 2 horas y media más en la solución.

Para la determinación de las condiciones críticas y sub-críticas se fijaron incrementos de flux constante, midiéndose el flux y la PTM cada 10 minutos. Previamente a un incremento de flux, el módulo de membranas era retrolavado con agua desionizada a un caudal de 15 mL min⁻¹ durante 30 minutos.

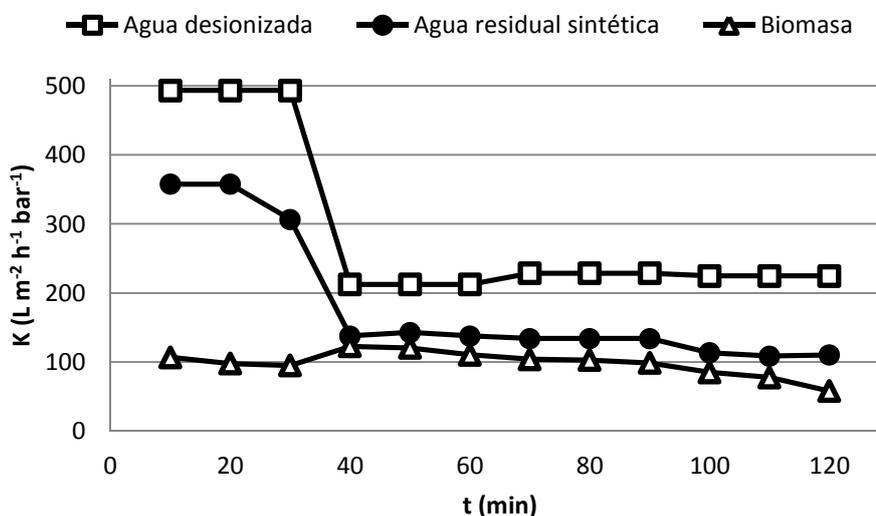
Las gráficas 4.11 y 4.12 muestran el comportamiento del flux y la PTM durante la prueba hidráulica con biomasa y la comparación de la permeabilidad de la membrana durante las pruebas con agua desionizada, agua residual sintética y biomasa.



Gráfica 4.11 Determinación de la zona crítica y sub-crítica.

La prueba hidráulica se realizó en un tiempo de 210 minutos. La prueba se inició a un flux de 11.4 L m⁻² h⁻¹ y una PTM de 10.7 KPa y se fue aumentando el flux cada 30 minutos en intervalos de flux de 7-14 L m⁻² h⁻¹, alcanzándose una PTM al final de la prueba de 61.3 KPa a un flux de 31.4 L m⁻² h⁻¹. Se puede observar en la gráfica, que después de los 100 minutos de operación, el flux empezó a decrecer y la PTM a incrementar, siendo evidente la colmatación de la membrana. Por lo tanto, para evitar

el ensuciamiento y taponamiento de la superficie de las membranas debido a la biomasa, las condiciones sub-críticas de operación del módulo de membranas son un flux menor a $38.6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ y una PTM de 45.3 KPa.



Gráfica 4.12 Permeabilidad del módulo de membranas en las tres pruebas hidráulicas.

La gráfica 4.12 se observa que durante los primeros 100 minutos de operación de la prueba hidráulica con biomasa, la permeabilidad se mantuvo casi constante debido a que el aumento del flux y la PTM fueron lineales durante las condiciones de operación que se estaban evaluando, las cuales corresponden a una operación en la zona sub-crítica.

4.4 Evaluación del sistema electrooxidación-biorreactor con membranas

El acoplamiento del reactor de electrooxidación y el biorreactor con membranas se llevó a cabo durante 29 días. El reactor electroquímico fue operado con el ánodo Ti/SnO_2 y cátodo de acero inoxidable, a una densidad de corriente de 50 mA cm^{-2} , tiempo de electrólisis de 60 min, pH de 8 y caudal de recirculación de 4 L min^{-1} ; diariamente se realizaban 3 ciclos de trabajo para cumplir con el agua requerida para la alimentación del proceso biológico. Para evitar la pasivación de los electrodos, estos eran lavados durante 15 min con una solución de ácido nítrico al 5 % (v v^{-1}) y enjuagados con agua de la llave.

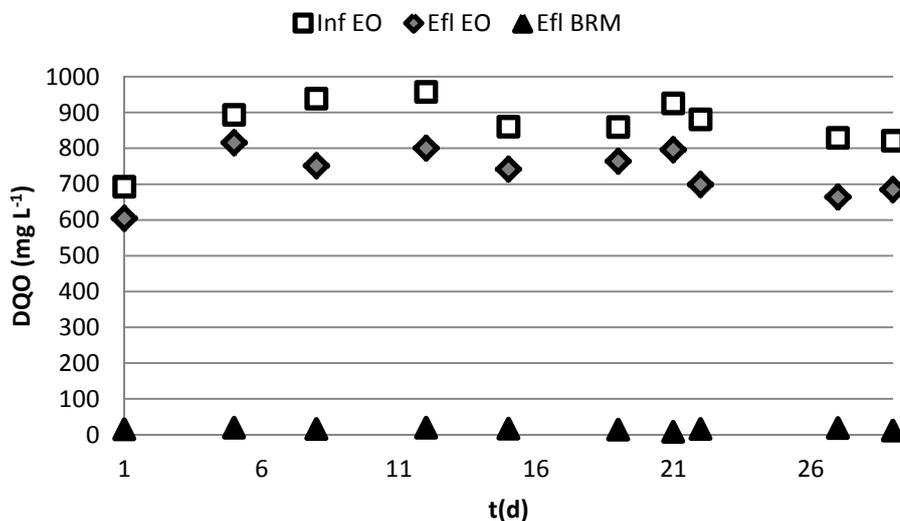
El biorreactor con membranas operó a un TRH de 6 h, TRS de 30 d, un flux de permeado $5.95 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ y flux de retrolavado $17.1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, con tiempos de succión y retrolavado de 5 min y 15 s respectivamente. El lavado de la membrana se realizó con una solución de hipoclorito de sodio a una concentración de 500 mg L^{-1} .

4.4.1 Análisis de los parámetros de respuesta durante la evaluación del acoplamiento

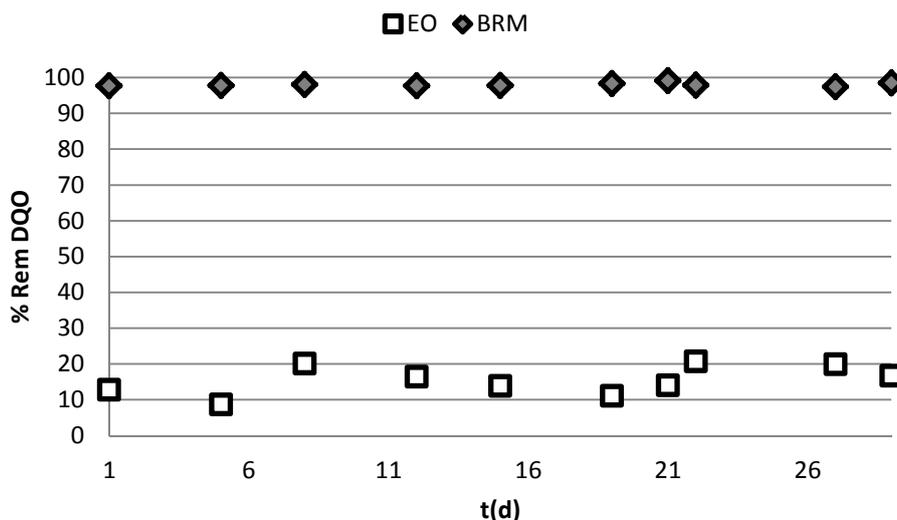
4.4.1.1 Evaluación de la remoción de DQO y N-NH₄ en el sistema

Las gráficas 4.13 y 4.14 presentan las concentraciones de DQO y porcentajes de remoción en el reactor electroquímico y biorreactor con membranas durante la evaluación del acoplamiento.

El influente y efluente del reactor electroquímico presentaron valores de DQO de 865 ± 76 y 732 ± 68 mg L⁻¹ respectivamente, obteniéndose eficiencias de remoción de 15 ± 4 %, tal comportamiento corrobora los resultados obtenidos en las pruebas de remoción de metanol. En el biorreactor con membranas la remoción de DQO desde el primero día de operación fue mayor al 95 %, obteniéndose un promedio durante el tiempo de evaluación de 98 ± 0.5 %, operando a relaciones A/M de 0.6 ± 0.1 g DQO g⁻¹ SSVLM d⁻¹ y COV de 3 ± 0.3 kg DQO m⁻³ d⁻¹, cuyo valor de A/M se encuentra por encima de los valores típicos de 0.1-0.4 g DQO g⁻¹ SSVLM d⁻¹ utilizados en los biorreactores con membrana.



Gráfica 4.13 Seguimiento de la DQO en el sistema EO-BRM.

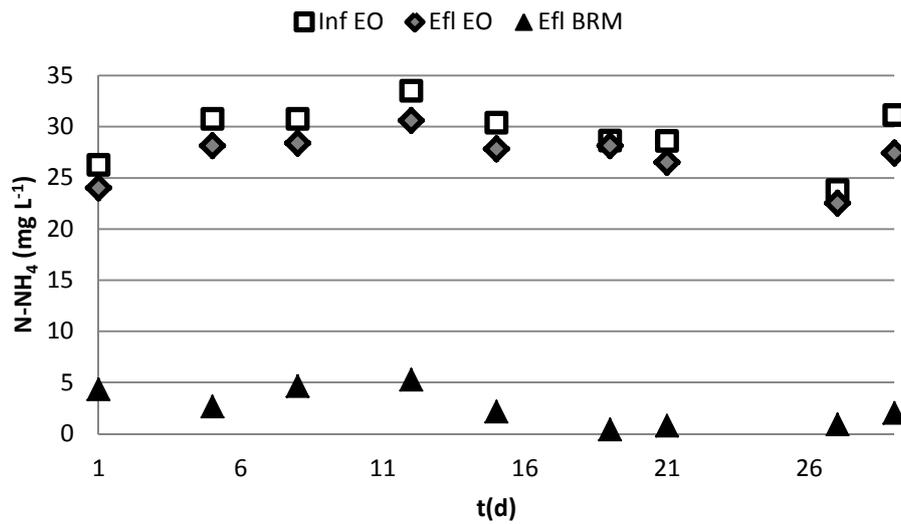


Gráfica 4.14 Porcentajes de remoción de la DQO en el sistema EO-BRM.

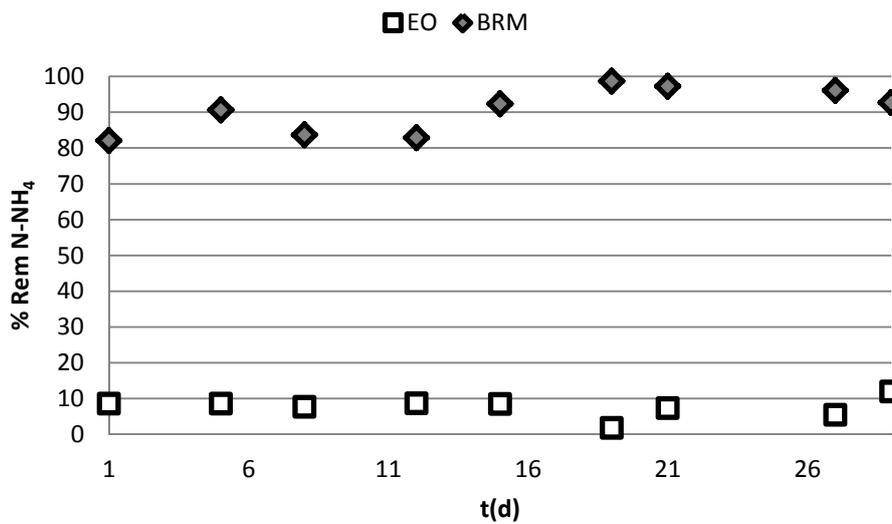
Las concentraciones de $N-NH_4$ y porcentajes de remoción del sistema electrooxidación-biorreactor con membranas se observan en las gráficas 4.15 y 4.16.

Igual que la materia orgánica, la oxidación del nitrógeno amoniacal en el reactor electroquímico fue despreciable, presentando remociones de 7.6 ± 2.8 %. Las concentraciones de nitritos y nitratos en el efluente fueron de 1.3 ± 0.4 y 4 ± 2.3 $mg L^{-1}$ respectivamente.

La remoción de $N-NH_4$ en el BRM fue del 80 al 90 % durante las dos primeras semanas de evaluación, alcanzando una eficiencia de remoción del 98 % el día 19, manteniéndose por encima del 90 % hasta el término de la evaluación y obteniéndose una remoción promedio de 91 ± 6.4 % durante los 29 días de operación; la carga de nitrógeno amoniacal promedio en el biorreactor fue de 0.02 ± 0.004 $g N-NH_4 g^{-1} SSVLM d^{-1}$. En el efluente del BRM, las concentraciones de nitritos y nitratos fueron de 7 ± 2.7 y 12.4 ± 1.5 $mg L^{-1}$ respectivamente. Esto indica que se llevaba a cabo satisfactoriamente el proceso de nitrificación, lo cual se debe al alto tiempo de retención de sólidos que se estuvo operando, permitiendo el desarrollo de microorganismos con bajas tasas de crecimiento como las nitrificantes.



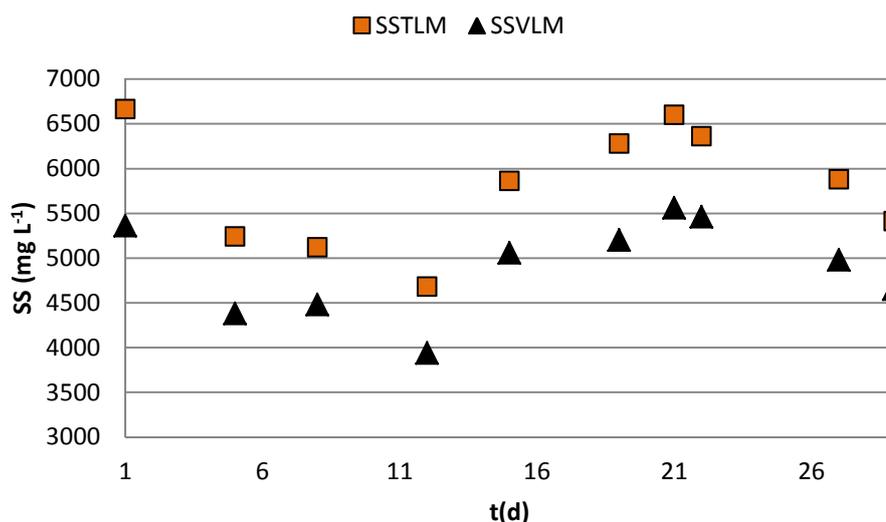
Gráfica 4.15 Seguimiento de $N-NH_4$ en el sistema EO-BRM.



Gráfica 4.16 Porcentajes de remoción de $N-NH_4$ en el sistema EO-BRM.

4.4.1.2 Cantidad de biomasa en el BRM medida como SSTLM y SSVLM

La gráfica 4.17 ilustra la variación de la concentración de SSTLM y SSVLM en el biorreactor durante la fase de evaluación.



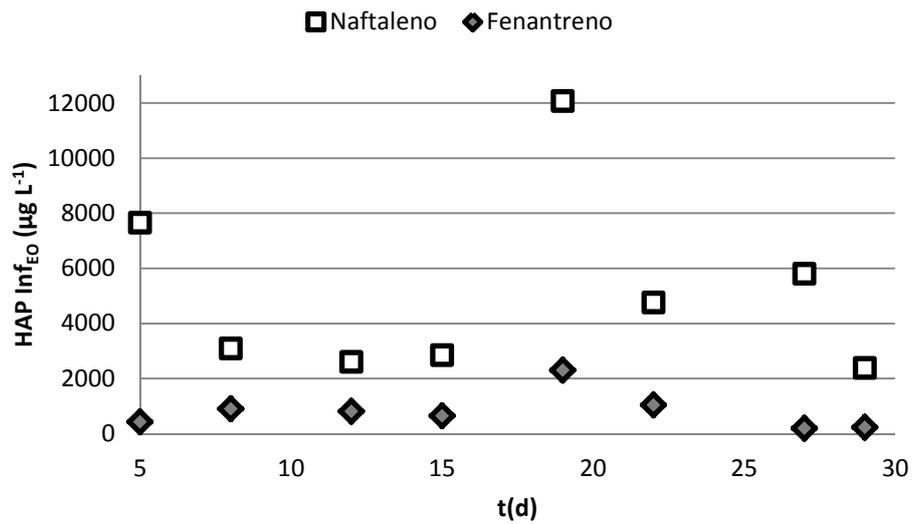
Gráfica 4.17 Seguimiento de los SSTLM y SSVLM en el BRM.

Una vez que se alcanzó una concentración de $5,000 \text{ mg L}^{-1}$ de SSVLM para cumplir con la relación A/M, se inició la evaluación del sistema operándose en un principio a un TRS de 10 d, con lo cual se extraían 150 mL de biomasa diariamente; sin embargo, se observó que bajo estas condiciones disminuía considerablemente la concentración de sólidos en el reactor, por lo que se decidió aumentar el TRS a 30 d y por consiguiente disminuir el caudal de purga de biomasa a 50 mL d^{-1} .

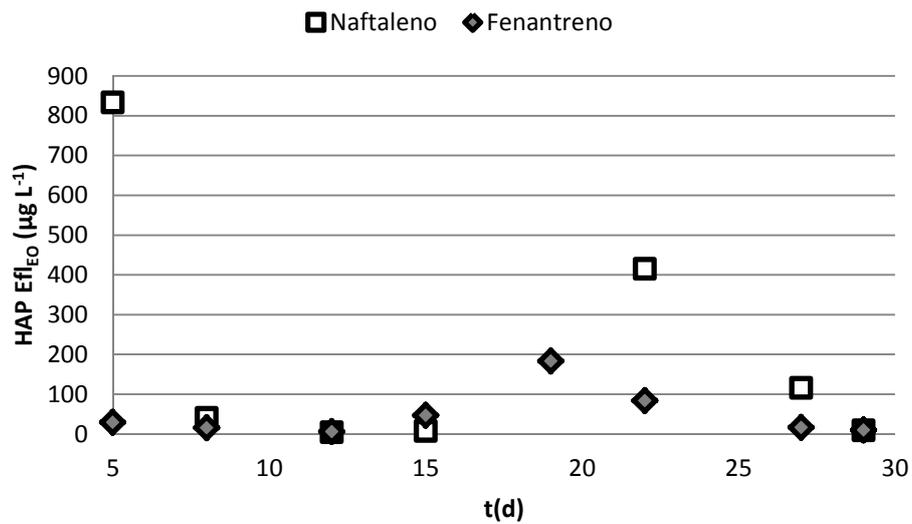
En la fase experimental se tuvieron concentraciones de SSTLM de $5,810 \pm 677 \text{ mg L}^{-1}$, de SSVLM de $4,907 \pm 528 \text{ mg L}^{-1}$ y de SSFLM de $903 \pm 194 \text{ mg L}^{-1}$.

4.4.1.3 Remoción de naftaleno y fenantreno

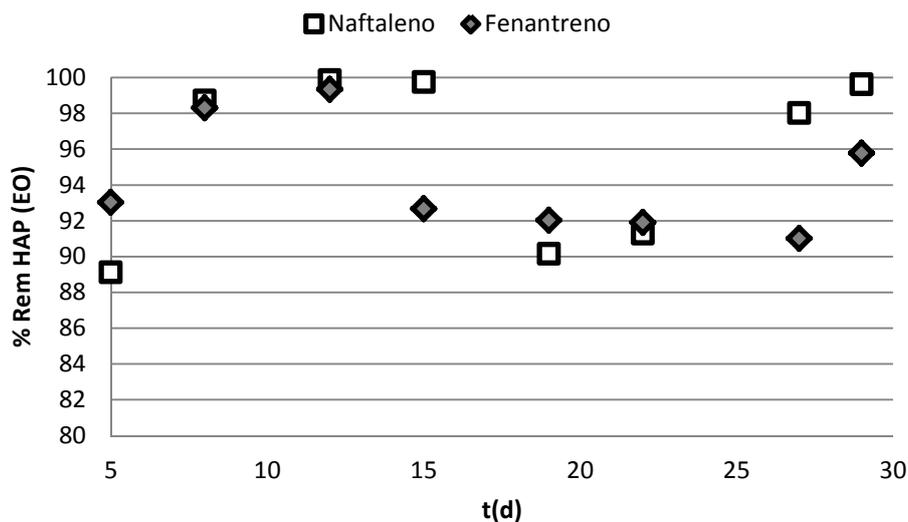
En la gráfica 4.18 se muestran las concentraciones de naftaleno y fenantreno en el influente del reactor electroquímico, las cuales tuvieron un promedio de $5,146 \pm 3,348$ y $810 \pm 675 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. En la gráfica 4.19 se presentan las concentraciones de estos compuestos determinados en el efluente del reactor electroquímico. En la gráfica 4.20 se puede observar los porcentajes de remoción de los HAP en el proceso de electrooxidación durante los 29 días de acoplamiento. En el proceso de oxidación se obtuvieron eficiencias de remoción de $96 \pm 5 \%$ para el naftaleno y $94 \pm 3 \%$ para el fenantreno.



Gráfica 4.18 Concentración de naftaleno y fenantreno en el influente del sistema EO.

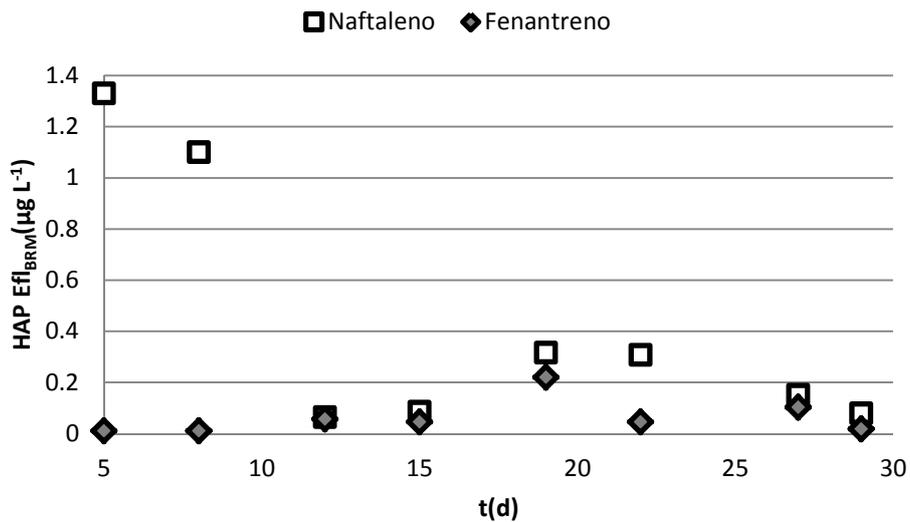


Gráfica 4.19 Concentración de naftaleno y fenantreno en el efluente del sistema EO.

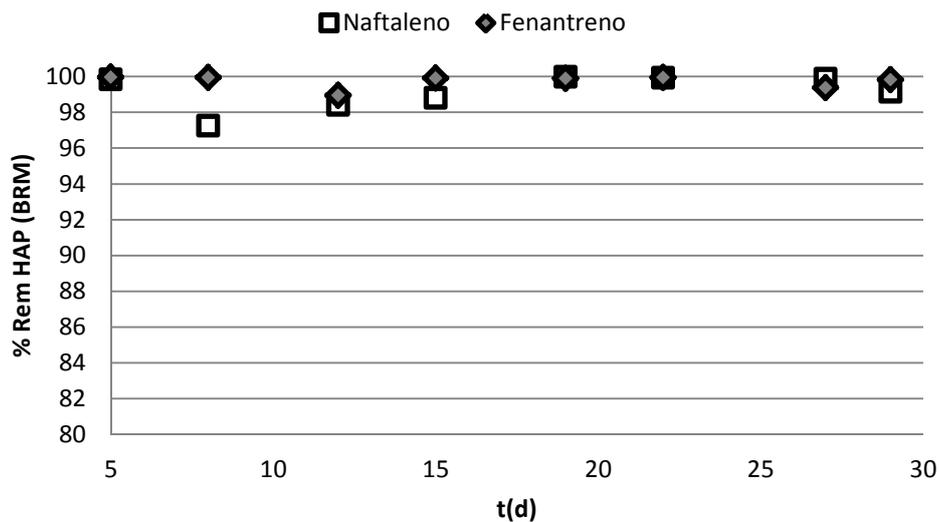


Gráfica 4.20 Porcentajes de remoción de naftaleno y fenantreno en el sistema EO.

El efluente del reactor electroquímico se introducía al biorreactor con membranas. Por lo tanto, las concentraciones de naftaleno y fenantreno en el influente al biorreactor con membranas fueron de 327 ± 454 y $49 \pm 60 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. En la gráfica 4.21 se presentan las concentraciones de naftaleno y fenantreno determinadas en el efluente del BRM. Las concentraciones promedio fueron de $0.43 \pm 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ y $0.06 \pm 0.07 \mu\text{g L}^{-1}$, para el naftaleno y fenantreno respectivamente. En la gráfica 4.22 se muestran los porcentajes de remoción de ambos compuestos obtenidos en el biorreactor con membranas. Las remociones promedio fueron de $99 \pm 0.9 \%$ para el naftaleno y de $99.7 \pm 0.4 \%$ para el fenantreno.



Gráfica 4.21 Concentración de naftaleno y fenantreno en el efluente del BRM.



Gráfica 4.22 Porcentajes de remoción de naftaleno y fenantreno en el BRM.

Al final de la evaluación, se analizó la concentración de naftaleno y fenantreno en la biomasa para determinar la cantidad de los compuestos que era removido por sorción en los sólidos. El análisis por cromatografía mostró que estaba presente una concentración de naftaleno de $0.00383 \mu\text{g g}^{-1}$ SST y de fenantreno $0.01282 \mu\text{g g}^{-1}$ SST, lo cual representa menos del 0.01 % para el caso del naftaleno y del fenantreno 0.1 % de la masa de los compuestos que era alimentado al proceso biológico. Por ello, se puede decir que casi todo el naftaleno y fenantreno remanente del proceso electroquímico fue removido por biodegradación en el BRM.

Esquivel (2013) evaluó tres biorreactores con membrana sumergida para la remoción naftaleno y fenantreno de un agua residual sintética, operando tiempos de retención hidráulico de 4 a 8 horas h, tiempos de retención de sólidos de 12 a 30 d y relaciones A/M de 0.25 a 0.51 g DQO g⁻¹ SSVLM d⁻¹. El naftaleno y fenantreno fueron completamente biodegradados cuando operaron a un tiempo de retención hidráulico y de sólidos de 8 h y 10 d respectivamente y relación A/M de 0.25 g DQO g⁻¹ SSVLM d⁻¹. Por otro lado, observó que con el aumento de la carga orgánica y disminución de los TRH y TRS, las eficiencias de remoción de los HAP decrecieron hasta un 59 % para el naftaleno y 50 % para el fenantreno. Además, bajo las mejores condiciones de trabajo detectaron concentraciones de fenantreno en la biomasa en el orden de 0.23±0.13 µg g⁻¹ SST.

También, Li y Goel (2012) evaluaron la factibilidad técnica para tratar un agua residual sintética contaminada con naftaleno y BTEX (benceno, tolueno, etil-benceno y xileno) con un biorreactor discontinuo secuencial con membrana (MSBR), obteniendo eficiencias de remoción del 99 % para todos los compuestos operando un TRH de 24 h y TRS de 20 d. A continuación se muestra una tabla comparativa (Tabla 4.22) con los resultados obtenidos en dichos trabajos y el presente.

Tabla 4.22 Comparación de los resultados obtenidos en la remoción de HAP en BRM.

Esquivel, 2013 (BRM)			Li y Goel, 2012 (MSBR)	Este trabajo (BRM)
TRH= 8 h TRS= 30 d A/M=0.25 g DQO g ⁻¹ SSVLM d ⁻¹	TRH= 6 h TRS= 21 d A/M=0.33 g DQO g ⁻¹ SSVLM d ⁻¹	TRH= 4 h TRS= 12 d A/M=0.51 g DQO g ⁻¹ SSVLM d ⁻¹	TRH= 24 h TRS= 20 d V= 2 L	TRH= 6 h TRS= 30 d A/M= 0.61±0.1 g DQO g ⁻¹ SSVLM d ⁻¹
% Rem Naf= 100	% Rem Naf=76	% Rem Naf=59	% Rem Naf=99	% Rem Naf= 99±0.9
% Rem Fen= 100	% Rem Fen=60	% Rem Fen=50	% Rem BTEX=99	% Rem Fen= 99.7±0.4

Se puede observar en la tabla que a pesar de que el BRM en el presente trabajo fue operado a altas cargas orgánicas, fue posible una remoción mayor al 99 % para los dos HAP, debido a que la pre-oxidación por el proceso electroquímico indujo un cambio en la estructura de los constituyentes del agua sintética, aumentando la eficiencia de remoción del proceso biológico. Además, la operación del biorreactor con altos tiempos de retención de sólidos pudo favorecer el crecimiento de microorganismos con un buen potencial para la degradación del naftaleno y fenantreno.

Por lo tanto, el sistema integral electrooxidación-biorreactor con membranas obtuvo eficiencias de remoción de 99.99 ± 0.01 % de naftaleno y 99.99 ± 0.02 % de fenantreno.

Capítulo 5 CONCLUSIONES

- Mediante el sistema acoplado electrooxidación-biorreactor con membranas a nivel laboratorio fue posible llevar a cabo la remoción de naftaleno y fenantreno presente en el agua residual sintética.
- La oxidación electroquímica con el ánodo Ti/IrO_2 a una densidad de corriente de 50 mA cm^{-2} , pH de 2 y tiempo de electrólisis de 60 min permitió remover 91 ± 4 y 95 ± 4 % de naftaleno y fenantreno respectivamente. Sin embargo, la evaluación de los parámetros más significativos en la oxidación de ambos compuestos con ánodos Ti/IrO_2 y Ti/SnO_2 demostró que se pueden obtener eficiencias de remoción mayores al 90 %.
- La oxidación electroquímica aumentó la biodegradabilidad del agua residual sintética contaminada con naftaleno y fenantreno. Las pruebas de inhibición inmediata utilizando un consorcio no aclimatado indicaron que el tratamiento del agua por oxidación electroquímica disminuye la inhibición del proceso de biodegradación. Además, las cinéticas de biodegradación con un consorcio aclimatado indicaron que el tratamiento del agua por electrooxidación aumenta la afinidad de los microorganismos al sustrato en el agua pre-tratada. Para trabajos futuros, se recomienda un análisis más completo del efecto de la electrooxidación en la biodegradabilidad realizando alguna otra prueba de biodegradabilidad normalizada, como lo es la prueba de Zahn Wellens.
- El acoplamiento de un proceso de oxidación electroquímica y biorreactor con membranas sumergidas para el tratamiento de un agua residual sintética en estudio permitió obtener eficiencias de remoción de naftaleno y fenantreno de 99.99 %. En el biorreactor con membranas se removieron los HAP y materia orgánica remanentes de la oxidación electroquímica a pesar del tiempo retención hidráulico y la alta relación alimento/microorganismo operadas en el sistema, estas condiciones propician una disminución en el volumen del reactor biológico requerido.

BIBLIOGRAFÍA

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1990). "Toxicological Profile for creosote", Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1995). "Toxicological Profile for Naphthalene, 1-Methylnaphthalene and 2-Methylnaphthalene", Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- Ali O.A., Tarek S.J. (2009). "Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from Ismailia Canal water by chlorine, chlorine dioxide and ozone", *Desalin. Water Treat.* 1, 289-298.
- Aloui F., Fki F., Loukil S., Sayadi S. (2009). "Application of combined membrane biological reactor and electro-oxidation processes for the treatment of landfill leachates", *Water Science & Technology*, 60(3), 605-614, Tunisia.
- Alvarez J.R. (1999). "Pressure Driven Membrane Process". Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Spain.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Martota R. (1999). "Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery", *Catalysis Today* 53, 51-59.
- Anglada A., Urtiaga A., Ortiz I. (2009). "Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review applications", *J. Chem. Technol. Biotechnol* 84, 1747-1755.
- ATV-DVWK (2002). "Aufbereitung von industrieabwasser mit Membranverfahren und Membranbelebungsverfahren-Teil 2: aerobe Membranbelebungsverfahren", KA Wasserwirtschaft, *Abwasser, Abfall* 49(11), 1563-1571.
- APHA, AWWA, WEF. (1999). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition, *American Public Health Association*, Washington, D.C.
- AWWA (1998). "Tratamiento del agua por procesos de membrana: Principios, procesos y aplicaciones", McGraw-Hill 1^a ed., 864 p., España.
- Beltran F.J., Garcia-Araya J.F., Álvarez P. (1997). "Impact of chemical oxidation on biological treatment of a primary municipal wastewater". 1 and 2. *Ozone Sci. Eng.*, 19, 495-526.
- Beer H.B. (1966).in U.S. Patent. 3.: New York. p. 99.
- Ben Aim R.M., Semmens M.J. (2002). "Membrane bioreactors for wastewater treatment and reuse: a success story", *Water Science & Technology*, 47(1), 1-5.
- Bockris J. (1992). "*Electrochemistry of cleaner environments*", Plenum, New York.
- Bolton J.R. (2001). "Ultraviolet Applications Handbook", *Bolton Photosciences Inc.*, Canada.
- Bouchez M., Blanchet D., Vandecasteele, J.P. (1995). "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by pure strains and by defined strain associations: inhibition phenomena and cometabolism". *Applied Microbiology and Biotechnology* 43, 156-164.
- Brown G.S., Barton L.L., Thomson B.M.(2003). "Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons", *Waste Manag*, 23, 737-740.
- Budavari S., O'Neil M.J., Smith A. (1989). The Merck Index. Merck & Co., Inc. Rahway, NJ, pp. 1143-1144.
- Buisson H., Cote P., Praderie M., Paillard H. (1998). "The use of immersed membranes for upgrading wastewater treatment plants", *Water Science and Technology*, 37(9), 89-95.
- Burmistrz P., Burmistrz M. (2013). "Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coke plant wastewater", *Water Science and Technology*, 68(11), 2414-2420.
- Buxton G.V., Greenstock C.L. (1988). "Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radical in Aqueous Solution", *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17,2,513-586.
- Casal I. (2004). "Biotecnología y Medio Ambiente", Sociedad española de biotecnología (SEBIOT), España.
- Cerniglia C.E. (1984). "Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons", En: Laskin A (Ed) *Advances in Applied Microbiology*, Vol. 30, *Academic Press New York*, 31-71.
- Chang I., Le Clech P., Jefferson B., Judd S. (2002). "Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment", *J. Environ. Eng.* 128(11), 1018-1029.
- Chrysikou L., Gemenetzi P., Kouras A., Manoli E, Terzi E, Samara C. (2008). "Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in northern Greece", *Environment International* 34: 210-225.
- Cicek N. (2003). "A review of membrane bio-reactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater", *Canadian Biosystems Engineering*, 45(6), 37-49.

- Cicek N., Winnen H., Suidan M.T., Wrenn B.E., Urbain V., Manem J. (1998a). "Effectiveness of the Membrane Bioreactor in the Biodegradation of High Molecular Weight Compounds", *Water Research*.
- Cicek N., Franco J.P., Suidan M.T., Urbain V. (1998b). "Using a Membrane Bioreactor to Reclaim Wastewater", *Journal American Water Works Association*.
- Cicek N., Franco J.P., Suidan M.T., Urbain V., Manem J. (1999). "Characterization and Comparison of a Membrane Bioreactor and a Conventional Activated-Sludge System in the Treatment of Wastewater Containing High-Molecular-Weight Compounds", *Water Environment Research*.
- Comninellis C. (1992). "Electrochemical treatment of wastewater containing phenol", *Trans. I. Chem.* 70 (B).
- Comninellis C. (1994). "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment", *Electrochim. Acta* 39, 1857-1862.
- Comninellis C., Chen G. (2010). "Electrochemistry for the Environment", *Springer Science and Business Media*, 564 p.p.
- Comninellis C., Nerini A. (1995). "Anodic Oxidation of phenol for wastewater treatment", *Journal of Applied Electrochemistry* 25, 23-28.
- Comninellis C., Pulgarini C. (1991). "Anodic Oxidation of phenol for wastewater treatment", *Journal of Applied Electrochemistry* 21, 703-708.
- Comninellis C., Pulgarin C. (1993). "Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes", *Journal of Applied Electrochemistry* 23(2), 108-112. ISSN 0021-891X.
- Cornel P., Krause S. (2006). "Membrane bio-reactors in industrial wastewater treatment-European experiences, examples and trends", *Water Sci. & Tech.*, 53(3), 37-44.
- Cornel P., Wagner M., Krause S. (2003). "Investigation of oxygen transfer rates in full scale membrane bioreactors", *Water Sci. Technol.* 53(3), 37-44.
- Cossu R., Polcaro A., Lavagnolo M., Mascia, M., Palmas S., Renoldi F. (1998). *Environ. Sci. Tech.* 38.
- Cram S., Ortiz R., Paéz R. (2004). "Hidrocarburos aromáticos policíclicos" 173-199 pp. En: Fernandez, A., Yarto, M. y Castro, J. (compiladores). Las sustancias tóxicas persistentes. INE-Semarnat, México.
- Defrance L., Jaffrin M.Y. (1999). "Comparison between filtration at fixed transmembrane pressure and fixed flux: application to a membrane bio-reactor used for wastewater treatment", *Journal of Membrane Science*, 152, 203-210.
- Domenech X., Jardim W.F., Litter M.I. (2004). "Advanced Oxidation Processes for Contaminant Removal. In: Contaminants Removal by Heterogeneous Photocatalysis", *Editorial CIEMAT*, España.
- Dufresne R., Lavalley H., Lebrun R., Lo S. (1998). "Comparison of performance between membrane bioreactor and activated sludge system for the treatment of pulping process wastewaters", *J. Tappi.* 81, 131-135.
- Eckenfelder W.W., Musterman J.L. (1995). "Activated sludge treatment for industrial wastewater", *Technomic Pub. Co.*, 281 p.
- Engwall M., Pignatello J.J., Grasso D. (1999). "Degradation and detoxification of wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-phenon reaction", *Water Res* 33, 1151-1158.
- Environmental Protection Agency (USEPA) (1987). "Health and Environmental Effects Profile for Phenanthrene". Prepared by the Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health.
- Environmental Protection Agency (USEPA) (1996). "Best Demonstrated Available Technology (BDAT) Background Document for Wood Preserving Wastes F032, F034 and F035", Office of Solid Waste, Washington, D.C.
- Environmental Protection Agency (USEPA) (2008). "Reregistration Eligibility Decision (RED): Naphthalene", Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticides Programs, U.S. Government Printing, Washington, D.C.
- Esplugas S., Contreras S., Ollis D. (2004). "Engineering aspects of the integration of chemical and biological oxidation: simple mechanistic models for the oxidation treatment", *Journal of Environmental Engineering* 130(9), 967-974. ISSN 0733-9372.
- Esquivel A. (2013). "Remoción de naftaleno y fenantreno en biorreactores con membrana sumergida", Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Jiutepec, Morelos.

- Fane A., Fell C., Hodgson P., Leslie G., Marshall K. (1989). "Microfiltration of Biomass and Biofluids: Effects of Membrane Morphology and Operating Conditions", *Proc. of the Fifth World Filtration Congress*, pp. 320-329.
- Feng J., Houk L., Johnson D., Lowery S., Carey J. (1995). "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: The electrochemical incineration of benzoquinone", *Journal of the Electrochemical Society* 142(11), 3626-3632. ISSN 0013-4651.
- Fernández-Alba A.R., Hernando L., Díaz G., Chisti Y. (2000). "Toxicity of Pesticides in Wastewater: A Comparative Assessment of Rapid Bioassays", Spain.
- Foti G., Gandini D., Comninellis C. (1997). "Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes", *Current Topics in Electrochemistry*, 5, 71-91.
- Foti G., Gandini D., Comninellis C., Perret A., Haenni W. (1999). "Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anode". *Electrochem. Solid State Lett.*, 2, 228-230.
- Gandini D., Mahé E., Michaud P., Haenni W., Perret A., Comninellis C. (2000). "Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 30, No. 12, 1345-1350, ISSN 1572-8838.
- Glaze W., Kang J.W., Chapin D.H. (1987). "Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation", *Sci. Eng.*, 9, 4, 335-352.
- Glaze W., Kang J.W. (1989). "Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated with TCE and PCE: Laboratory Studies" *J. AWWA* 81, 5, 57-63.
- Grimmer G., Dettbarn G., Jacob J. (1993). "Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in highly exposed coke plant workers by measurement of urinary phenanthrene and pyrene metabolites (phenols and dihydrodiols)", *Int Arch Occup Environ Health* 65(3):189-199.
- Hernández A., Tejerina F., Arribas J.I., Martínez L., Martínez F. (2002). "Microfiltración, Ultrafiltración y Osmosis Inversa", Universidad de Murcia, 140 pp.
- Hornsby A., Wauchope R., Herner A. (1996). "Pesticide properties in the environment", Springer-Verlag New York Inc, New York, USA, 227 p.p.
- Houk L., Johnson S., Feng J., Houk R., Johnson D. (1998). "Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte", *J. Appl. Electrochem.* (28).
- Houston P.L., Pignatello J. (1999). "Degradation of Selected Pesticide Active Ingredients and Commercial Formulations in Water by the Photo-Assisted Fenton Reaction", *Water Research* 33(5), 1238-1246.
- Howell J.A. (1995). "Sub-critical flux operation of microfiltration", *J. Membr. Sci.* 107,165-171.
- Ifelebuegu M. O. (2011). "The Fate and Behavior of Selected Endocrine Disrupting Chemicals in Full Scale Wastewater and Sludge Treatment Unit Processes", *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, United Kingdom.
- International Agency for Research of Cancer, World Health Organization (2002). "Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans". pp. 367-345, Lyon, France.
- Jacobs L.E., Weavers L.K., Yu-Ping C. (2008). "Direct and indirect photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in nitrate-rich surface waters", *Environ. Toxicol. Chem* 27: 1643-1648.
- Johnsen A.R., Karlson U. (2007). "Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bioavailability, and microbial degradation", *App. Microbio. Biotechnology* 76: 533-543.
- Johnson S., Houk L., Feng J., Houk R., Johnson D. (1999). "Electrochemical incineration of 4 chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry", *Environmental Science & Technology* 33 (15), 2638-2644. ISSN 0013-936X.
- Judd S. (2004). "A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment", *Water Sci. Technol.* 49(2), 229-235.
- Judd S. (2006). "The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment", Elsevier, New York.
- Kotz R., Stucki S., Carcer B. (1991). "Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes", *Journal of Applied Electrochemistry* 21(1), 14-20. ISSN 0021-891X.
- Kelley I., Cerniglia C.E. (1995). "Degradation of a mixture of high-molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by a Mycobacterium strain PYR-1", *Soil Contamination* 4:77-91.

- Kempen R., Draaijer H., Postma H. (1997). "A membrane bioreactor for industrial effluent", *MBR1-Proc. 1st Intl. Mtg. on Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*, Cranfield University, UK.
- Krauss M., Wilcke W., Zech W. (2000). "Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: Depth distribution as indicator of different fate", *Environmental Pollution* 110: 79-88.
- Krauth K., Staab K. (1994). "Pressurized biomembrane reactor for wastewater treatment", *Proc. Hydrotop.*, Marseille, France, 555-562.
- Lair A., Ferronato C., Chovelon J.M. Herrman J.M. (2008). "Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: an investigation in the influence of inorganic anions", *J Photochem Photobiol* 193, 193-203.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. (1993). "Photochemical Process for Water Treatment", *Chemical Reviews* 93, 671-698.
- Ledakowicz S., Solecka M. (2000). "Impact of advanced oxidation processes on the biodegradation kinetics of industrial wastewater", *Water Science & Technology*, 41(12), 157-164.
- Li L., Goel R. (2012). "Biodegradation of naphthalene, benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene in batch and membrane bioreactors", *Environmental. Engineering Science* 29 (1), 42-51.
- Li N., Fane A., Ho W.S., Matsuura T. (2008). "Advanced Membrane Technology and Applications", *John Wiley & Sons, Inc. Publication*, Hoboken, New Jersey.
- Liu, L., Zhao, G., Pang, Y., Gao, J., Liu, M., "Integrated Biological and Electrochemical Oxidation Treatment for High Toxicity Pesticides", *Industrial & Engineering Chemistry* 49, 5496-5504, U.S.A.
- Lyman W., Reehl W., Rosenblatt D. (1990). "Handbook of Chemical Property Estimation Methods", 2nd printing, *American Chemical Society*, Washington, D.C.
- Mabey W.R., Smith J.H., Podoll R.T. (1982). "Aquatic fate process data for organic priority Pollutants", U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards, Washington, D.C. EPA 440/4-81-014.
- Manariotis I.D., Karapanagioti H.K., Chrysikopoulos C.V. (2011). "Degradation of PAHs by high frequency ultrasound", *Water Res* 45, 2587-2594.
- Martinez-Huitle C., Quiroz M., Comninellis C., Ferro S., De Battisti A. (2004). "Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes", *Electrochimica Acta* 50(4), 949-956. ISSN 0013-4686.
- Martinez-Huitle C., Ferro S. (2006). "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes", *Chemical Society Reviews* 35, 1324-1340. ISSN 0306-0012.
- McConkey B.J., Hewitt L.M., Dixon D.G., Greenberg B.M. (2002). "Natural sunlight induced photo-oxidation of naphthalene in aqueous solution", *Water Air Soil Pollut.* 136, 347-359.
- Metcalf and Eddy, Inc. (2003). "Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse", McGraw Hill, New York, 1334 pp.
- Miller J.S., Olejnik D. (2004). "Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in water solution", *Ozo. Sci. Eng.* 26, 453-464.
- Millette D., Barker J. F., Comeau Y., Butler B.J., Frind O.E., Clement B., Samson R. (1995). "Substrate interaction during aerobic biodegradation of creosote-related compounds: A factorial batch experiment", *Environ Sci Technol* 29, 1944-1952.
- Morselli L., Zappoli S. (1988). "PAH determination in samples of environmental interest", *Sci Total Environ* 73:257-266.
- Muff J., Sogaard E. (2010). "Electrochemical degradation of PAH compounds in process water: a kinetic study on model solutions and a proof of concept study on runoff water from harbor sediment purification", *Water Sci. Technol* 61:2043-2051.
- OECD (1992). Guidelines for the Testing of Chemicals, Ready biodegradability. 301A. "DOC Die-away test". Organization for Economic Cooperation and Development. Paris, Francia. pp. 1-18
- OECD (2010). Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2: Effects on Biotic Systems. Test No. 209: Activated Sludge, Respiration Inhibition Test.
- Ottenbrite R.M., Albertsson A.C. (1992). "Discussion on degradation terminology". *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, RU. 73-93.

- Perez-Estrada L.A., Malato S., Gernjak W., Aguera A., Thurman E. M., Ferrer I. (2005). Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway. *Environ Sci Technol*; 39:8300–6.
- Preuss R., Angerer J., Drexler H. (2003). "Naphthalene – A environmental and occupational toxicant", *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 17, 556-576.
- Qu X., Gao W., Han M., Chen A., Liao B. (2012). "Integrated thermophilic submerged aerobic membrane bioreactor and electrochemical oxidation for pulp and paper effluent treatment-toward system closure", *Bioresource Technology* 116, 1-8.
- Quiroz M.A., Bandala E.R., Martínez-Huitle C.A. (2011). "Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media", México.
- Quiroz M.A., Ferro S., Martínez-Huitle C., Meas Y. (2006). "Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment", *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17, 227-236. ISSN 0103-5053.
- Rajeshwar, K. (1986). "Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution", *Chemistry and Industry* 12, 454-458.
- Rajeshwar K., Ibanez J.G., Swain G.M. (1994). "Electrochemistry and the environment", *J. appl. Electrochem.* 24, 1077-1091.
- Ramesh B., Sasi S., Raravanan K., Vadivel N. (2011). "Treatment of Engine Oil Effluent by Electrooxidation and Aerobic Biological Degradation", *Sustain. Environ. Res.* 21(2), 109-116, India.
- Rodgers J., Jedral W., Bunce N. (1999). "Electrochemical oxidation of chlorinated phenols", *Environ. Sci. Tech.* (33), 1453-1457.
- Rodrigo M., Michaud P., Duo I., Panizza M., Cerisola G., Comninellis C. (2001). "Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment", *Journal of Electrochemical Society* 148(5), D60-D64. ISSN 0013-4651.
- Rosenberger S. (2003). "Charakterisierung von belebtem Schlamm in Membranbelebungsreaktoren zur Abwasserreinigung", *Fortschr. Ber. VDI Reihe 3 Nr. 769*. Dusseldorf: VDI Verlag. ISBN 3-18-376903-4.
- Rosenberger S., Krüger U., Witzig R., Manz W., Szewyk U., Kraume M. (2002). "Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater", *Water Res.*, 36, 413-420.
- Sangster, J. (1989) "Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds", *J. phys. chem. Ref. Data*, 18, 1128.
- Sax N.I., Lewis R.J. (1987). *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11th Ed., New York, Van Nostrand Reinhold, p. 806.
- Schwarzenbach R., Gschwend P., Imboden D. (1993). "Environmental Organic Chemistry", *Wiley*, New York.
- Scott J.P., Ollis D.F. (1995). "Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment: Review and Recommendations", *Environmental Progress* 14, 88-103.
- Seigneur C., Pulgarin C., Péringer P., Comninellis C., Plattner P. (1992). "Degradation of industrial organic pollutants. Electrochemical and biological treatment and combined treatment", *Swiss Chem.* (14).
- Seo G.T., Lee T.S., Moon B.H., Choi K., Lee H.D. (1997). "Membrane separation activated sludge for residual organic removal in oil wastewater", *Wat. Sci. & Tech.* 36(12), 275-282.
- Shi K. L., Lederberg J. (1976). "Chloramine mutagenesis in *Bacillus subtilis*", *Science*, 192: 1141-1143.
- Shimizu Y., Rokudai M., Tohya S., Kayaware E., Yazawa T., Tanaka H., Eguchi K. (1989). "Filtration Characteristics of Charged Alumina Membranes for Methanogenic Waste", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 22: 635-641.
- Shuttleworth K.L., Cerniglia C.E. (1996). "Bacterial degradation of low concentrations of phenanthrene and inhibition of naphthalene", *Microb Ecol* 31, 305-317.
- Sims R.C., Overcash M.R. (1983). Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Residue Rev.* 1: 2-68.
- Somich C.J., Muldoon M.T., Keaney P.C., "On Site Treatment of Pesticide Waste and Rinsate Using Ozone and Biologically Active Soil", *Environmental Science and Technology* 24, 745-749.
- Souza J., Martínez-Huitle C., Ribeiro D. (2011). "Electrochemical treatment for removing petroleum polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from synthetic water using DSA- type anode", *Sustain. Environ. Res.* 21(5), 329-335.

- Stephenson T., Judd S., Jefferson B., Brindle K. (2000). "Membrane Bioreactors For Wastewater Treatment", *IWA Publishing*, London.
- Storer J., De Leon I., Millikan L. (1984). "Human absorption of crude coal tar products", *Arch Dermatol.* 120: 874-877.
- Stringfellow W.T., Aitken M.D. (1995). "Competitive metabolism of naphthalene, methyl-naphthalenes, and fluorene by phenanthrene-degrading Pseudomonads". *Appl Environ Microbiol* 61, 357-362.
- Stucki S., Kotz R., Carcer B., Suter W. (1991). *J. Appl. Electrochem.* 21.
- Sutton P.M., Mishra P.N., Crawford P.M. (1994). "Combining biological and physical processes for complete treatment of oily wastewaters", *Int. Biodeter. Biodeg.* 33, 3-21.
- Szpyrkowicz J., Naumczyk F., Zillio-Grandi, F. (1995). *Wat. Res.* 29.
- Thiele S., Brummer G. (2002). "Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions", *Soil Biology Biochemistry* 34, 733-735.
- Thorsen W., Cope W.G., Shea D. (2004). "Bioavailability of PAHs: Effects of soot carbon and PAH source", *Environmental Science & Technology* 38: 2029-2037.
- Tran L., Drogui P., Mercier G., Blais J. (2009). "Electrolytic Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Creosote Solution Using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ Circular Mesh Electrodes", *Journal of Environmental Engineering*.
- Trasatti S. (2000). "Electrocatalysis: understanding the successes of DSA®", *Electrochimia Acta* (45), 15-16, 2377-2385, ISSN 0013-4686.
- Triantafyllaki S., Dassenakis E., Paraskevopoulou V., Giannikopoulos N. (2010). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the area of a Greek petroleum refinery", *Rapp. Comm. int. Mer Médit.*, 39, Athens, Greece.
- Tumey G., Goerlitz D. (1990). "Organic contamination of ground water at Gas Works Park", Seattle, Washington. *Ground Water Monit Rev* 19(3):187-198.
- Urbain V., Mobarry B., de Silva V., Stahl D., Rittmann B., Manem J. (1998). "Integration of performance, molecular biology and modeling to describe the activated sludge process". *Water Science and Technology*, 37(4-5): 223-229.
- Verschueren K. (1996). "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals", 3rd Ed., New York, Van Nostrand Reinhold, pp. 1349-1359.
- Volke T., Velasco J. (2002). "Tecnologías de remediación para suelos contaminados", *Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT)*, 64 pp., México, D.F.
- Wang Y., Huang X., Yuan Q. (2005). "Nitrogen and carbon removals from processing wastewater by anoxic/aerobic membrane bioreactor", *Proc. Biochem.*, 40, 1733-1739.
- Walsh F. (1990). "Un primer curso de ingeniería electroquímica", Ed. Club Universitario, España.
- Water Environment Federation (WEF) (2006). "Membrane Systems for Wastewater Treatment", *McGraw-Hill*, USA.
- Wen S., Zhao J., Sheng G., Fu J., Peng P. (2003). "Photocatalytic reactions of phenanthrene at Ti/O₂ water interferences", *Chemosphere* 50: 111-119.
- Wilcke W. (2007). "Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil", *Geoderma* 141: 157-166.
- World Health Organization (1983). "International Agency for Research on Cancer (IARC) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Polynuclear Aromatic Compounds", Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. , Volume 32. IARC, UK., pp. 477.
- Zaloum R., Lessard S., Mourato D., Carriere J. (1994). "Membrane bioreactor treatment of oily waste from a metal transformation mill", *Wat. Sci. & Tech.* 30 (9), 21-27.

Anexo A Condiciones de operación de las pruebas de electrooxidación

Diseño experimental: 2⁴ con 2 puntos al centro

Ánodo: Ti/IrO₂ área: 110 cm²

Cátodo: Acero inoxidable área: 110 cm²

Experimento	t _{electrólisis} (min)	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	Qr (L min ⁻¹)	pH _{inf}	pH _{efl}	Cond _{inf} (μS cm ⁻¹)	Cond _{efl} (μS cm ⁻¹)	T _{inf} (°C)	T _{efl} (°C)	SDT _{inf} (mg L ⁻¹)	SDT _{efl} (mg L ⁻¹)	DQO _{inf} (mg L ⁻¹)	DQO _{efl} (mg L ⁻¹)	% Rem DQO
1	60	50	2	8.04	9.18	3190	3210	21.7	41	1635	1648	784.7	727.4	7.3
2	60	50	2	2.05	2.07	5700	5340	24	37.5	3010	2790	737.8	655.79	11
3	60	10	2	8.01	8.5	3170	3170	25.9	27.7	1629	1624	705.8	661.6	6.3
4	60	10	4	2.05	1.95	8740	8380	22.1	27.3	4720	4510	673.3	633.3	6
5	60	50	4	2.05	1.97	7350	6590	24.1	37.2	3920	3500	636.5	528.2	17
6	20	50	4	8.09	8.75	3200	3200	24.8	34.6	1642	1644	604.5	586.4	3
7	60	10	4	8	7.62	3240	3200	22.3	27	1665	1643	667.9	649.5	2.8
8	60	10	2	2.04	2.04	6920	6740	25.6	28.9	3670	3560	498.7	524.5	4.9
9	20	50	2	2.05	2	7430	7050	27.5	32	3960	3960	620.5	633.1	2
10	20	10	2	7.98	8	3340	3360	25.9	27	1718	1727	616.6	591.3	4.2
11	20	10	4	2.05	1.85	1070	9800	23	27	5500	5340	619	607.7	1.8
12	40	30	3	4.99	4.45	3290	3340	25.9	32.1	1693	1717	593.3	561	5.4
13	20	10	4	8	7.67	3280	3270	25.8	26.4	1684	1683	571	557.6	2.4
14	20	50	2	8.01	8.99	3430	3530	22.9	31.8	1768	1797	695	674	3
15	40	30	3	4.99	4.94	3380	3480	23.7	31.5	1742	1791	712.3	664.9	6.7
16	20	50	4	2.05	1.94	6830	6610	24.8	29.5	3620	3490	676.1	653.2	3.4
17	20	10	2	2.17	1.92	8890	8690	22	23.4	4800	4800	751	703.8	6.3
18	60	50	4	8.06	9.12	3210	3350	22.1	43.5	1646	1708	723.9	651.7	10

Diseño experimental: 2³ con 1 repetición

Ánodo: Ti/IrO₂ área: 110 cm²

Cátodo: Acero inoxidable área: 110 cm²

Qr=4 L min⁻¹

Experimento	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	t _{electrólisis} (min)	V _i (V)	V _f (V)	I _i (A)	I _f (A)	pH _{infi}	pH _{eff}	Cond _{infi} (μS cm ⁻¹)	Cond _{eff} (μS cm ⁻¹)	T _{infi} (°C)	T _{eff} (°C)	SDT _{infi} (mg L ⁻¹)	SDT _{eff} (mg L ⁻¹)	DQO _{infi} (mg L ⁻¹)	DQO _{eff} (mg L ⁻¹)	% Rem DQO
1	10	20	5.6	5.2	1.1	1.1	2.07	2.02	7160	7070	22.3	23.9	3810	3750	665.31	657.31	1.2
2	50	60	12.5	10.5	5.5	5.5	2.04	2.05	7460	6920	22.3	34.7	3980	3620	663.5	608.6	8.3
3	50	20	20.8	17.5	5.5	5.5	8.02	8.78	3360	3530	23.2	33.2	1733	1818	671.51	645.1	3.9
4	50	60	20.2	14.7	5.5	5.5	8.09	9.63	3390	3580	23.2	41.7	1742	1829	653.7	615.01	5.9
5	10	20	6.5	6.4	1.1	1.1	8	8	3390	3420	22.3	24.2	1747	1760	781.06	771.83	1.2
6	50	20	14.3	12.7	5.5	5.5	2.02	1.9	5910	5720	23.2	28.8	3120	3020	780	759.9	2.6
7	10	60	6.4	6	1.1	1.1	7.96	8.29	3400	3470	22.8	26.3	1753	1788	777	743	4.4
8	10	60	5.4	5.1	1.1	1.1	2.01	2	6520	5530	23	26	3290	2910	759.4	741.8	2.3
9	10	20	5	4.9	1.1	1.1	2	1.9	5810	5700	22	24	3060	3000	743.6	734	1.3
10	50	60	13.5	10.7	5.5	5.5	1.97	2.23	5220	4780	23	36.4	2740	2490	763	696	8.8
11	50	20	20.5	17.6	5.5	5.5	8	9	2570	2660	24	34	1304	1350	755.3	722.2	4.4
12	50	60	20	14.6	5.5	5.5	8.03	9.51	3310	3450	25.4	43.6	1704	1773	734.8	690.7	6
13	10	20	6.4	6.3	1.1	1.1	7.98	8.1	3380	3380	25.3	26.7	1737	1739	767.7	753.9	1.8
14	50	20	11.9	10.9	5.5	5.5	2.05	2.09	7550	7370	25.9	31	4030	3930	779	747.7	4
15	10	60	6.3	6	1.1	1.1	7.97	8.52	3380	3340	25.5	28.8	1738	1736	791.5	740.4	6.5
16	10	60	4.6	4	1.1	1.1	2.04	1.97	8180	7910	25.8	28.4	4400	4260	754.2	737.1	2.3

Qr=4 L min⁻¹

Diseño experimental: 2³ con 1 repetición

Ánodo: Ti/SnO₂ área: 110 cm²

Cátodo: Acero inoxidable área: 110 cm²

Experimento	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	t _{electrólisis} (min)	V _i (V)	V _f (V)	I _i (A)	I _f (A)	pH _{inf}	pH _{eff}	Cond _{inf} (μS cm ⁻¹)	Cond _{eff} (μS cm ⁻¹)	T _{inf} (°C)	T _{eff} (°C)	SDT _{inf} (mg L ⁻¹)	SDT _{eff} (mg L ⁻¹)	DQO _{inf} (mg L ⁻¹)	DQO _{eff} (mg L ⁻¹)	% Rem DQO
1	10	20	5.7	5.1	1.1	1.1	1.95	1.95	4530	4520	24.8	26.6	2370	2360	747.5	734.4	1.8
2	50	60	13.9	11.8	5.5	5.5	1.9	1.97	4780	4230	27.1	40.1	2510	2180	746.6	694.7	6.9
3	50	20	18.5	16.7	5.5	5.5	7.95	9.3	2310	2450	29.2	36	1169	1236	755.9	729.1	3.5
4	50	60	19	16	5.5	5.5	8.18	9.88	2360	2540	29	45.5	1193	1268	731	706	3.4
5	10	20	5.9	6	1.1	1.1	8.02	8.44	2380	2370	32.6	33	1204	1195	743.6	713.7	4.1
6	50	20	12.1	11.2	5.5	5.5	1.92	1.93	4020	4020	31.6	35.6	2080	2070	737.5	716.6	2.8
7	10	60	6.2	7.2	1.1	1.1	8	8.9	2470	2490	31	31.5	1248	1259	734.7	697.7	5.3
8	10	60	4.7	4.9	1.1	1.1	2.05	2.07	3930	3540	28.8	29	2040	1823	752.5	703.9	6.5
9	10	20	5.3	5.2	1.1	1.1	2.05	2.08	4180	4380	23.1	24.8	2170	2280	747.5	730.2	2.3
10	50	60	12.5	10.9	5.5	5.5	2.03	2.01	4451	4180	23.6	36.7	2320	2160	730.2	670.3	8.2
11	50	20	20.8	17.4	5.5	5.5	7.95	9.13	2510	2620	24.9	34.4	1269	1329	724.6	702.3	3.1
12	50	60	20.2	15.3	5.5	5.5	7.93	9.79	2500	2760	25.2	43.7	1264	1383	709.3	690.52	2.6
13	10	20	6.1	6.3	1.1	1.1	7.97	8.5	2660	2650	33.3	32.5	1344	1332	664.5	630.8	5
14	50	20	12	11.9	5.5	5.5	1.99	2	4440	4120	31.8	35.2	2290	2120	627.1	614.7	2
15	10	60	6.1	6	1.1	1.1	8.06	9.12	2530	2530	31.2	31.7	1287	1284	639.8	604.3	4.8
16	10	60	4.5	4.6	1.1	1.1	2.06	2.08	4350	3960	28.9	29.2	2260	1900	628.6	589.6	6.2

Anexo B Parámetros fisicoquímicos del acoplamiento del reactor de electrooxidación y biorreactor con membranas

t(d)	Influyente electrooxidación				Efluente electrooxidación			
	pH	SDT(mg L ⁻¹)	Cond(μS cm ⁻¹)	T(° C)	pH	SDT(mg L ⁻¹)	Cond(μS cm ⁻¹)	T(° C)
1	8.16	1706	3320	25	8.78	1809	3510	41
2	8	1785	3460	23.2	8.58	1809	3510	33
3	8	1785	3460	23.2	8.58	1809	3510	33
4	7.96	1790	3470	24.3	8.78	1809	3510	40
5	7.96	2040	3930	25.9	7.65	1817	3510	36.3
6	7.95	1786	3470	24.8	8.78	1809	3510	32.1
7	7.99	1762	3430	26.4	9.45	1786	3470	33.2
8	7.95	1748	3400	24.1	8.4	1838	3560	35.1
9	8.07	1427	2800	28.4	8.83	1329	2620	36.9
12	8.07	1427	2800	28.4	8.83	1329	2620	36.9
13	7.97	1706	3330	23.7	8.27	1656	3230	34.3
15	8.07	1818	3530	21.4	8.3	1876	3630	33.2
19	8.05	1888	3650	22.8	8.35	1960	3770	37
21	8.06	1844	3570	25.4	8.41	1881	3640	34.9
22	7.97	1767	3450	28.2	8.16	1859	3610	36.5
25	7.97	1767	3450	28.2	8.16	1859	3610	36.5
26	8.03	1636	3190	31.8	7.96	1662	3240	33.7
27	7.94	1516	2970	27.7	8.15	1558	3040	37.6
28	7.94	1516	2970	27.7	8.15	1558	3040	37.6
29	8	1775	3450	26.7	8.28	1827	3540	37.8

t(d)	Influente BRM				Efluente BRM				PTM(cm Hg)	PTM(kPa)
	pH	SDT(mg L ⁻¹)	Cond(μS cm ⁻¹)	T(° C)	pH	SDT(mg L ⁻¹)	Cond(μS cm ⁻¹)	T(° C)		
1	7.21	1706	3320	30.5	7.14	1627	3170	27.3	10	13
2	7.21	1706	3320	30.5	7.14	1627	3170	27.3	16	21
3	7.51	1750	3400	26.1	6.94	1601	3110	25.9	18	24
4	7.75	1847	3580	24.1	6.91	1797	3490	25.1	26	35
5	7.71	1817	3510	34.9	7.34	1689	3290	23.1	30	40
6	7.44	1781	3460	28.9	7.44	1781	3460	28.9	29	39
7	7.21	1786	3470	28.9	7.15	1641	3200	27	29	39
8	6.99	1838	3560	35.1	7.59	1911	3690	21.2	7.5	10
9	7.4	1839	3560	26.5	7	1911	3690	21.2	7.5	10
12	7.08	1436	2820	23	7.08	1206	2380	26.8	22	29
13	7.7	1681	3270	34.4	6.86	1403	2750	20.6	24	32
15	7.64	1876	3630	34.7	7.02	1557	3040	21.6	5	7
19	7.16	1960	3770	36.3	7.04	1636	3190	22	20	27
21	7.8	1881	3640	34.9	7.08	1648	3210	23.3	24	32
22	7.79	1867	3620	37.4	6.84	1684	3280	24	24	32
25	7.22	1773	3440	22.6	7.23	1571	3070	27	23	31
26	7.16	1764	3440	34.2	7.06	1318	2590	26.8	26	35
27	7.68	1565	3060	39.3	6.05	1802	3490	23.7	29	39
28	7.62	1774	3440	31.8	7.02	1646	3210	25	7.5	10
29	7.78	1827	3540	37.8	6.46	1690	3300	23.7	7.5	10

Anexo C Diseño experimental 2³ con 1 repetición con el ánodo Ti/SnO₂ para la remoción de naftaleno y fenantreno

Las figuras 4.10 y 4.11 presentan los diagramas de Pareto de ambos parámetros de respuesta.

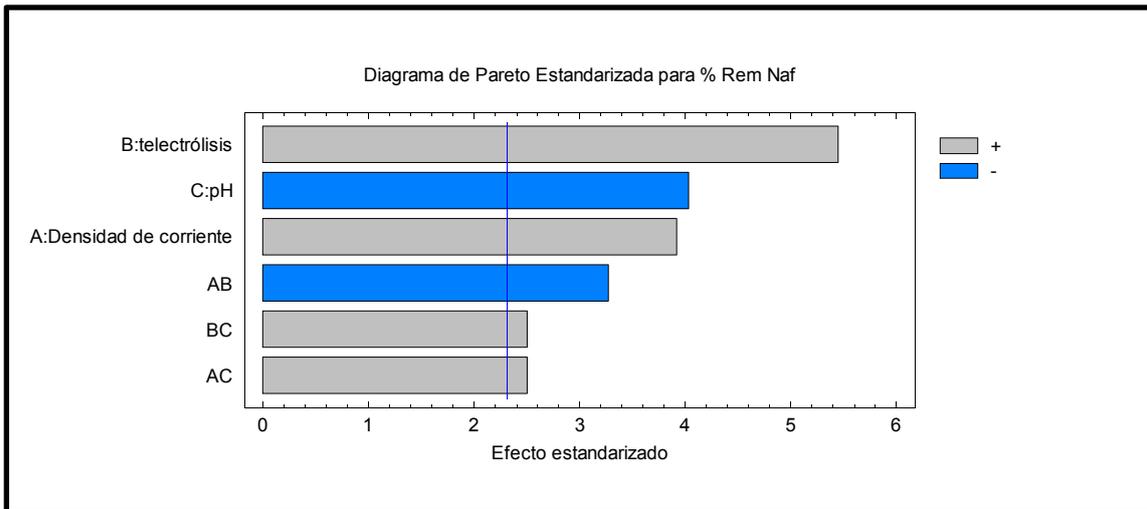


Figura 4.10 Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/SnO₂.

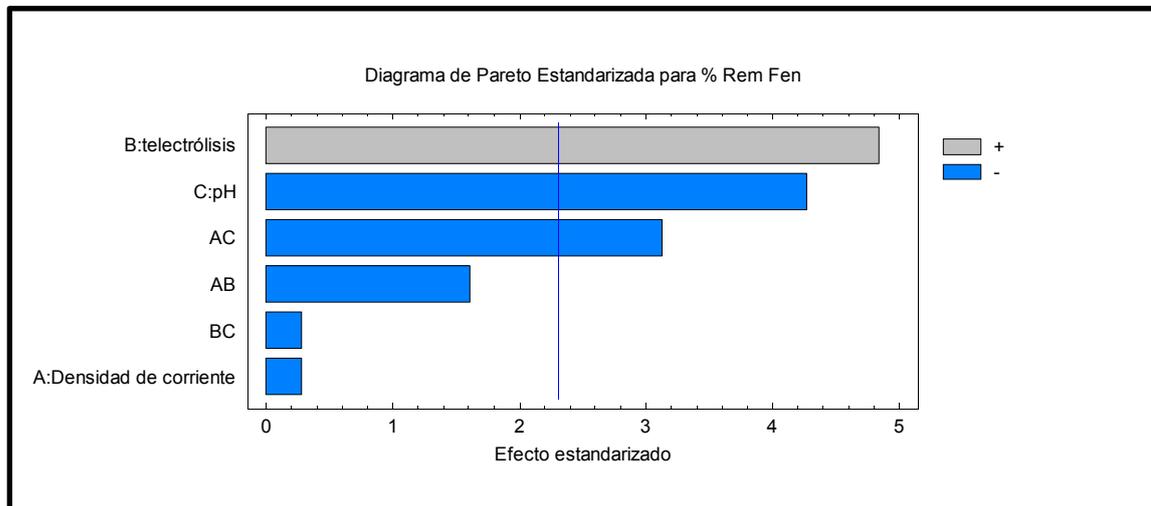


Figura 4.11 Diagrama de Pareto estandarizado para el porcentaje de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/SnO₂.

Los gráficos de efectos principales del porcentaje de remoción de naftaleno y fenantreno se presentan en las gráficas 4.12 y 4.13.

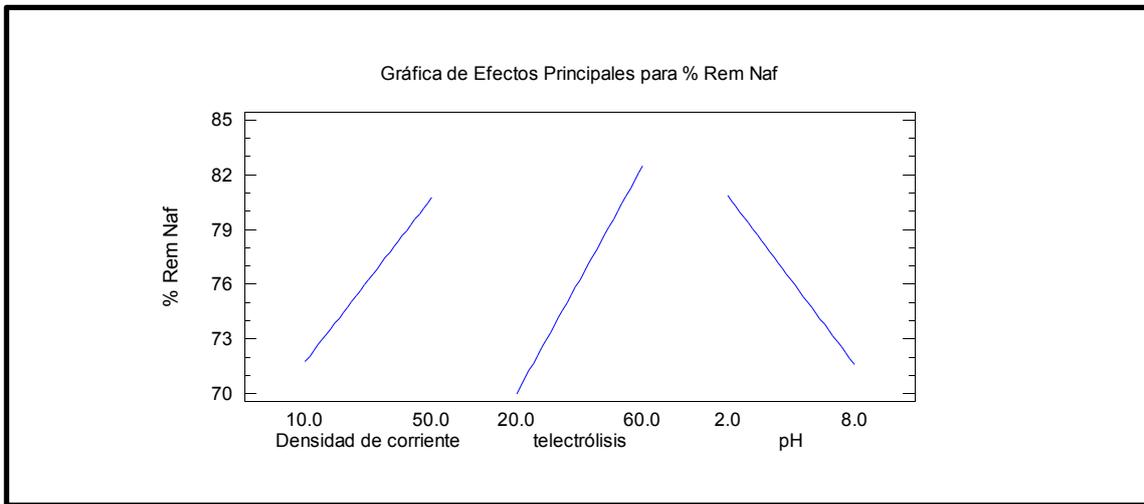


Figura 4.12 Gráfica de efectos principales para el porcentaje de remoción de naftaleno con el ánodo Ti/SnO₂.

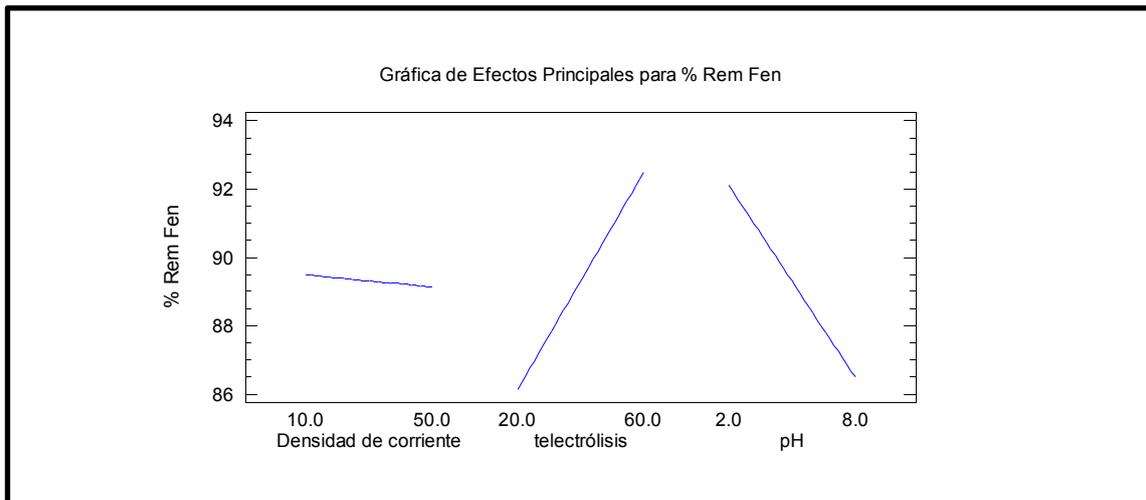


Figura 4.13 Gráfico de efectos principales para el porcentaje de remoción de fenantreno con el ánodo Ti/SnO₂.

Las superficies de respuesta estimada de los análisis de varianza del porcentaje de remoción de naftaleno y fenantreno se muestran en las figuras 4.14 y 4.15:

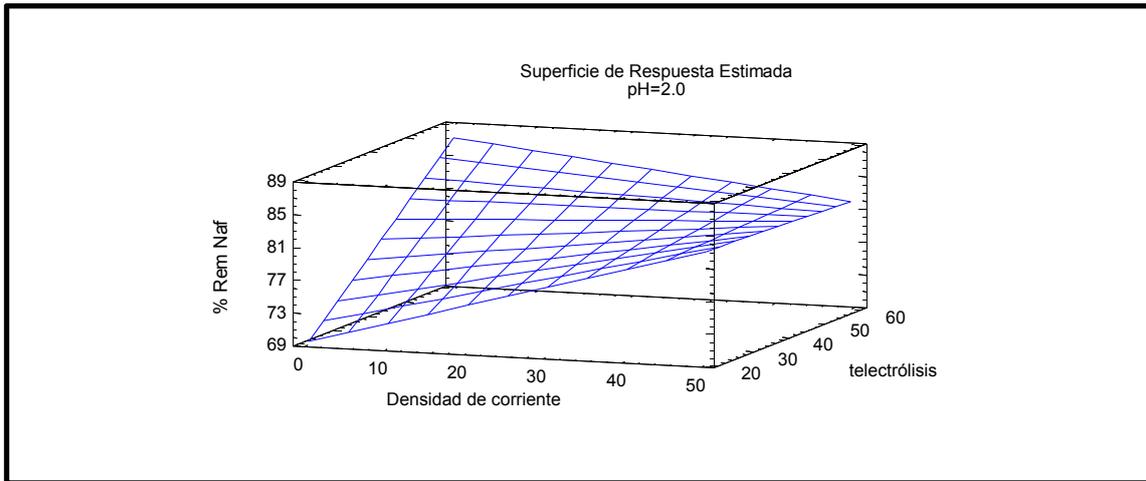


Figura 4.14 Superficie de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de naftaleno con el ánodo Ti/SnO_2 .

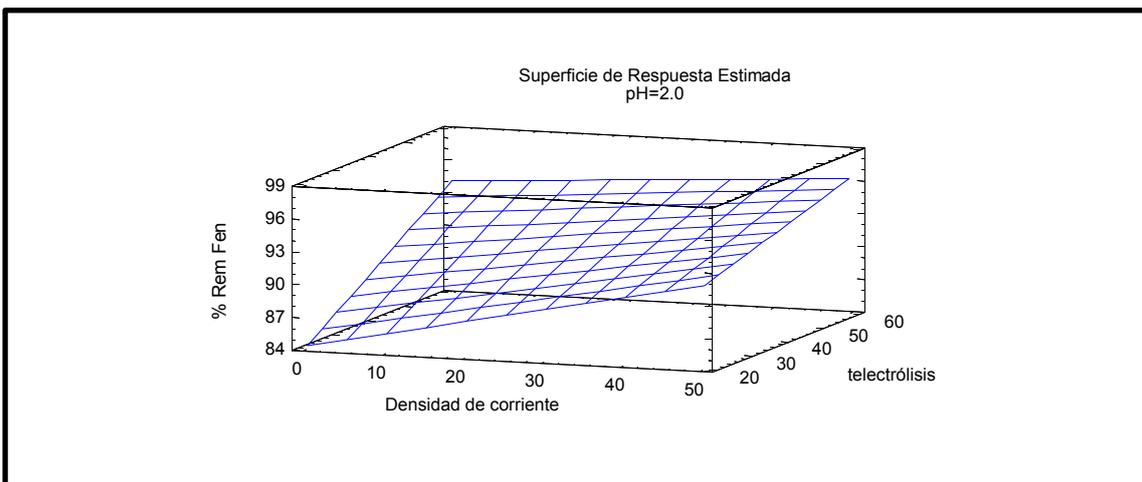


Figura 4.15 Superficie de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de fenantreno con el ánodo Ti/SnO_2 .