



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

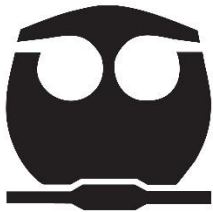
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES  
INDUSTRIALES CON PROCESOS DE OXIDACIÓN  
AVANZADA: OZONACIÓN Y OXIDACIÓN ANÓDICA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A:  
JULIO CÉSAR PÉREZ GARCÍA**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. ALFONSO DURÁN MORENO**

**MÉXICO, D.F. 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

**VOCAL:** Dra. Luz María Lazcano Arriola

**SECRETARIO:** Dra. Gema Luz Andraca Ayala

**1er. SUPLENTE:** M. en C. Alejandra Mendoza Campos

**2° SUPLENTE:** M. en I. Sergio Adrián García González

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**  
Laboratorio 301. Conjunto E. Facultad de Química  
**UNAM**

**Asesor del Tema:**

---

**Dr. Alfonso Durán Moreno**

**Supervisor Técnico:**

---

**M. en I. Sergio Adrián García González**

**Sustentante:**

---

**Julio César Pérez García**

---

**CONTENIDO**

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1. PROBLEMÁTICA .....	1
1.2. JUSTIFICACIÓN .....	5
1.3. OBJETIVO GENERAL .....	7
1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	7
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	8
2.1. AGUAS RESIDUALES .....	8
2.2. CARACTERÍSTICAS DE UN AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL .....	10
2.3. PARÁMETROS PARA CARACTERIZAR UN AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL .....	11
2.3.1. PARÁMETROS FÍSICOS .....	13
2.3.2. PARÁMETROS QUÍMICOS .....	18
2.4. PROBLEMÁTICAS DE COLOR .....	26
2.5. PROBLEMÁTICA DEL CONTENIDOS DE MATERIA ORGÁNICA .....	27
<b>3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA</b> .....	28
3.1. CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA .....	29
3.2. OZONACIÓN ALCALINA .....	31

---

3.2.1. REACCIÓN DIRECTA .....	32
3.2.2. REACCIÓN INDIRECTA.....	33
3.3. OXIDACIÓN ANÓDICA.....	36
3.3.1. ÁNODOS DIMENSIONALMENTE ESTABLES (DSA) .....	36
3.3.2. ELECTRÓLISIS DIRECTA.....	37
3.3.3. OXIDACIÓN VÍA INTERMEDIARIOS DE LA EVOLUCIÓN DE OXÍGENO.....	39
3.3.4. ELECTRÓLISIS INDIRECTA.....	42
<b>4. METODOLOGÍA .....</b>	<b>48</b>
4.1. DESCRIPCIÓN DE LAS ETAPAS DE LA METODOLOGÍA .....	49
4.1.1. ETAPA 1 CARACTERIZACION DEL EFLUENTE .....	49
4.1.2. ETAPA 2 PRUEBAS DE TRATABILIDAD A NIVEL LABORATORIO .	51
4.1.3. ETAPA 3 PRUEBAS COMBINADAS DE TRATABILIDAD A NIVEL LABORATORIO.....	52
<b>5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS.....</b>	<b>53</b>
5.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL.....	53
5.2. PRUEBAS DE OZONACIÓN ALCALINA.....	54
5.3. PRUEBA DE OXIDACIÓN ANÓDICA.....	57

5.4. PRUEBA COMBINADA: OZONACIÓN Y OXIDACIÓN ANÓDICA .....	60
6. CONCLUSIONES .....	65
7. BIBLIOGRAFÍA.....	66

**ÍNDICE DE TABLAS**

TABLA 2.1 CLASIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE AGUA RESIDUAL METCAF & EDDY *et al.* (2002) ..... 9

TABLA 2.2 COMPOSICIÓN DE LOS EFLUENTES DE ALGUNAS INDUSTRIAS ..... 11

TABLA 2.3 PRINCIPALES PARÁMETROS DE CONTAMINACIÓN EN LOS EFLUENTES DE ALGUNAS INDUSTRIAS ..... 12

TABLA 2.4 CARACTERÍSTICAS DE AGUAS RESIDUALES CON RELACIÓN AL COLOR DELGADILLO *et al.* (2010) ..... 15

TABLA 2.5 SÓLIDOS EN AGUAS RESIDUALES HENRY & HEINKE *et al.* (1999) ..... 18

TABLA 2.6 CLASIFICACIÓN DE DUREZA SPELLMAN *et al.* (2013) ..... 21

TABLA 2.7 FORMAS DE NITRÓGENO PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES ..... 23

TABLA 3.1 POTENCIALES REDOX DE ALGUNOS AGENTES OXIDANTE ..... 30

TABLA 3.2 INICIADORES, PROMOTORES E INHIBIDORES TÍPICOS EN LA DESCOMPOSICIÓN DEL OZONO EN EL AGUA. GOTTSCHALK *et al.* (2000). ..... 36

TABLA 3.3 EJEMPLO DE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA INDIRECTA ELECTROGENERANDO CLORO ACTIVO *IN SITU* PANIZZA & CERISOLA *et al.* (2009). ..... 45

TABLA 5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS LOTES DEL EFLUENTE DE LA PTAR ..... 53

TABLA 5.2 RESULTADOS DE REMOCIÓN DE DQO Y COLOR CON RESPECTO AL TIEMPO ... 54

TABLA 5.3 RESULTADOS REMOCIÓN DE DQO Y COLOR MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA . 57

TABLA 5.4 RESULTADOS DE REMOCIÓN DE DQO Y COLOR CON 3 PROCESOS COMBINADOS ..... 60

### ÍNDICE DE GRÁFICAS

GRÁFICA 5.1 REMOCIÓN DE DQO CON RESPECTO AL TIEMPO .....	55
GRÁFICA 5.2 REMOCIÓN DEL COLOR CON RESPECTO AL TIEMPO .....	56
GRÁFICA 5.3 REMOCIÓN DE DQO Y COLOR MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA.....	58
GRÁFICA 5.4 REMOCIÓN DE DQO POR PROCESOS Y ACUMULADA .....	61
GRÁFICA 5.5 REMOCIÓN DE COLOR POR PROCESOS Y ACUMULADO.....	62
GRÁFICA 5.6 RELACIÓN ENTRE LA DQO Y EL COLOR AL FINAL DE CADA TRATAMIENTO ...	63



**ÍNDICE DE FIGURAS**

FIGURA 1.1 CAUDAL DE AGUAS INDUSTRIALES TRATADAS SERIE ANUAL 1999 A 2012.  
(CONAGUA, 2013)..... 3

FIGURA 1.2 INDUSTRIAS CON MAYOR DESCARGA DE AGUAS RESIDUALES. .... 4

FIGURA 2.1 PARÁMETROS QUÍMICOS EMPLEADO PARA CARACTERIZAR UN AGUA RESIDUAL  
INDUSTRIAL ..... 19

FIGURA 3.1 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA OSORIO  
ROBLES *et al.* (2010) ..... 29

FIGURA 3.2 MECANISMO DE CRIEGEE BELTRÁN *et al.* (2004)..... 33

FIGURA 3.3 ESQUEMA DE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS  
EN ÁNODOS “ACTIVOS” Y “NO ACTIVOS” COMNINELLIS *et al.* (1994) ..... 40

FIGURA 3.4 PRINCIPIO DEL PROCESO MEO. ELABORACIÓN PROPIA ..... 43

FIGURA 3.5 ESQUEMA DE LA ELECTRÓLISIS MEDIADA DE CLORO BONFATTI *et al.* (2000)47

FIGURA 4.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE LA METODOLOGÍA ..... 48

FIGURA 4.2 REACTOR DE DIGESTIÓN DRB 200 ..... 49

FIGURA 4.3 ESPECTROFOTÓMETRO THERMO SCIENTIFIC GENESYS 20 ..... 50

FIGURA 4.4 FOTÓMETRO PARA DETERMINAR COLOR ..... 50

FIGURA 5.1 EQUIPO DE OZONACIÓN ..... 54

FIGURA 5.2 MUESTRAS: AGUA CRUDA Y AGUA OZONADA 10 MINUTOS. .... 56

FIGURA 5.3 MUESTRAS: A) AGUA CRUDA, B) OA A PH=3.5, C) OA A PH=12..... 59

FIGURA 5.4 COLOR PRESENTE EN CADA UNA DE LAS MUESTRAS ..... 64

## ABREVIATURAS

COS: Compuestos Orgánicos Sintéticos

COT: Carbón Orgánico Total

DBO<sub>5</sub>: Demanda Bioquímica Oxígeno en un periodo de 5 días

DQO: Demanda Química de Oxígeno

DSA: Ánodos Dimensionalmente Estables

EOTR: Reacción de Transferencia de Oxígeno Electroquímico

MEO: Oxidación Electroquímica Mediada

NOM: Norma Oficial Mexicana

OA: Oxidación Anódica

PAO: Procesos de Oxidación Avanzada

pH: Potencial de Hidrógeno

PTAR: Planta de Tratamiento de Aguas Residuales

STD: Solidos Totales Disueltos

U. Pt-Co: Unidades Platino Cobalto de color

UNT: Unidades Nefelométricas de Turbiedad

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. PROBLEMÁTICA

El agua es una materia prima esencial en muchas industrias que tienen una importancia fundamental en la situación económica, tanto nacional, como local y familiar. El agua también desempeña una función clave en la generación de energía en muchos países, ya sea para enfriamiento o directamente para generación de energía hidroeléctrica.

El agua es una parte esencial de cualquier ecosistema, tanto en lo que se refiere a su cantidad como a su calidad. La reducción del agua disponible puede tener efectos devastadores para el medio ambiente natural, como también los tiene la contaminación debida a las aguas residuales domésticas, industriales y agrícolas. Así como el medio ambiente está estrechamente ligado a los impactos sociales, sanitarios y económicos del uso del agua, asegurar la sustentabilidad y la regeneración del medio ambiente debe tener también efectos positivos en estas áreas.

En México desde el siglo pasado, el número y tamaño de las industrias han crecido a un ritmo muy rápido. La industrialización supone una gran amenaza para la calidad y disponibilidad del agua debido al aumento en la presión ejercida sobre los recursos hídricos. Por otra parte, la diversificación de las actividades industriales involucran a algunas de ellas que manejan, procesan y/o desechan sustancias tóxicas y difíciles de degradar como por ejemplo plaguicidas, colorantes, hidrocarburos, grasas y aceites, fenoles y en general compuestos orgánicos sintéticos (COS).

Las aguas residuales industriales, lo mismo que las municipales, a menudo contienen sólidos en suspensión que se sedimentan en los ríos e impiden la vida de los organismos que viven en sus lechos y el desove de los peces. Residuos tales

como la materia orgánica consumen oxígeno, limitando así su disponibilidad para otros organismos acuáticos, mientras que otros constituyen una amenaza directa para la salud humana.

La industria, que es un motor esencial del crecimiento económico, requiere recursos suficientes como agua de buena calidad la cual emplea como materia prima básica. Se estima que el uso anual global de agua por parte de la industria para el año 2025 alcanzará 1170 km<sup>3</sup>/año, cifra que en 1995 se situaba en 725 km<sup>3</sup>/año. El uso industrial representará entonces un 24% del consumo total de agua. Gran parte de este aumento se llevará a cabo en aquellos países en desarrollo que se encuentran actualmente en fase de crecimiento industrial acelerado (UNESCO, 2003).

El agua vertida por las industrias es de muy mala calidad de modo que, si no se le trata de forma adecuada, se convierte en una amenaza de contaminación para las aguas superficiales y subterráneas en las que se vierte. La industria puede entonces constituir un peligro constante debido al vertido de efluentes. Esto atenta la seguridad hídrica de las personas y de las industrias consumidoras de agua. Las municipalidades están comprobando que la calidad del agua que suministran se ve comprometida por los residuos industriales.

Las industrias que utilizan materias primas orgánicas son las que contribuyen de manera más significativa a la carga de contaminantes de tipo orgánico, siendo el sector de la alimentación el que más contamina. La contribución del sector alimentario a la producción de contaminantes orgánicos del agua es en países de altos ingresos del 40% y en países de bajos ingresos del 54%. En los países en vías de desarrollo, el 70% de los desechos industriales son vertidos sin tratamiento, contaminando así los recursos hídricos disponibles (UNESCO, 2006).

Después de establecer un panorama de la situación del agua a nivel mundial, es pertinente aterrizar la problemática del agua residual industrial en México, ya que en nuestro país se genera 209.84 m<sup>3</sup>/s de agua residual industrial, de los cuales solamente se trata 60.53 m<sup>3</sup>/s, es decir, apenas el 29%. A su vez estas aguas generaron 9.92 millones de toneladas de DBO<sub>5</sub> al año, de esta cifra únicamente se removieron de los sistemas de tratamiento 1.30 millones de toneladas de DBO<sub>5</sub> (CONAGUA, 2013).

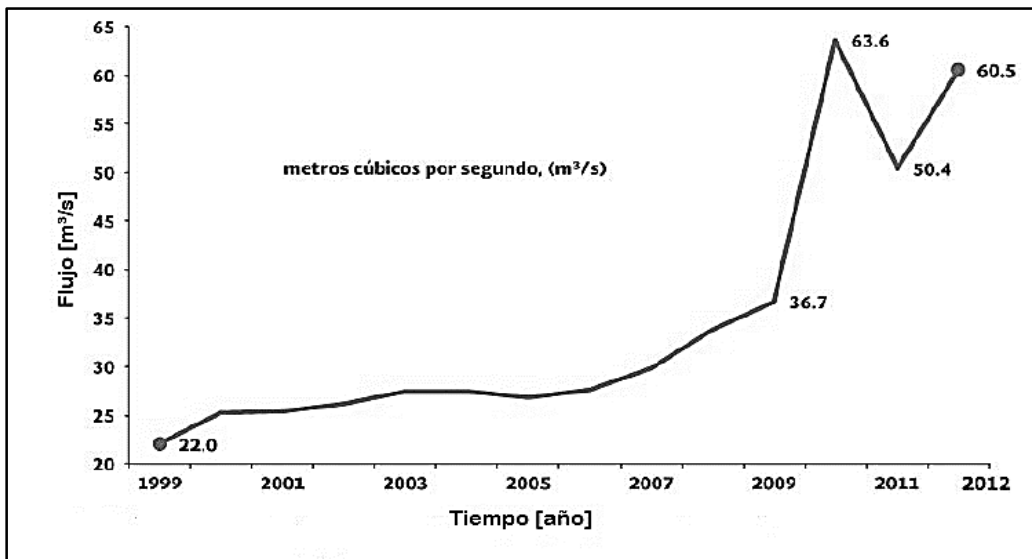


Figura 1.1 Caudal de aguas industriales tratadas serie anual 1999 a 2012. (CONAGUA, 2013)

Como se puede observar en la Figura 1.1 Caudal de aguas industriales tratadas serie anual 1999 a 2012., en los últimos años ha aumentado el volumen de agua residual industrial tratada, sin embargo, gran cantidad de agua residual aún se vierte a ríos, lagos o lagunas, sin ningún tratamiento previo. En México las descargas de aguas industriales y con mayor carga de contaminantes provienen principalmente de la industria azucarera, petrolera, agropecuaria y química como se puede observar en la Figura 1.2 Industrias con mayor descarga de aguas residuales..

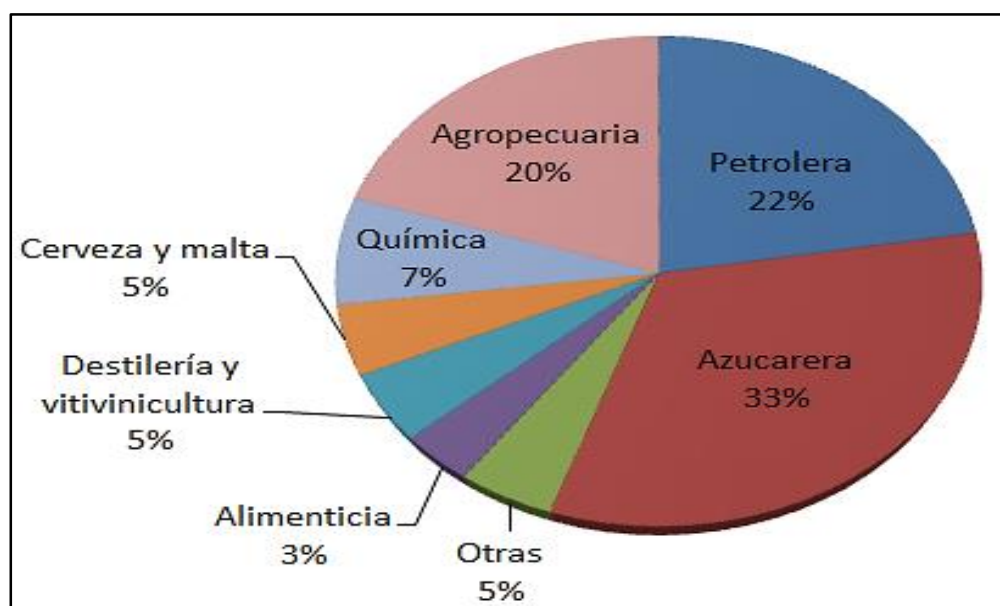


Figura 1.2 Industrias con mayor descarga de aguas residuales.<sup>1</sup>

Usualmente cuando se examina el agua, las primeras propiedades que se suelen considerar son el color, sabor y olor, por ser características inherentes a ella. El agua no contaminada suele tener ligeros colores rojizos, pardos, amarillentos o verdosos debido, principalmente, a los compuestos húmicos, férricos o a los pigmentos verdes de las algas que contienen. Las aguas contaminadas pueden tener muy diversos colores pero, en general, no se pueden establecer relaciones claras entre el color y el tipo de contaminación.

Dentro de los contaminantes de las aguas, la mayor parte de los compuestos químicos que confieren una coloración a las aguas pueden clasificarse, a grandes rasgos, en dos grupos: compuestos minerales y compuestos orgánicos. Los primeros, denominados normalmente pigmentos, se eliminan muy fácilmente por los

---

<sup>1</sup> Elaboración propia con datos de CONAGUA (2013)

tratamientos primarios clásicos mientras que los segundos, denominados colorantes, son en general más numerosos y se eliminan con una mayor dificultad. El impacto medioambiental de los colorantes no sólo es de tipo visual sino implica también afectación al medio acuático por la toxicidad de estos compuestos.

En general, los tratamientos biológicos son poco eficientes para eliminar el color de las aguas, lo que demuestra el carácter no biodegradable de las moléculas responsables. Lo anterior asociado a una legislación cada vez más estricta, hace necesario el desarrollo de nuevas tecnologías.

Por lo tanto es necesario recurrir a tratamientos poco convencionales como la oxidación química para facilitar la decoloración, además de mejorar la biodegradabilidad del agua tratada. Dentro de la oxidación química, los **Procesos de Oxidación Avanzada** (PAO) son capaces de degradar estos contaminantes a sustancias más simples y menos tóxicas.

### 1.2. JUSTIFICACIÓN

El agua es un recurso natural y esencial para la vida y el progreso del ser humano. Este recurso se requiere en cantidades y calidades específicas por lo que su escasez ha aumentado en los últimos años, uno de los factores que afecta tanto la cantidad y la calidad del agua es la contaminación de las fuentes naturales y/o cuerpos receptores.

El deterioro de los cuerpos receptores se debe principalmente a la descarga de agua contaminada por parte de las industrias, por lo que es imprescindible el tratamiento de las aguas residuales industriales para ser reutilizadas o bien para su descarga en los cuerpos receptores sin atender con su equilibrio ecológico.

El agua tratada en este presente trabajo provino de una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) Industriales ubicada en un parque industrial de la zona centro de la República Mexicana, la cual sirve aproximadamente a 165 empresas de diversas actividades económicas, principalmente: química, metal mecánica, textil, alimentos, farmacéutica, plásticos, manufactureras, papelera, automotriz y de la construcción (Gobierno del Edo. de México, 2012). Por ende, el tratamiento de esta agua residual resulta ser un proceso complejo por la diversidad de contaminantes.

La naturaleza de la DQO presente en el influente de la planta de tratamiento de agua residual, mostró un grupo complejo y diverso de compuestos orgánicos no biodegradables debido a la presencia de coloides, sustancias húmicas y fúlvicas, compuestos de origen sintético que producen coloración en el agua; grupos funcionales carboxílicos y fenólicos; grupos amino, imino, azo, péptidos, porfirinas y otros (Pacheco S., *et al.*, 2003).

La planta cuenta con un proceso convencional de lodos-activados, el cual debido al tipo de contaminantes que caracterizan al influente, resulta ser poco eficiente en la remoción de dichos contaminantes por lo que a la salida del proceso se obtiene un agua con baja calidad para su posterior descarga.

En el efluente de esta planta se han detectado aproximadamente cerca de 40 compuestos orgánicos, algunos de estos compuestos son descargados en concentraciones por debajo de lo establecido en la “Ley Federal de Derechos: Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales 2014”, sin embargo muchos de los contaminantes no se encuentran regulados, además presenta parámetros como color y DQO sumamente elevados (Greenpeace, 2014).



Con base en lo anterior se pretende tratar esta agua utilizando procesos no convencionales como los de oxidación avanzada (ozonación y oxidación anódica) a nivel laboratorio.

### **1.3. OBJETIVO GENERAL**

Evaluar un tratamiento combinado aplicando los procesos de ozonación y oxidación anódica en un agua residual industrial para eliminar el color y disminuir el contenido de materia oxidable.

### **1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Evaluar las propiedades fisicoquímicas del agua residual industrial para determinar los requerimientos de tratamiento.
- Determinar el efecto individual de los procesos de ozonación y oxidación anódica en la remoción de DQO y de color para conocer cuál de ellos resulta ser más efectivo para este tipo de agua.
- Evaluar el efecto combinado de los procesos de ozonación y oxidación anódica en la remoción de DQO y de color para determinar las mejores condiciones de tratamiento.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. AGUAS RESIDUALES

La Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminación en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, define agua residual como “las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas”.

El agua residual se clasifica tanto por su procedencia como por sus características. El agua residual se puede definir considerando las fuentes de su generación, como la combinación de los desperdicios líquidos y los desperdicios acarreados por agua que se remueven de residencias, instituciones, establecimientos comerciales e industrias junto con agua superficial, subterránea o de tormenta que pueda estar presente (Metcalf & Eddy, *et al.*, 2002).

Los contaminantes en el agua residual son generalmente una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos. Se puede caracterizar de acuerdo a sus componentes físicos, químicos y biológicos. Las principales propiedades físicas, químicas y biológicas del agua residual se reportan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Clasificación de las propiedades de agua residual Metcaf & Eddy *et al.* (2002)

TIPO DE PROPIEDADES	PROPIEDADES
FÍSICAS	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Sólidos totales</li> <li>➤ Sólidos volátiles totales</li> <li>➤ Sólidos suspendidos totales</li> <li>➤ Conductividad</li> <li>➤ Color</li> <li>➤ Turbidez</li> <li>➤ Color</li> <li>➤ Temperatura</li> </ul>
QUÍMICAS	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Amoníaco libre</li> <li>➤ Nitrógeno orgánico</li> <li>➤ Nitrógeno total Kjeldahl</li> <li>➤ Nitritos</li> <li>➤ Nitratos</li> <li>➤ pH</li> <li>➤ Alcalinidad</li> <li>➤ Sulfatos</li> <li>➤ Cloruros</li> <li>➤ DQO</li> <li>➤ DBO<sub>5</sub></li> </ul>
BIOLÓGICAS	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Organismos coliformes</li> <li>➤ Microorganismos específicos</li> <li>➤ Toxicidad</li> </ul>

## 2.2. CARACTERÍSTICAS DE UN AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL

Las aguas residuales industriales son las que proceden de cualquier actividad industrial en cuyo proceso de producción, transformación o manipulación se utilice el agua, incluyéndose los líquidos residuales, aguas de proceso y aguas de drenaje.

Los líquidos residuales derivan directamente de la fabricación de todo tipo de productos. Consisten en disoluciones acuosas a distinta concentración de los productos empleados en el proceso productivo. Es imprescindible el tratamiento de esta agua previo a su vertido debido al poder contaminante que tiene el cual es variable según las concentraciones de los agentes contaminantes.

Las aguas residuales de proceso provienen del empleo del agua como medio de transporte, lavado, enfriamiento, por mencionar algunos ejemplos. La contaminación de la misma proviene del contacto con los productos de fabricación o los líquidos residuales. Habitualmente, la concentración por agentes contaminantes es diez veces inferior a los líquidos residuales, pero su flujo puede llegar a ser cincuenta veces superior.

Las aguas residuales industriales presentan una gran cantidad de contaminantes que tienen una acción muy compleja sobre el medio ambiente, afectando el desarrollo natural de los ecosistemas. Estas aguas han sido tradicionalmente tratadas por métodos convencionales. Sin embargo, la efectividad de estos procesos se está viendo seriamente limitada en los últimos años principalmente por restricciones cada vez más severas. Estas restricciones son debido al mayor conocimiento del impacto de los contaminantes en el ambiente, la disminución de la disponibilidad de agua fresca, y al aumento de la demanda tanto humana como industrial, lo cual significa mayores flujos de agua residual a tratar (Forero, *et al.*, 2005).

Según la actividad de la industria, su tratamiento deberá ser tenido en cuenta. Las industrias se clasifican en cinco grupos según sus vertidos, como se puede observar en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2 Composición de los efluentes de algunas industrias**

COMPOSICIÓN DEL EFLUENTE	TIPOS DE INDUSTRIAS
Principalmente Orgánicos	Papeleras, azucareras, alimenticia y detergentes
Principalmente orgánicos e inorgánicos	Refinerías, petroquímicas, químicas y textiles
Principalmente inorgánicos	Explotaciones mineras y salinas, recubrimiento de metales
Material en suspensión	Lavaderos de mineral y carbón, corte y pulido de mármol y otros minerales, laminación en caliente y colada continua

### **2.3. PARÁMETROS PARA CARACTERIZAR UN AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL**

Cada tipo de actividad industrial, según el proceso, vierte un agua residual caracterizada por cierto tipos de contaminantes. De modo general se conocen los parámetros característicos de cada una de ellas, pero es precisa su determinación detallada para valorar su tratamiento y posterior incidencia en el medio receptor.

En resumen, los contaminantes básicos, según el tipo de industria se muestran en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3 Principales parámetros de contaminación en los efluentes de algunas industrias**

TIPO DE INDUSTRIA	CONTAMINANTES
Industria alimenticia	Concentraciones de materia orgánica
Industria petroquímica y refinerías	Concentración de materia orgánica, aceites, fenoles, amoniaco y sulfuros
Industria del curtido	Alcalinidad, concentración de materia orgánica, materia en suspensión, , sulfuros y cromo
Industria papelera	Color, concentración de materia orgánica, materia en suspensión y materia decantable, pH
Industrias de lavado de mineral	Concentración de productos tóxicos, sólidos en suspensión y sedimentables
Industria de acabado de metales	Concentración de cianuros, pH y metales pesados
Industria siderúrgica	Concentración de materia orgánica, fenoles, alquitranes, cianuros libres y complejos, sulfuros, materia en suspensión, hierro, aceites, grasas y pH

---

Industria minera	Sólidos suspendidos, metales, metales pesados, ácidos y sales
Industria textil y cueros	Residuos orgánicos, sólidos en suspensión, sulfatos y cromo
Industria microelectrónica	Residuos orgánicos, productos químicos orgánicos

Sin embargo, existen otros contaminantes, denominados "contaminantes específicos", los cuales, proceden de industrias muy concretas y se caracterizan por ser altamente contaminantes a concentraciones de incluso,  $1 \times 10^{-6}$  g/L. En este grupo se encuentran agentes tensoactivos, plaguicidas, derivados halogenados o fosforados de hidrocarburos, compuestos orgánicos específicos, sales metálicas y compuestos eutrofizantes (Ambientum, 2002).

Para tener una idea aproximada sobre la caracterización de un agua residual industrial hay que medir diferentes parámetros, tanto físicos como químicos.

### 2.3.1. PARÁMETROS FÍSICOS

Los parámetros físicos dan una idea aproximada de la calidad del agua residual, del proceso que se realiza y de los posibles problemas existentes en el tratamiento, en una estación depuradora de aguas residuales. Los principales parámetros físicos de un agua son: la temperatura, el color, la turbidez, el contenido en sólidos y la conductividad eléctrica.

### 2.3.1.1. TEMPERATURA

Este parámetro es importante en el tratamiento de aguas residuales ya que muchos procesos biológicos dependen de la temperatura.

Asimismo, es determinante para el desarrollo de la actividad bacteriana, cuyo rango óptimo se encuentra entre 25°C a 35°C. Cuando la temperatura se acerca a los 50°C los procesos de digestión aerobia y nitrificación bacteriana se detienen, por otro lado, cuando la temperatura es menor a 5°C la actividad microbiana se inhibe (Crites & Tchobanoglous, 2000).

### 2.3.1.2. COLOR

El color se debe a la presencia de materiales de naturaleza orgánica e inorgánica que contiene el agua. Se debe distinguir entre el color verdadero (debido a los materiales disueltos) y el color aparente (por los materiales en suspensión) (Mendoza Roca, *et al.*, 2003). Asimismo, el color puede ser usado para estimar la condición general del agua residual según lo establecido en la Tabla 2.4./



Tabla 2.4 Características de aguas residuales con relación al color Delgadillo *et al.* (2010)

COLOR	CARACTERÍSTICAS DEL AGUA
Café claro	Agua residual que lleva aproximadamente 6 horas después de su descarga.
Gris claro	<p>Agua que ha sufrido algún grado de descomposición.</p> <p>Agua que ha permanecido un tiempo corto en los sistemas de recolección.</p>
Gris obscuro o negro	Aguas sépticas que han sufrido una fuerte descomposición bacterial bajo condiciones anaerobias.

En la mayoría de los casos, el color gris, gris obscuro y negro de las aguas residuales es debido a la formación de sulfuros metálicos, que se forma cuando el sulfuro producido bajo condiciones anaerobias reacciona con los metales en la aguas residuales (Metcalf & Eddy, *et al.*, 2002).

El color de un agua residual no se puede atribuir a ningún constituyente en exclusiva, aunque ciertos colores son indicativos de la presencia de ciertos contaminantes. En general los colores inducidos por materiales orgánicos de los suelos vegetales, como el color amarillento son debidos a los ácidos húmicos. La presencia de hierro puede darle un color rojizo, y la del manganeso un color negro (Rigola Lapeña, 1990).

Las medidas de color se hacen normalmente en laboratorio, por comparación con un estándar arbitrario a base de cloruro de cobalto  $\text{Cl}_2\text{Co}$  y cloroplatino de potasio  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$ , y se expresa en una escala de unidades de Pt-Co (Rigola Lapeña, 1990).

#### *2.3.1.3. TURBIDEZ*

La turbidez es la dificultad del agua para transmitir la luz debido a materiales insolubles en suspensión, coloidales o muy finos (Rigola Lapeña, 1990) ya que estos absorben o dispersan la luz.

Por esta razón, la medición de la turbidez se realiza por comparación entre la intensidad de la luz dispersa en una muestra y la luz dispersa para una suspensión de referencia bajo las mismas condiciones (Crites & Tchobanoglous, 2000).

Para la medición de la luz se utilizan instrumentos llamados turbidímetros o nefelómetros; los resultados de las mediciones se expresan en Unidades Nefelométricas de Turbiedad (UNT). El nefelómetro mide la luz que es dispersada con un ángulo de  $90^\circ$ .

#### *2.3.1.4. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA*

Se define a la conductividad eléctrica (CE) como la medida de la capacidad del agua para conducir la electricidad. La CE es transportada por iones en solución, por lo tanto el aumento de la concentración de iones provoca un aumento en la conductividad (Crites & Tchobanoglous, 2000).

El agua pura contribuye mínimamente a la conductividad y en su casi totalidad es el resultado del movimiento de los iones presentes. El aparato utilizado es el conductímetro cuyo fundamento es la medida eléctrica de la resistencia de paso de la electricidad entre las dos cara opuestas de un prisma rectangular comparada con

la de una solución de cloruro de potasio (KCl) a la misma temperatura y referida a 20°C (Rigola Lapeña, 1990).

Los valores de conductividad eléctrica medidos se utilizan como una medida sustituta de los sólidos totales disueltos (STD). La ecuación siguiente puede ser usada para estimar los STD de una muestra de agua basada en el valor de la conductividad eléctrica medida (Metcalf & Eddy, *et al.*, 2002).

$$\text{STD} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] \approx \text{CE} \left[ \frac{\text{dS}}{\text{m}} \text{ o } \mu \frac{\text{S}}{\text{cm}} \right] * (0.55 - 0.70)$$

#### 2.3.1.5. SOLIDOS

El agua residual industrial contiene una variedad de materiales solidos desde trazas hasta material coloidal. En la caracterización de agua residual, el material grueso es usualmente removido antes de analizar los sólidos de la muestra (Metcalf & Eddy, *et al.*, 2002).

Los sólidos totales (orgánicos más inorgánicos) de las aguas residuales son, por definición, los residuos que quedan una vez que la parte líquida se ha evaporado y el remanente se ha secado a peso constante a 103°C. Se hace la distinción entre sólidos disueltos y sólidos no disueltos (esto es, en suspensión) evaporando muestras de aguas residuales filtradas y sin filtrar. La diferencia de peso entre las dos muestras secas indica el contenido de sólidos en suspensión. Se considera que las cenizas residuales representan los sólidos inorgánicos y que la pérdida de materia volátil es una medida del contenido orgánico. La Tabla 2.5 muestra la clasificación de sólidos de las aguas residuales (Henry & Heinke, 1999).

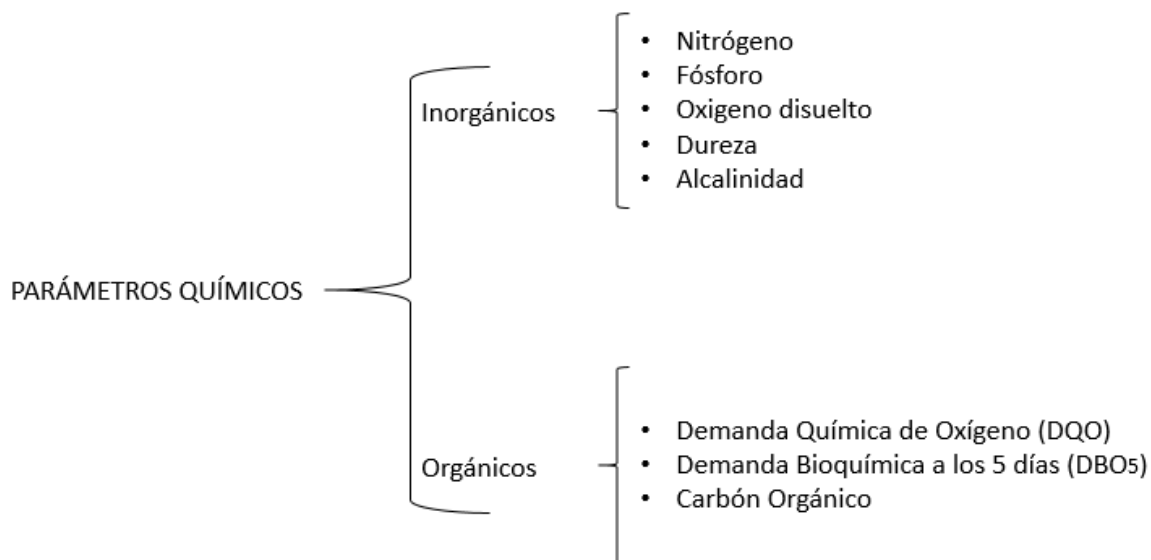
**Tabla 2.5 Sólidos en aguas residuales Henry & Heinke *et al.* (1999)**

	MUESTRA		
	Sólidos totales (residuos a 103°C)	Inorgánicos (residuos a 550 °C)	Orgánicos (pérdida a 550°C)
Sin filtrar (en suspensión + disueltos)	Sólidos totales (ST)	Sólidos totales fijos	Sólidos totales volátiles
Filtrada (disueltos)	Sólidos totales disueltos (STD)	Sólidos fijos disueltos	Sólidos volátiles disueltos
Por diferencia	Sólidos en suspensión (SS)	-----	Sólidos volátiles en suspensión (SVS)

### 2.3.2. PARÁMETROS QUÍMICOS

Los parámetros químicos del agua residual son normalmente clasificados como inorgánico y orgánicos (Metcalf & Eddy, *et al.*, 2002).

Los parámetros químicos más empleados para caracterizar aguas residuales industriales se muestra en la Figura 2.1 Parámetros químicos empleado para caracterizar un agua residual industrial.



**Figura 2.1 Parámetros químicos empleado para caracterizar un agua residual industrial**

Cabe mencionar que el potencial de hidrógeno (pH) es un parámetro de suma importancia debido a que este influye en los parámetros mencionados anteriormente, además de condicionar en muchos casos la eficiencia de los procesos seleccionados para tratar un agua.

#### 2.3.2.1. POTENCIAL DE HIDRÓGENO

El pH indica la concentración de iones hidrógeno en una disolución. Se utiliza esta notación como medida de la naturaleza ácida o alcalina de una solución acuosa. Muchas propiedades de las sustancias químicas dependen de la concentración del ion hidrógeno en solución pH (Delgadillo, *et al.*, 2010).

En las aguas residuales urbanas, el pH se encuentra entre 6,5 y 8,5. Valores elevados (mayores a 9,2) tienen efectos inhibidores del crecimiento de *Escherichia coli*. Cuando los valores están comprendidos entre 5 y 9 (situándose los más

favorables entre 6,5 y 8,5) la vida de especies acuáticas es favorecida. En un vertido con pH ácido, se disuelven los metales pesados; a su vez, el pH alcalino ocasiona que los metales precipiten (Cartró, 2003).

Su medición se realiza fácilmente con un potenciómetro, aunque también se puede disponer de papeles especiales que, por coloración, indican el pH. Los valores del pH han de ser referidos a la temperatura de medición, pues es una variable dependiente de ella.

#### 2.3.2.2. ALCALINIDAD

La alcalinidad en las aguas residuales resulta de la presencia de iones hidróxidos [OH<sup>-</sup>], carbonatos [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], y bicarbonatos [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] los cuales provienen de elementos tales como calcio, magnesio, sodio, potasio y amonio. De estos, el calcio y bicarbonato de magnesio son los más comunes. Boratos, silicatos, fosfatos y compuestos similares también pueden contribuir a la alcalinidad. La alcalinidad en las aguas residuales ayuda a resistir los cambios en el pH causados por la adición de ácidos (Metcaf & Eddy, *et al.*, 2002).

La alcalinidad es determinada por titulación utilizando un ácido estándar; los resultados se expresan en términos de mg CaCO<sub>3</sub>/L.

#### 2.3.2.3. DUREZA

La dureza del agua está asociada con el número de iones metálicos polivalentes, de los cuales predominan los iones calcio y magnesio (Harrison, 2001).

Existen diversos tipos de sales que pueden causar la dureza tales como bicarbonatos, sulfatos and cloruros de calcio y magnesio. Para la comparación de la dureza de diferentes muestras de agua resulta más fácil, si la dureza causada por las diferentes sales puede ser expresada en términos de una sola sal como CaCO<sub>3</sub>.

---

Una de las razones para seleccionar el  $\text{CaCO}_3$  como un estándar para expresar la dureza es debido a que el  $\text{CaCO}_3$  es una sal completamente insoluble por lo tanto puede ser precipitada fácilmente y completamente durante un tratamiento de agua. La cantidad de dureza se calcula pesando el precipitado seco, esa es la principal razón (Ambasta, 2012). La unidad de medida más común de dureza es en miligramos de  $\text{CaCO}_3$  por litro [ $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ ].

Existen dos tipos de dureza:

- Dureza temporal. Es aquella que se debe a los bicarbonatos de calcio y magnesio, esta dureza se puede eliminar por ebullición al precipitar el carbonato.
- Dureza permanente. Son los remanentes que quedan una vez que se somete la muestra a ebullición.

La dureza del agua se puede clasificar de acuerdo a su concentración de sales como  $\text{CaCO}_3$ , como se indica en la Tabla 2.6.

**Tabla 2.6 Clasificación de dureza Spellman *et al.* (2013)**

<b>CLASIFICACIÓN</b>	<b>[mg/L como <math>\text{CaCO}_3</math>]</b>
Suave	0-75
Moderadamente dura	75-150
Dura	150-300
Muy dura	>300

#### 2.3.2.4. OXIGENO DISUELTO

Aunque las moléculas de agua contienen un átomo de oxígeno, este oxígeno no es el que necesitan los organismos acuáticos que viven en el agua natural. Una pequeña cantidad de oxígeno, alrededor de diez moléculas de oxígeno por millón de moléculas de agua se disuelve en agua, este oxígeno disuelto es el que respiran los peces y el zooplancton para sobrevivir, por eso este parámetro es un importante indicador de la calidad de agua (Spellman, 2013).

El oxígeno disuelto en el agua se debe principalmente a la difusión que existe desde el aire que rodea al agua y como un producto formado durante el proceso de fotosíntesis debido a las algas y plantas acuáticas. El principal factor que contribuye a los cambios en los niveles de oxígeno disuelto es el aumento de residuos orgánicos.

En otras palabras, el oxígeno puede estar presente en el agua, pero en una concentración moderada para mantener la vida acuática, debido a que si la concentración de oxígeno disuelto es elevada puede aumentar la rapidez de corrosión en las tuberías. Para determinar el oxígeno disuelto en una muestra de agua se puede utilizar el método de Winkler o el método electrométrico, ambos descritos en la NMX-AA-012-SCFI-2001.

#### 2.3.2.5. NITRÓGENO

El nitrógeno es un elemento esencial para el crecimiento de microorganismos, plantas y animales, es conocido como un nutriente o bioestimulante. Trazas de otros elementos, como el hierro, también son necesarios para el crecimiento biológico, pero el nitrógeno como el fósforo son los nutrientes más importantes. Porque el nitrógeno es un elemento esencial en la síntesis de proteína (Metcalf & Eddy, *et al.*, 2002).



Los compuestos nitrogenados se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza. Las fuentes de nitrógeno incluyen además de la degradación natural de la materia orgánica, fertilizantes, productos de limpieza y tratamiento de aguas potables.

Este elemento se presenta en diferentes formas como se muestra en la Tabla 2.7 y pueden pasar de unos a otros mediante el proceso de nitrificación.

**Tabla 2.7 Formas de nitrógeno presentes en aguas residuales**

FORMAS DE NITRÓGENO	DEFINICIÓN
Amoniaco	$\text{NH}_3$
Amonio	$\text{NH}_4^-$
Nitrógeno amoniacal	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^-$
Nitrito	$\text{NO}_2^-$
Nitrato	$\text{NO}_3^-$
Nitrógeno inorgánico Total	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$
Nitrógeno total Kjeldahl	N Orgánico + $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^-$
Nitrógeno Total	N Orgánico + $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^- + \text{NH}_3 + \text{NH}_4^-$

Sin embargo el nitrógeno en exceso puede causar crecimiento excesivo de plantas acuáticas y algas, las cuales pueden ocupar el oxígeno disuelto a medida que van creciendo y en su proceso de putrefacción, por lo que los cuerpos receptores dejan de ser idóneos para la mayor parte de los seres vivos.

En un agua residual industrial que no ha sido tratada, generalmente está presente el nitrógeno en su forma amoniacal y orgánica, por lo que una disminución de la concentración de este parámetro es importante para reducir la contaminación en los cuerpos receptores, así como minimizar el proceso de eutrofización.

Las concentraciones relativas de las diferentes formas de nitrógenos proporcionan información sobre el grado de contaminación de una muestra de agua. Para determinar el nitrógeno total Kjeldahl en una muestra de agua se puede consultar la NMX-AA-026-2001.

#### *2.3.2.6. CARBÓN ORGÁNICO TOTAL*

El carbón orgánico total (COT) es un parámetro que permite medir la cantidad de materia orgánica biodegradable y no biodegradable presente en el agua.

El carbono orgánico en aguas residuales se compone de una variedad de compuestos orgánicos en diferentes estados de oxidación. Algunos de estos compuestos de carbono se pueden oxidar por procesos biológicos o químicos.

Los compuestos orgánicos de carbón son de interés en los sistemas de agua, ya que pueden reaccionar con el cloro que se ocupa para desinfección y formar subproductos cancerígenos (Cantor, 2009).

### 2.3.2.7. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO

La norma NMX-AA-028-SCFI-2001 define la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), como una estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea para degradar u oxidar la materia orgánica de una muestra de agua.

La DBO<sub>5</sub> es el nombre que recibe esta demanda para un periodo de incubación de 5 días a 20°C. Los productos finales de esta reacción bioquímica son CO<sub>2</sub>, agua, materia parcialmente oxidada y más microbios (Dupont, *et al.*, 2000).

En las aguas residuales industriales su concentración es totalmente dependiente del proceso de fabricación pudiendo alcanzar varios miles de ppm. Su eliminación se realiza por procesos fisicoquímicos y biológicos aerobios o anaerobios.

### 2.3.2.8. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

La norma NMX-AA-030-SCFI-2001 se refiere a la demanda química de oxígeno (DQO), como la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte.

La diferencia principal entre la DQO y la DBO es que la DQO engloba a la DBO, por lo tanto la DQO siempre es mayor que la DBO. La DQO es una medida que abarca no solo el valor total máximo de DBO sino también otras necesidades de oxígeno del agua.

## 2.4. PROBLEMÁTICAS DE COLOR

Las industrias consumen una gran cantidad de agua, y como consecuencia, tienen grandes descargas. Estos efluentes se caracterizan principalmente por tener una DQO elevada, así como un alto contenido de sólidos y color debido a reactivos o colorantes utilizados durante sus procesos.

Existe una amplia variedad en cuanto a los contaminantes, que se pueden dividir por su naturaleza en contaminantes orgánicos, entre los que destacan compuestos responsables del color de las aguas, como tintes, colorantes, compuestos farmacéuticos y sus metabolitos, algunos compuestos orgánicos biorefractarios y otro grupo de contaminantes de naturaleza inorgánica, entre los que se encuentran los metales como es el caso del hierro, el cual proporciona al agua un color rojizo (Ministerio de Ciencia e Innovación, 2010).

La descarga de aguas residuales industriales que poseen color representa un serio problema de contaminación debido a que el color impide la incidencia de la luz y el oxígeno, perjudicando el desarrollo de microorganismos y su autodepuración o tratamiento biológico.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales típicas, presentan una baja eficiencia para remover el color de los efluentes, debido a que los colorantes son altamente resistentes a la degradación por procesos biológicos, químicos y físicos.

## 2.5. PROBLEMÁTICA DEL CONTENIDOS DE MATERIA ORGÁNICA

La mayoría de la materia orgánica que contamina el agua es descompuesta por bacterias, protozoarias y otros organismos. Este proceso de descomposición ocurre en el agua y se lleva a cabo mediante reacciones químicas que requieren de oxígeno para transformar sustancias ricas en energía en sustancias pobres en energía. El oxígeno disuelto en el agua puede ser consumido por la fauna acuática a una velocidad mayor a la que es remplazado desde de la atmósfera, lo que ocasiona que los organismos acuáticos compitan por el oxígeno y en consecuencia se vea afectada la distribución de la vida acuática (Centro virtual de información del agua, 2004).

Los compuestos orgánicos pueden afectar las propiedades organolépticas e incluso ser tóxicos para los cuerpos receptores. Debido a que existe una diversidad de procesos industriales también se tiene una gran variedad de compuestos orgánicos en las descargas, por lo tanto analizar este tipo de aguas resulta muy complicado. En ocasiones estos compuestos no se pueden eliminar por tratamientos convencionales, por estar en concentraciones elevadas o bien por su carácter no biodegradable. Una gran cantidad de sustancias orgánicas que se han identificado en aguas residuales industriales son objetos de un marco regulatorio especial debido a su toxicidad o por sus efectos a largo plazo como; benceno, cloroformo, diclorobenceno, estireno, tolueno entre otros.

### 3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son métodos de oxidación en fase líquida que utilizan compuestos altamente reactivos para la destrucción oxidativa de determinados contaminantes. Un tratamiento de aguas residuales por POA puede dar lugar a la mineralización completa de los contaminantes a CO<sub>2</sub>, agua, compuestos inorgánicos o, al menos a su transformación en productos inocuos (Osorio Robles, *et al.*, 2010).

Los POA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo (HO•). Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable. Los POA son aplicados generalmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia. Este es el caso de aguas con concentración de contaminantes tóxicos no biodegradables muy altas (> 1 g/L), o muy bajas (< 5 mg/L).

En la actualidad existe un crecimiento en los países industrializados al uso de los POA, en contraste con los países de economías emergentes en los cuales son muy poco aplicados.

Las principales ventajas de los POA respecto a los procesos tradicionales son:

- Transforman y destruyen químicamente el contaminante hasta la mineralización.
- En general, no forman subproductos que requieran de un procesamiento posterior.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.

- Operan en rangos donde los sistemas convencionales no son factibles.
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada

Los POA son especialmente útiles como “pretratamiento” antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de post-tratamiento de las aguas antes de la descarga a los cuerpo receptores. Una clasificación de los POA se muestra en la Figura 3.1.

### 3.1. CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

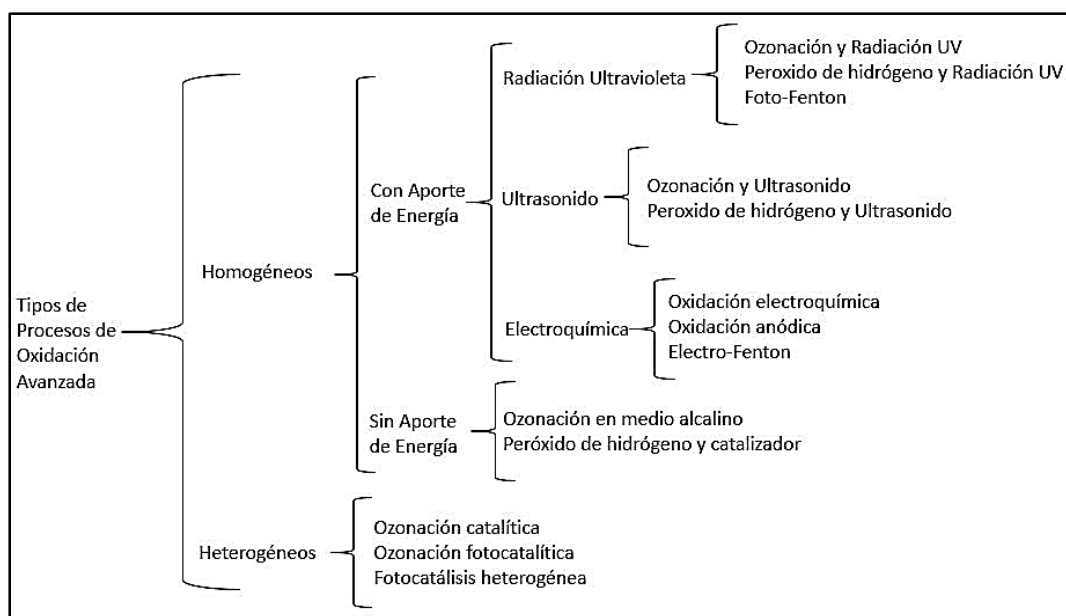


Figura 3.1 Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada Osorio Robles *et al.* (2010)

Estos procesos poseen una mayor eficiencia termodinámica y una velocidad de oxidación alta debido a la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo  $\text{OH}^\cdot$ . Esta especie puede reaccionar  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápido que otros oxidantes alternativos. La Tabla 3.1 muestra los agentes oxidantes más conocidos

Tabla 3.1 Potenciales Redox de algunos agentes oxidante

ESPECIE	$E^0$ (V, 25°C) <sup>2</sup>
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo (OH <sup>•</sup> )	2.8
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical Perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

<sup>2</sup> Los potenciales redox están referidos al electrodo de hidrógeno



### 3.2. OZONACIÓN ALCALINA

El ozono se utiliza comúnmente en aplicaciones para el tratamiento de aguas residuales como desinfectante porque es un poderoso oxidante y reacciona con la mayoría de los compuestos orgánicos tóxicos. El ozono se descompone en agua a pH elevado (alrededor de 10) para crear un gran número de radicales hidroxilo (Wang, *et al.*, 2006).

En muchos países el ozono se usa ampliamente para el tratamiento de agua potable para mejorar el sabor, el color, lograr una desinfección, mejorar las características de filtración o incluso la biodegradabilidad de impurezas. También se aplica para la oxidación de compuestos específicos en aguas residuales industriales o en lavadores de gases de escape (Hoigné & Bader, 1983).

La ozonización es una tecnología de oxidación avanzada, ya que tiene numerosas aplicaciones para el tratamiento de aguas residuales, debido a que mejora su biodegradabilidad haciendo más fácil el tratamiento biológico convencional. Las aplicaciones del ozono en tratamiento de aguas residuales, pueden agruparse en tres categorías, como desinfectante o biocida, como oxidante clásico para remover contaminantes orgánicos, y pre o post-tratamiento de agentes para ayudar en otras operaciones unitarias como la coagulación, la floculación y la sedimentación (Beltrán, 2004).

Debido a su configuración electrónica, el ozono tiene diferentes tipos de reacciones en agua, formando radicales libres. Estos radicales libres, se propagan a través de mecanismos de pasos elementales para producir radicales hidroxilo, los cuales son extremadamente reactivos con cualquier especie orgánica y algunas especies inorgánicas, presentes en el agua. Por esta razón, las reacciones del ozono en agua, pueden ser clasificadas como directas e indirectas (Beltrán, 2004).

La eficacia del ozono en agua puede seguir dos rutas: la oxidación directa de los compuestos por ozono molecular y la oxidación indirecta mediante los radicales libres producidos durante la descomposición del ozono y las reacciones entre el ozono y las especies orgánicas e inorgánicas del agua (Hoigné & Bader, 1983).

Hoigné y Bader descubrieron que la **oxidación directa** con el ozono molecular es de primordial importancia en un medio ácido. La **oxidación indirecta** empieza a ser dominante bajo condiciones que favorezcan la producción de radicales hidroxilos, como un pH elevado. Además de radicales hidroxilos se generan radicales de otros tipos, como los superóxidos, ozónidos e hidroperóxidos.

### 3.2.1. REACCIÓN DIRECTA

La reacción directa se lleva a cabo entre el ozono molecular con los compuestos disueltos, el ozono molecular puede reaccionar directamente con ciertos tipos de componentes aromáticos y alifáticos. La reacción directa es selectiva con una constante de rapidez de reacción lenta, típicamente en el intervalo de  $K=1.0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . La molécula de ozono reacciona con el enlace insaturado debido a su estructura dipolar y conduce a una separación de la unión, que se basa en el llamado mecanismo de Criegee (Gottschalk, *et al.*, 2000), ver Figura 3.2.

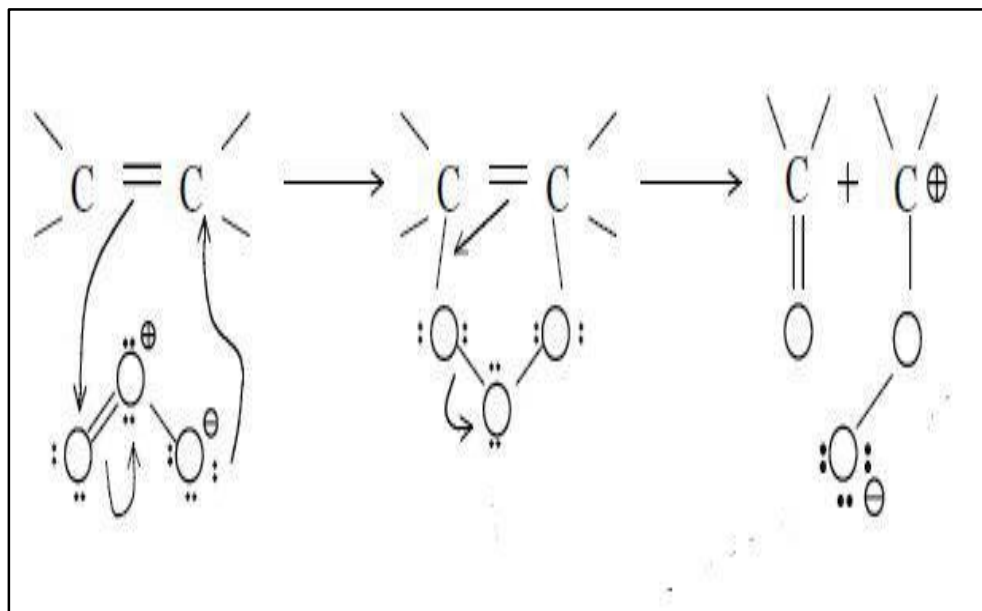


Figura 3.2 Mecanismo de Criegee Beltrán *et al.* (2004)

La Ozonización directa de moléculas orgánicas puede actuar de diferentes maneras: (a) la ruptura de enlaces dobles para formar aldehídos y cetonas, (b) la inserción de un átomo de oxígeno en un anillo de benceno, y (c) reaccionar con alcohol para formar ácidos orgánicos (Wang, *et al.*, 2006). Normalmente, en condiciones ácidas ( $\text{pH} < 4$ ) domina esta vía.

### 3.2.2. REACCIÓN INDIRECTA

Esta reacción se debe a la acción de especies de radicales libres resultantes de la descomposición del ozono en el agua. Los radicales libres se forman en las reacciones de iniciación o en las reacciones de propagación de otros mecanismos de oxidación avanzada que implican ozono con peróxido de hidrógeno o radiación UV, entre otros. En los mecanismos de descomposición de ozono, el radical hidroxilo es la principal especie responsable de las reacciones indirectas. La

reacción entre el radical hidroxilo y compuestos presentes en el agua constituye la reacción de ozono indirecta (Beltrán, 2004).

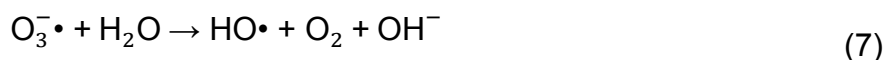
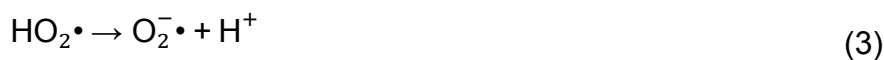
Numerosos estudios han sido desarrollados para clarificar el mecanismo de descomposición de ozono en agua. Hoy en día, el mecanismo de Staehelin, Hoigné y Buhler (SHB) es generalmente el más aceptado, aunque cuando el pH es alto, el mecanismo de Tomiyasu, Fukotomi y Gordon (TFG) es considerado el más representativo (Beltrán, 2004).

Como en el presente trabajo el proceso de ozonación se llevó a cabo a condiciones de pH elevado (pH=12), sólo se muestra a continuación el mecanismo propuesto por TFG (Tomiyasu, *et al.*, 1985).

#### Reacción de Iniciación

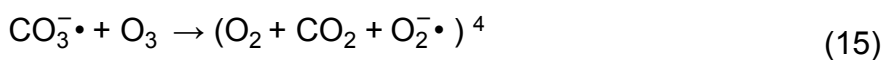
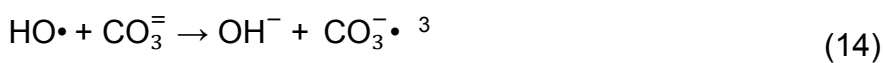


#### Reacciones de Propagación





Reacciones de Terminación



Existen algunas sustancias que inician, promueven o terminan la reacción en cadena, algunos ejemplos de estas sustancias se muestran en la Tabla 3.2.

---

<sup>3</sup> Los carbonatos fueron asumidos en esta reacción debido a las condiciones alcalinas.

<sup>4</sup> Los carbonatos fueron asumidos en esta reacción debido a las condiciones alcalinas.

Tabla 3.2 Iniciadores, promotores e inhibidores típicos en la descomposición del ozono en el agua. Gottschalk *et al.* (2000).

Iniciadores	Promotores	Inhibidores
OH <sup>-</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Fe <sup>2+</sup>	Ácido húmico Arilo-R Alcoholes primarios y secundarios	HCO <sub>3</sub> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> PO <sub>3</sub> <sup>4-</sup> Ácido húmico Arilo-R Alcohol Ter-butílico

La acción del ácido húmico es un caso especial ya que puede reaccionar como inhibidor o promotor, dependiendo de su concentración.

### 3.3. OXIDACIÓN ANÓDICA

#### 3.3.1. ÁNODOS DIMENSIONALMENTE ESTABLES (DSA)

Los procesos electroquímicos son una alternativa atractiva para el tratamiento de los contaminantes orgánicos debido a su versatilidad, fácil operación, eficiencia y menor costo. La eficiencia del procesos electroquímico depende de ciertos factores, principalmente del material del electrodo (Aquino Neto & de Andrade, 2009).

El uso de la OA, con electrodos recubiertos con metales en su forma oxidada comenzó a usarse en la década de los 60's. Su inventor fue Henry Beer quien obtuvo la patente de esta clase se electrodos, denominados como ánodos dimensionalmente estables (por sus siglas en inglés DSA).

En los últimos años, se han estudiado una amplia variedad de materiales en la elaboración de electrodos DSA, dentro de los cuales se encuentran el Pt, el Pd, Au, Ru, Ir, Sn, etc.; en formas dispersas sobre diferentes sustratos. Estos materiales se

caracterizan por su alta eficiencia en la eliminación y transformación de compuestos orgánicos, o bien por la degradación de compuestos altamente tóxicos debido a su estabilidad, elevados valores de sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno y con la ventaja de ser utilizados en condiciones ácidas, neutras e incluso alcalinas (Baglio, *et al.*, 2008).

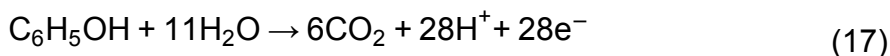
En la electro-oxidación, los contaminantes pueden ser removidos por (i) electrolisis directa, donde los contaminantes intercambian electrones directamente con la superficie del ánodo sin la participación de otras sustancias, o (ii) electrolisis indirecta, donde los contaminantes orgánicos no intercambian electrones directamente con la superficie del ánodo, sino más bien a través de la intervención de algunas especies electroactivas generadas en el medio, que actúan como intermediarios entre el electrodo y los compuestos orgánicos. El reactivo redox puede ser electrogenerado por un proceso anódico o catódico (Panizza & Cerisola, 2009).

### 3.3.2. ELECTRÓLISIS DIRECTA

En la electrólisis directa, los contaminantes son oxidados después de la adsorción en la superficie del ánodo, sin la participación de cualquier sustancia distinta.



En las reacciones de incineración electroquímica, el oxígeno se transfiere del agua a los contaminantes orgánicos usando energía eléctrica. Esta es la llamada reacción de transferencia de oxígeno electroquímico (EOTR). Un ejemplo típico de EOTR es la incineración anódica de fenol.



En esta reacción, el agua es la fuente de átomos de oxígeno para la oxidación completa de fenol a CO<sub>2</sub> en el ánodo de la celda electrolítica. Los protones liberados en esta reacción son convertidos en el cátodo a hidrogeno molecular.



La electro-oxidación directa es teóricamente posible a potenciales bajos, antes de la evolución de oxígeno, pero la rapidez de reacción usualmente tiene una cinética baja, la cual depende de la actividad electrocatalítica del ánodo. Se ha observado que la rapidez de reacción es muy alta cuando se utilizan metales nobles como Pt y Pd, así como ánodos de óxidos de metales, como dióxido de iridio, rutenio-dióxido de titanio, iridio-dióxido de titanio y dióxido de plomo.

Sin embargo, el principal problema en la electro-oxidación a un potencial anódico fijo antes de la evolución de oxígeno es el decremento de la actividad catalítica, comúnmente llamado efecto de envenenamiento, debido a la formación de una capa de polímero sobre la superficie del ánodo. Esta desactivación depende de (Panizza & Cerisola, 2009):

- Las propiedades de adsorción de la superficie del ánodo.
- La concentración de los compuestos orgánicos.
- La naturaleza de los compuestos orgánicos y su degradación.

Estos efectos son más evidentes en la presencia de altas concentraciones de compuestos orgánicos y sustratos aromáticos, como fenol, clorofenoles, nitrofenoles, aromáticos y olefinas alifáticas, herbicidas, hidroquinona, colorantes sintéticos, piridina, y aguas residuales industriales que contienen ácidos sulfurados (Panizza & Cerisola, 2009).

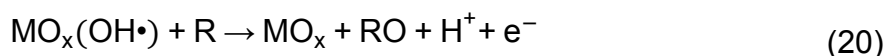
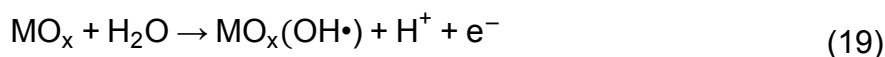


El efecto de envenenamiento se puede evitar llevando a cabo la oxidación en la región potencial de descarga de agua (electrólisis), con desprendimiento simultáneo de oxígeno, o por electrólisis indirecta, mediante la generación de un reactivo redox *in situ*, como un reactivo químico para oxidar los compuestos orgánicos.

### 3.3.3. OXIDACIÓN VÍA INTERMEDIARIOS DE LA EVOLUCIÓN DE OXÍGENO

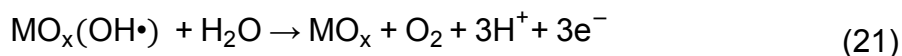
La oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en solución acuosa puede ser obtenida sin ensuciamiento del electrodo, llevando a cabo la electrólisis a altos potenciales anódicos en la región de descarga de agua, debido a la participación de intermediarios de la evolución de oxígeno. Este proceso no necesita la adición de catalizadores de oxidación para la solución y no genera subproductos. Sin embargo, la eficiencia de la corriente es disminuida por la reacción secundaria de evolución de oxígeno que se produce durante la oxidación. Se ha observado que la disminución de la eficiencia está estrictamente relacionada con las condiciones de operación y, sobre todo, con la selección de los materiales del electrodo (Panizza & Cerisola, 2009).

Las reacciones de transferencia de oxígeno a un alto potencial anódico implica la producción de radicales OH• absorbido generados a partir de la descarga de agua (Feng, *et al.*, 1994):



Donde MO<sub>x</sub> representa los sitios de la superficie para la adsorción de especies OH•

Una reacción indeseable que acompaña a la evolución de oxígeno a través de la oxidación del agua:



La naturaleza del material del electrodo influye fuertemente en la selectividad y eficiencia de los procesos; varios ánodos favorecen la oxidación parcial y selectiva de contaminantes, mientras que otros se inclinan por la combustión completa a  $\text{CO}_2$ . Para interpretar estas observaciones, se ha propuesto un modelo integral para la oxidación de compuestos orgánicos en electrodos de óxidos de metal con evolución simultánea de oxígeno (Comninellis, 1994), como se observa en la Figura 3.3.

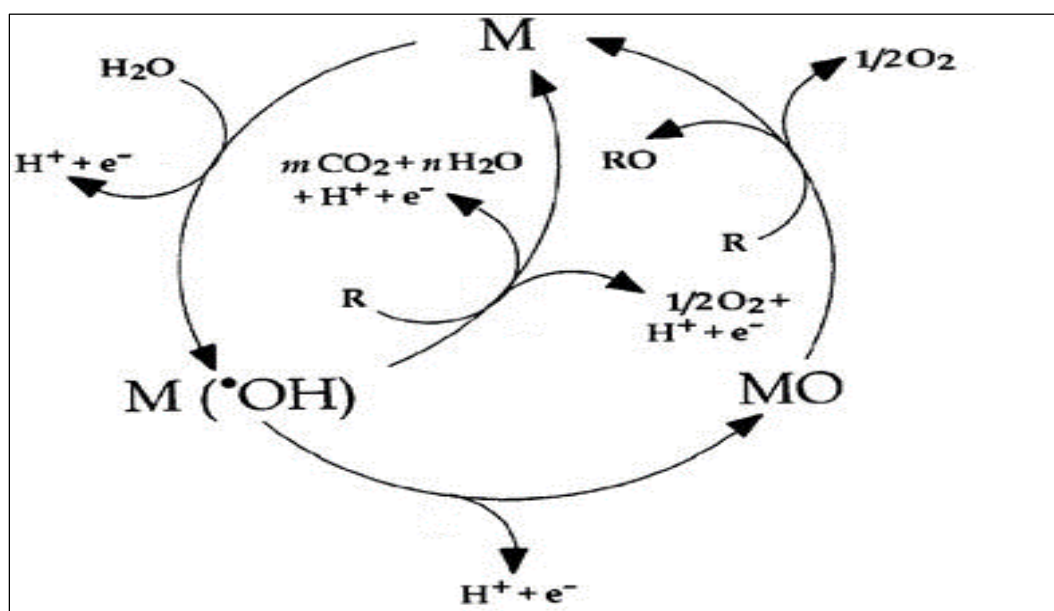
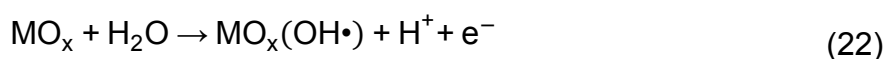


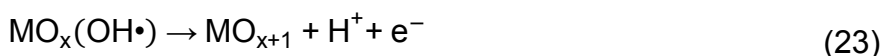
Figura 3.3 Esquema de la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en ánodos “activos” y “no activos” Comninellis *et al.* (1994)

El mecanismo es similar al propuesto por Feng, *et al.* (1994), el primer paso de la reacción de transferencia de oxígeno es la descarga de las moléculas de agua para formar radicales hidroxilo adsorbidos:



Los siguientes pasos dependen de la naturaleza de los materiales del electrodo y esto hace que sea posible distinguir entre dos clases limitantes de electrodos que se define como ánodos "activos" e "inactivos":

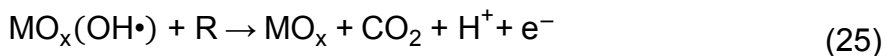
(a) Electrodo "activo", son aquellos que son buenos catalizadores para la reacción de evolución de oxígeno, como carbón, grafito, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, o Pt los cuales tienen un comportamiento activo, permitiendo sólo la oxidación parcial de compuestos orgánicos



La pareja redox MO<sub>x+1</sub>/MO<sub>x</sub>, la cual a veces es llamada "oxígeno activo" quimisorbido, puede actuar como mediador en la conversión o la oxidación selectiva de materia orgánica en los electrodos "activos".



(b) Electrodo "no activo", son aquellos cuyos ánodos no favorecen la reacción de evolución de oxígeno, como los de SnO<sub>2</sub> dopados con Sn, PbO<sub>2</sub>, o diamante dopado con boro tienen un comportamiento "no activo", favoreciendo la oxidación completa de los compuestos orgánicos a CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, son electrodos ideales para el tratamiento de aguas residuales.



Sin embargo, en ambos tipos de electrodos se presenta una reacción secundaria competitiva, es decir, la evolución de oxígeno, lo que resulta en una disminución de la eficiencia del proceso anódico.

### 3.3.4. ELECTRÓLISIS INDIRECTA

La función de la electrólisis indirecta es impedir el ensuciamiento del electrodo, evitando el intercambio directo de electrones entre los compuestos orgánicos y la superficie del ánodo. Por lo tanto, en la electrólisis indirecta, los contaminantes son oxidados a través de la mediación de algunos reactivos redox generados electroquímicamente, que actúan como un intermediario para los electrones que van y vienen entre el electrodo y los contaminantes orgánicos (Panizza & Cerisola, 2009).

Los principales requisitos para obtener una alta eficiencia en los procesos electrolíticos indirectos son los siguientes:

- El potencial en el cual se producen las especies intermediarias no debe de estar cerca del potencial de evolución de oxígeno.
- La rapidez de generación de intermediarios debe ser alta
- La rapidez de reacción de las especies intermediarias y de los contaminantes debe ser mayor que la rapidez de las reacciones competidoras.
- La adsorción de los contaminantes debe ser minimizada

Los mediadores de oxidación pueden ser pares redox metálicos, tales como Ag (II), Ce (IV), Co (III), Fe (III) y Mn (III) u oxidantes fuertes, tales como cloro activo, ozono, peróxido de hidrógeno, persulfato, percarbonato y perfosfato.

La electrolisis indirecta que utiliza pares metálicos para generar los reactivos redox, es llamada oxidación electroquímica mediada (MEO). Los principios de este proceso se muestran en la Figura 3.4.

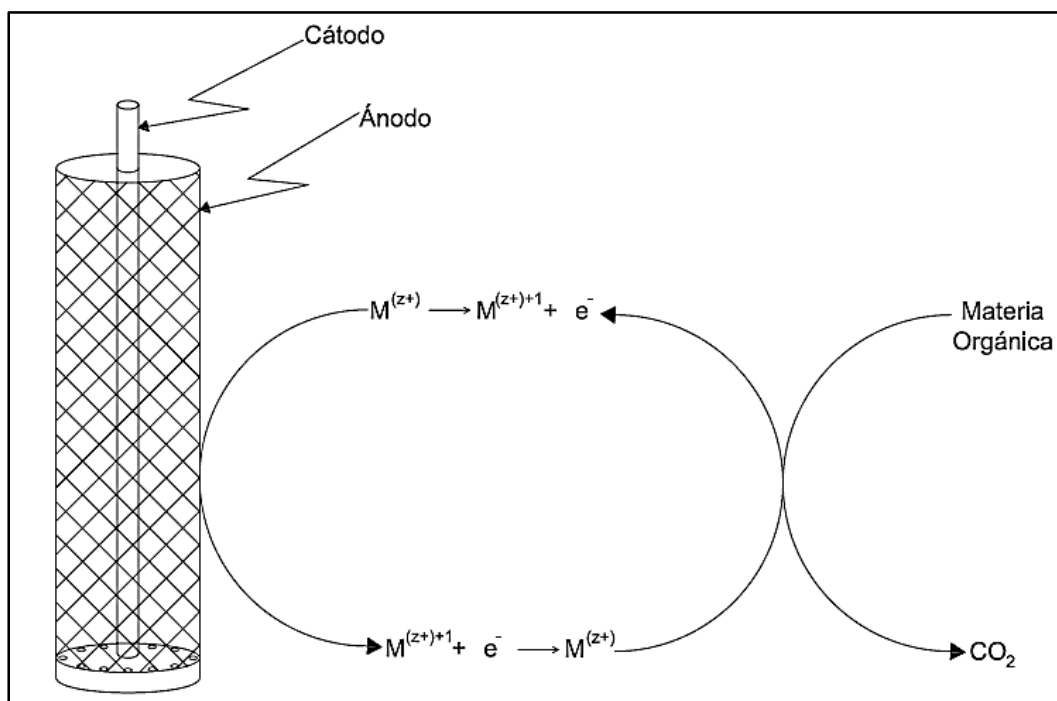
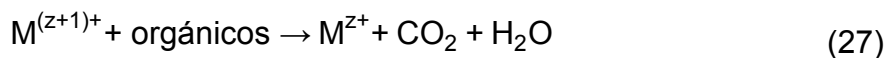


Figura 3.4 Principio del proceso MEO. Elaboración propia

Los iones metálicos en soluciones ácidas son oxidados anódicamente de su estado de oxidación estable ( $M^{z+}$ ) al estado de oxidación más reactivo ( $M^{(z+)+}$ ) en el cual atacan a la materia orgánica, descomponiéndola en dióxido de carbono, sales inorgánicas insolubles y agua:



Esta reacción lleva al par de regreso a un estado estable ( $M^{z+}$ ), y este se recicla a través de la celda para regenerar otras reacciones. La MEO tiene la ventaja de operar a baja temperatura (hasta  $90^{\circ}C$ ) y presiones cercanas a la atmosférica, es fácilmente controlable por la desconexión de la fuente de alimentación a la celda electroquímica; y no produce toxinas. Este proceso se utiliza preferiblemente para

aguas con un contenido de materia orgánica mayor al 20%, con el fin de evitar o limitar la separación de los pares redox metálico de la solución. Para una oxidación total de orgánicos, un par redox con un alto potencial de oxidación, como el Ag (I/II) ( $E^\circ = 1.98 \text{ V}$ ), Co (II/III) ( $E^\circ = 1.82 \text{ V}$ ), o Ce (III/IV) ( $E^\circ = 1.44 \text{ V}$ ), pueden ser seleccionados.

Para el tratamiento de las aguas residuales que contienen bajas concentraciones de contaminantes orgánicos (inferior al 20%), la MEO no es recomendable, ya que los pares redox metálicos pueden requerir una etapa de separación solución-solución, la cual puede no ser deseable. Estos efluentes pueden ser tratados mediante la electrólisis indirecta generando *in situ* los reactivos químicos y convirtiéndolos en productos menos nocivos.

Los productos químicos oxidantes pueden ser electrogenerados ya sea por oxidación anódica (como cloro activo, el ozono, o persulfatos) o por reducción catódica (peróxido de hidrógeno).

Entre los oxidantes generados anódicamente, el cloro activo es el más tradicional y el más empleado para el tratamiento de aguas residuales. Algunos ejemplos de la aplicación de la oxidación anódica indirecta electrogenerando cloro se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Ejemplo de la oxidación electroquímica indirecta electrogenerando cloro activo *in situ* Panizza & Cerisola *et al.* (2009).

CONTAMINANTE	MATERIAL DEL ÁNODO
Tensoactivos aniónicos	Ti-Ru-SnO <sub>2</sub>
Clorofenol	Ti/TiO <sub>2</sub> RuO <sub>2</sub>
Cresoles	Ti/TiO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub>
Colorante índigo	Grafito
Azul de metileno	Ti/RuO <sub>2</sub>
Plaguicidas	Ti/Pt
Fenol	PbO <sub>2</sub> , Ti/IrO <sub>2</sub> , Ti/SnO <sub>2</sub> , Ti/TiO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub>
Vertederos de lixiviados	Grafito, Ti/PbO <sub>2</sub> , Ti/Sn-Pd- RuO <sub>2</sub>
Agua residual industrial	Ti/TiO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub> , Ti/Pt
Alpechín	Ti/RuO <sub>2</sub> , Ti/Pt
Agua residual de la industria del curtido	Ti/RuO <sub>2</sub> , Ti/ PbO <sub>2</sub> , Ti/Pt, Ti/Pt-Ir, diferentes DSA
Aguas Residuales de la industria textil	Ti/RuTiO <sub>2</sub> , Ti/IrTiO <sub>2</sub> , Ti/RuSnO <sub>2</sub> , Ti/Pt, diferentes DSA

Las reacciones químicas y electroquímicas que tienen lugar durante la electro-oxidación de los contaminantes orgánicos en soluciones que contienen cloruro son complejas y no del todo conocidas. De hecho, la transferencia de oxígeno a las moléculas orgánicas puede llevarse a cabo tanto en la superficie del electrodo a través de especies oxiclora adsorbido (como el cloro y radicales oxiclora) o en el seno de la solución, a través de oxidantes de tiempo de vida largo (como cloro, ácido hipocloroso, o hipoclorito) producidos anódicamente por la oxidación de los iones cloruro, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Una explicación de la función de los iones cloruro y un mecanismo de reacción ha sido propuesto por (Bonfatti, *et al.*, 2000). Ellos ampliaron el diagrama para reacciones de transferencia de oxígeno electroquímicos (ver Figura 3.5) propuestas por Comninellis para los casos en que la transferencia de oxígeno se lleva a cabo por la especie oxiclora adsorbido, los cuales son intermediarios en la reacción de evolución de cloro, en lugar de los radicales hidroxilo.



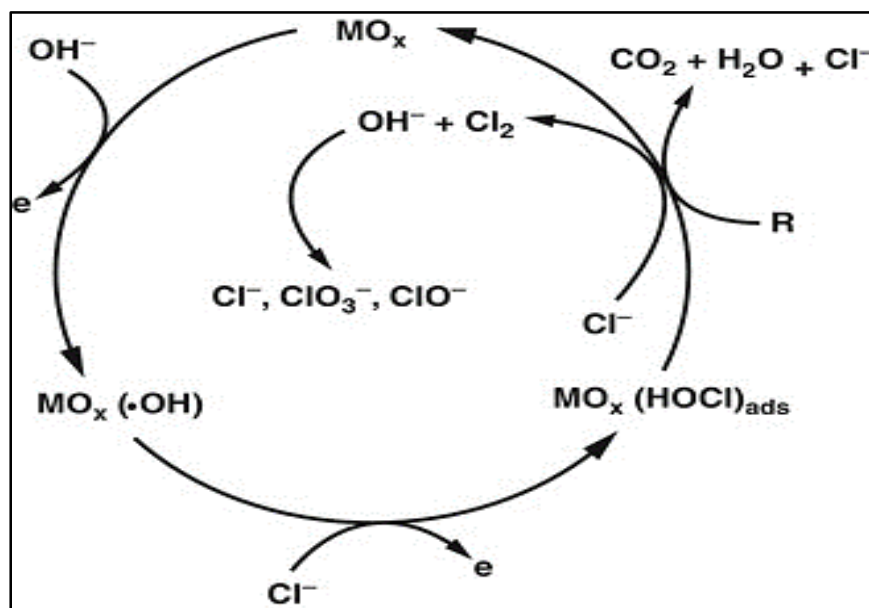


Figura 3.5 Esquema de la electrólisis mediada de cloro Bonfatti *et al.* (2000)

La presencia de iones cloruro pueden inhibir la reacción de desprendimiento de oxígeno, provocando un aumento en el potencial del ánodo y, por lo tanto, una mayor reactividad de los radicales cloruro-oxicloruro adsorbidos (Bonfatti, *et al.*, 2000). También observaron que la oxidación de compuestos orgánicos en presencia de iones cloruro depende principalmente de la concentración de cloruro, temperatura de la solución y pH.

En la literatura, los materiales de electrodos más utilizados para la generación *in situ* de cloro activo se basan en platino o en una mezcla de óxidos metálicos ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ) los cuales poseen buenas propiedades electrocatalíticas para el desprendimiento de cloro, así como la estabilidad mecánica y química a largo plazo. Sin embargo, otros electrodos que también pueden ser utilizados, son los de  $\text{PbO}_2$  y grafito.

#### 4. METODOLOGÍA

La metodología a seguir se representa en la Figura 4.1 Diagrama de flujo de la metodología y se divide en 3 etapas.



Figura 4.1 Diagrama de flujo de la metodología

---

## 4.1. DESCRIPCIÓN DE LAS ETAPAS DE LA METODOLOGÍA

### 4.1.1. ETAPA 1 CARACTERIZACION DEL EFLUENTE

En esta etapa se caracterizaron 3 lotes de muestras de agua residual industrial, cada lote correspondía a diferente fecha. Se determinaron los parámetros de DQO y color.

La DQO se determinó como se indica en la norma NMX-AA-030-SCFI-2001 con el método de reflujó cerrado/método espectrofotométrico utilizando un reactor de digestión HACH modelo DRB 200 y un espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 20 Figura 4.2 y Figura 4.3 respectivamente.



Figura 4.2 Reactor de digestión DRB 200



Figura 4.3 Espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 20

Mientras que la determinación de color se realizó en un fotómetro de color modelo HI 93737 (ver Figura 4.4) que se basa en la técnica analítica de color reportado en la APHA “Standard Methods for the examination of water and wastewater” (Clesceri, *et al.*, 1988).



Figura 4.4 Fotómetro para determinar color

Cada una de las muestras fue caracterizada por triplicado, por lo que los valores reportados en la Tabla 5.1 Caracterización de los lotes del efluente de la PTAR indican el promedio de los parámetros medidos.

#### **4.1.2. ETAPA 2 PRUEBAS DE TRATABILIDAD A NIVEL LABORATORIO**

En esta sección se realizaron pruebas de tratabilidad de los diferentes procesos de oxidación, (ozonación alcalina y oxidación anódica) con la finalidad de encontrar las condiciones de operación más adecuadas.

##### *4.1.2.1. OZONACIÓN ALCALINA*

En la ozonación se determinó si el tiempo máximo de reacción es suficiente para eliminar el color y remover una cantidad considerable de la materia orgánica. El volumen de agua residual a tratar en esta prueba fue de 2 L y alimentando una dosis de ozono de  $400 \text{ g/m}^3$  mediante un equipo ozonador, en este proceso no se realizaron pruebas a diferente pH debido a que este proceso por “definición” se lleva a cabo a un pH básico, por lo que las pruebas se realizaron al pH que tenían las muestras de agua cruda inicialmente (Ver Tabla 5.1 Caracterización de los lotes del efluente de la PTAR). Las condiciones de operación de este proceso fueron:

Volumen de agua a tratar:  $V = 2\text{L}$

Dosis de Ozono alimentado:  $F = 0.8 \text{ g/L}$

pH de la muestra:  $\text{pH} = 12$

##### *4.1.2.2. OXIDACIÓN ANÓDICA*

En las pruebas de oxidación anódica la variable de interés fue el pH, por lo que esta prueba se efectuó a dos condiciones diferentes, a pH ácido y pH básico (Ver Tabla 5.3). Con base en lo anterior se determinó a qué pH se obtiene una mayor remoción

de los contaminantes, así como del color en el agua a tratar. Cabe mencionar que las condiciones de operación en esta prueba experimental fueron:

Volumen de agua a tratar:  $V= 1L$

Diferencia de potencia:  $V= 8 V$

Intensidad de corriente:  $I= 6 A$

Dosis de NaCl:  $0.1 M$

Área efectiva del electrodo:  $A= 0.164 m^2$

pH de las muestras:  $pH= 3.5$  y  $pH=12$

Al finalizar cada prueba se determinó la DQO y el color de cada muestra por triplicado, como se indicó previamente en la etapa 1.

#### **4.1.3. ETAPA 3 PRUEBAS COMBINADAS DE TRATABILIDAD A NIVEL LABORATORIO**

En esta etapa se realizaron una combinación entre los procesos de ozonación y oxidación anódica.

Las variables para cada proceso fueron iguales a las que mostraron mejores resultados en la etapa 2, es decir, la ozonación con un tiempo de reacción de 10 minutos y la oxidación anódica llevándose a cabo a un pH ácido; ambos procesos con las mismas condiciones de operación antes mencionadas.

Al finalizar cada una de las diferentes combinaciones, se determinó la carga de materia orgánica presente en ellas y el color, del mismo modo que se realizó en la etapa 1.

## 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

### 5.1. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL

En el transcurso de las pruebas experimentales fueron proporcionadas muestras del efluente de la PTAR, estas procedían de diferentes lotes. Los resultados de la caracterización de estos se muestran en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1 Caracterización de los lotes del efluente de la PTAR**

MUESTRA	COLOR [Pt-Co]	DQO [mgO <sub>2</sub> /L]	pH
Lote No. 1	2000	1680	8.5
Lote No. 2	3100	1853	12
Lote No. 3	3500	775	12

Se puede observar que las magnitudes de materia orgánica y color presentes en el efluente son sumamente elevados; aun cuando el menor valor de materia orgánica es 775 mgO<sub>2</sub>/L. y de color 2000 Pt-Co.

## 5.2. PRUEBAS DE OZONACIÓN ALCALINA

Tabla 5.2 Resultados de remoción de DQO y color con respecto al tiempo

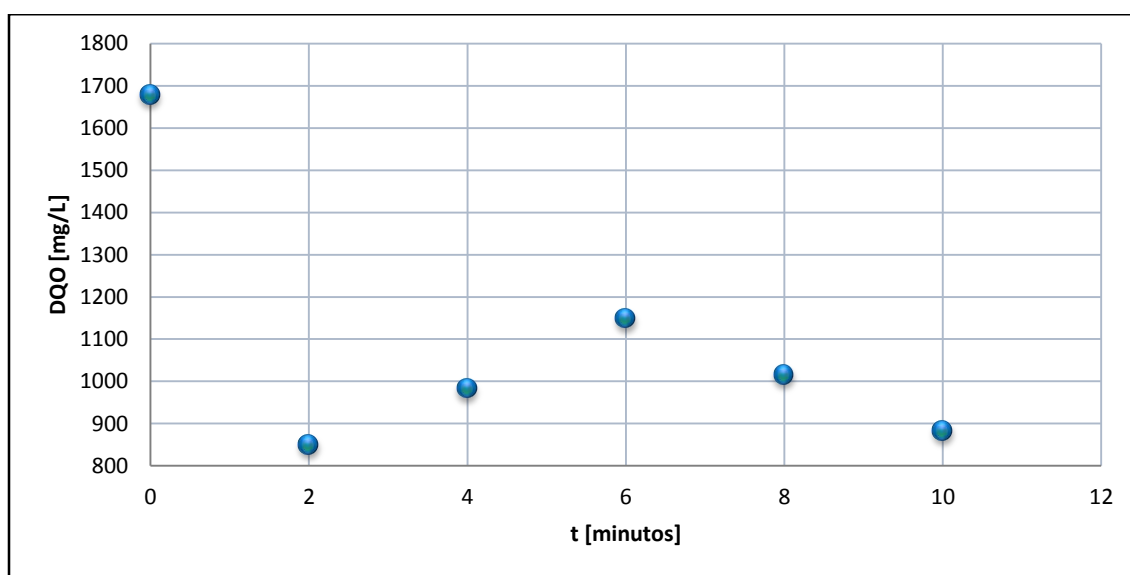
t[ $\text{min}$ ]	DQO [ $\text{mgO}_2/\text{L}$ ]	Color [Pt-Co]
0	1680	2000
2	851	1600
4	984	1400
6	1150	1200
8	1017	700
10	884	500



Figura 5.1 Equipo de ozonación

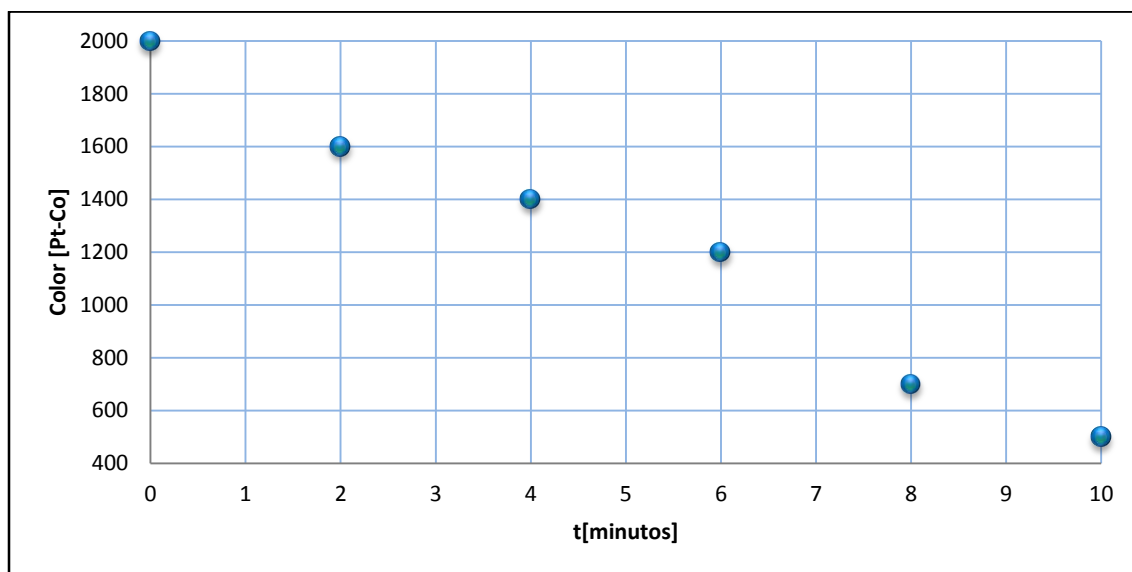


En la Gráfica 5.1 se observa que la mayor degradación de DQO por medio de la ozonación alcalina ocurre durante los primeros 2 minutos, después de este tiempo comienza a incrementar el valor de la DQO, posteriormente esta comienza a decrecer nuevamente, este efecto se debe a la probable acumulación de ozono remanente en el medio.



**Gráfica 5.1 Remoción de DQO con respecto al tiempo**

De acuerdo a la gráfica anterior se puede suponer que el tiempo óptimo para la ozonación alcalina es de 2 minutos, sin embargo en la Gráfica 5.2 se puede observar que la disminución de color en la muestra a los 2 minutos es de 400 unidades Pt-Co, lo que representa únicamente una remoción del 20%. Por lo que se puede inferir que será necesario ocupar el tiempo máximo que se dispone.



**Gráfica 5.2 Remoción del color con respecto al tiempo**

En la Figura 5.2 se aprecia la disminución de color de la muestra inicial por medio de ozonación alcalina después de 10 minutos de reacción.



**Figura 5.2 Muestras: Agua cruda y Agua ozonada 10 minutos.**

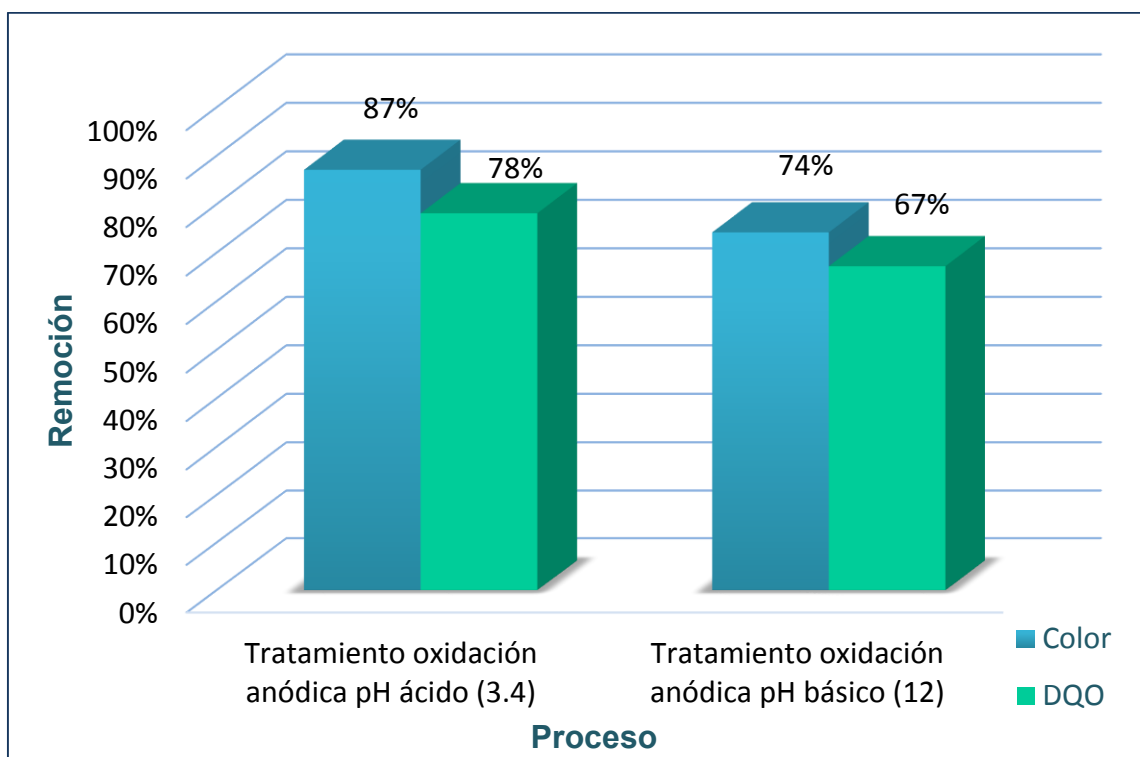
### 5.3. PRUEBA DE OXIDACIÓN ANÓDICA

El proceso de oxidación anódica se realizó teniendo como variable el pH, la primera prueba se efectuó a condiciones ácidas, agregando al agua cruda HCl hasta llegar a un pH de 3.5, la segunda prueba se realizó a pH básico, en este caso al mismo pH que tenía el agua inicialmente (pH=12). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.3

**Tabla 5.3 Resultados remoción de DQO y color mediante oxidación anódica**

MUESTRA	pH inicial	COLOR [Pt-Co]	DQO [mgO <sub>2</sub> /L]	REMOCIÓN COLOR [%]	REMOCIÓN DQO [%]
Agua cruda	12	3100	1853	–	–
Tratamiento oxidación anódica	3.5	400	405	87%	78%
Tratamiento oxidación anódica	12	800	607	74%	67%

La mayor remoción de los parámetros de interés se lograron a condiciones ácidas, ya que se obtuvo una remoción de DQO y color de 87% y 78% respectivamente, como se puede observar en la Gráfica 5.3



Gráfica 5.3 Remoción de DQO y color mediante oxidación anódica

Sin embargo, a pesar de los porcentajes de remoción obtenidos en DQO y color, la magnitud de estos siguen siendo elevadas (405 mgO<sub>2</sub>/L y 400 Pt-Co) debido a que el tiempo de reacción no es suficiente. En la Figura 5.3 se puede visualizar que el color presente en las muestras que han sido sometidas a oxidación anódica es considerable.

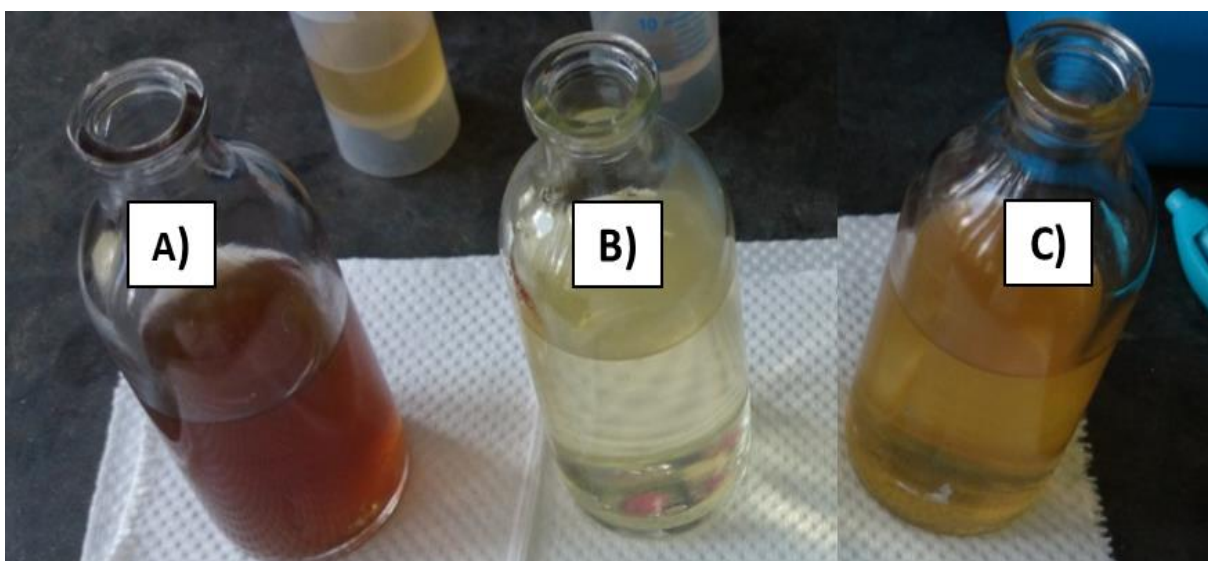


Figura 5.3 Muestras: A) Agua Cruda, B) OA a ph=3.5, C) OA a ph=12

#### 5.4. PRUEBA COMBINADA: OZONACIÓN Y OXIDACIÓN ANÓDICA

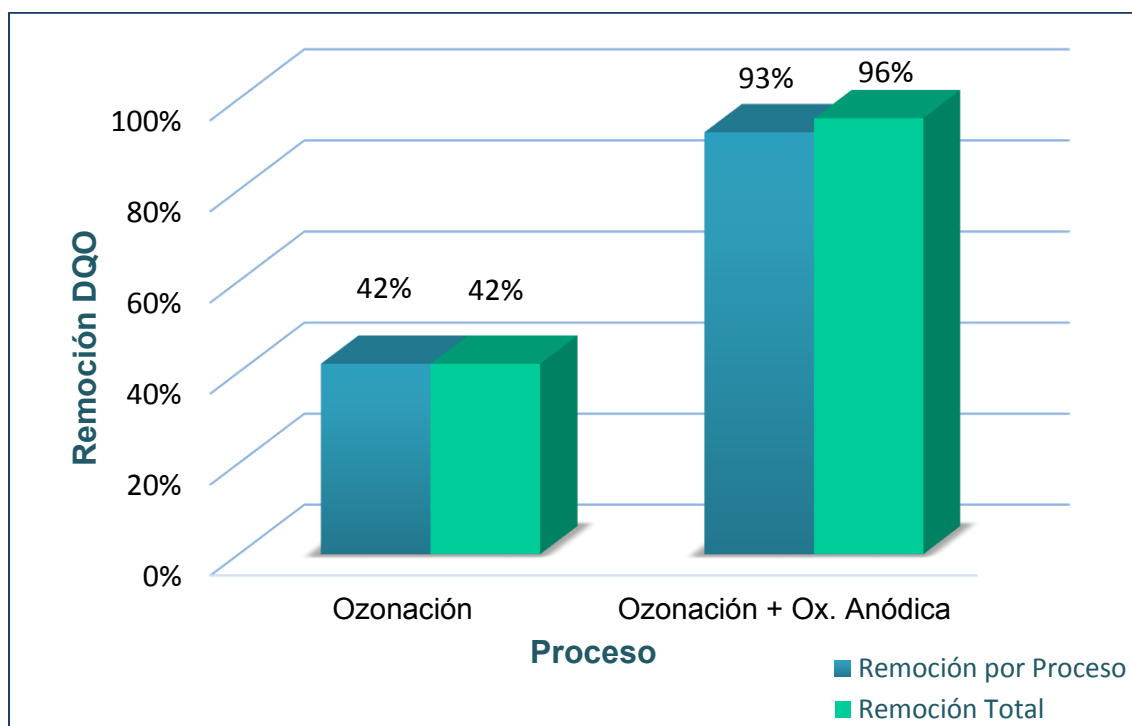
Como prueba final se realizaron experimentos combinando los dos procesos; primero ozonación alcalina y después oxidación anódica.

Con base en los resultados obtenidos en la anterior prueba experimental, la oxidación anódica se llevó acabo a pH ácido. Los resultados de dicha experimentación se muestran en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.4 Resultados de remoción de DQO y color con 3 procesos combinados**

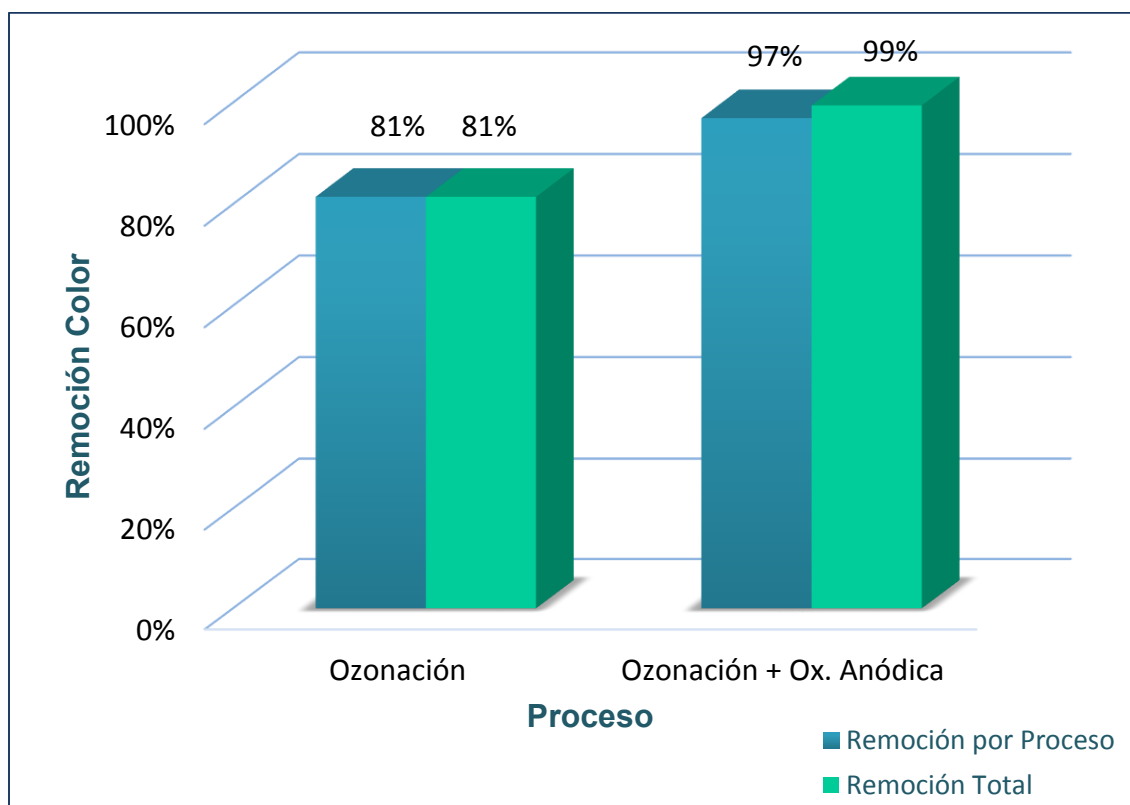
MUESTRA	PROCESO	DQO [mgO <sub>2</sub> /L]	COLOR [Pt-Co]	REMOCIÓN DQO POR PROCESO [%]	REMOCIÓN COLOR POR PROCESO [%]	REMOCIÓN TOTAL DQO [%]	REMOCIÓN TOTAL COLOR [%]
A)	Agua Cruda	775	3500	-	-	-	-
B)	Ozonación	450	650	42%	81%	42%	81%
C)	Ozonación + Oxidación A.	33	20	93%	97%	96%	99%

En la Gráfica 5.4 se presenta el porcentaje de remoción de DQO por proceso y acumulado, se puede observar que al final del tren de tratamiento la remoción de DQO total es del 96%.



Gráfica 5.4 Remoción de DQO por procesos y acumulada

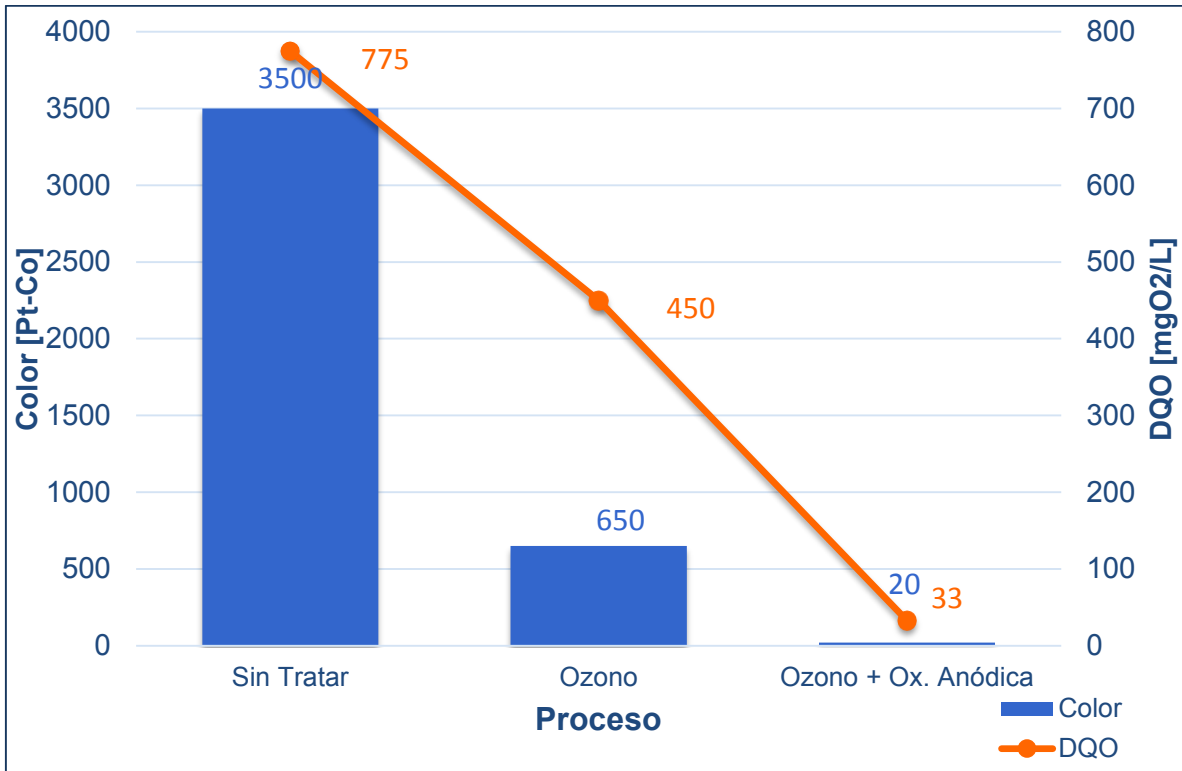
Con respecto al color, en la Gráfica 5.5 se puede observar que la mayor remoción se logra con la ozonación alcalina, sin embargo, el proceso de oxidación anódica ayuda a reducir aún más el color presente en el efluente.



Gráfica 5.5 Remoción de color por procesos y acumulado

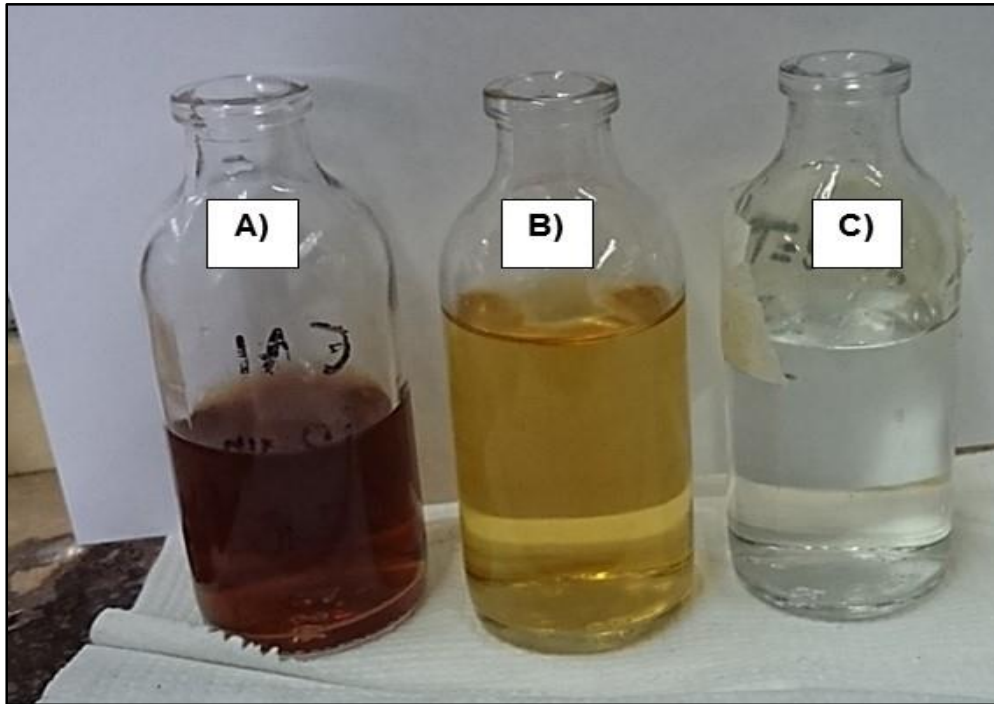


La Gráfica 5.6 muestra la reducción de la DQO y el color en cada proceso, así como su relación. Se puede observar que al final del tren de tratamiento se obtiene una DQO de 33 mgO<sub>2</sub>/L y un color de 20 Pt-Co.



Gráfica 5.6 Relación entre la DQO y el color al final de cada tratamiento

La Figura 5.4 permite apreciar la reducción de color al final de cada uno de los procesos, donde se puede ver que la muestra D) es prácticamente incolora



**Figura 5.4 Color presente en cada una de las muestras**

## 6. CONCLUSIONES

Se evaluaron las propiedades fisicoquímicas de tres lotes de muestras de agua residual industrial, destacando como principales características un elevado color y un alto contenido de materia orgánica, además de que los valores de estos eran muy distantes entre cada muestra.

Cada proceso se evaluó de manera individual para determinar su impacto en el descenso de la DQO y el color. Los el impacto en que tenía cada uno de ellos en el descenso de la DQO y el color. Los resultados muestran que cada proceso de manera separada y operando a un tiempo máximo de 10 minutos no son lo suficientemente eficaces para reducir los parámetro a valores aceptables.

Cabe mencionar que el proceso de oxidación anódica presentó mejores resultados que la ozonación, esto se debe a que en la oxidación anódica existe una mayor generación y participación de especies oxidantes; como son: radicales  $\text{OH}\cdot$  y cloro activo; además de que en la ozonación está la posible formación de inhibidores que disminuyen la eficiencia de oxidación.

La evaluación de las combinaciones de los dos procesos, presentaron mejores resultados; logrado reducir el 96% de DQO y eliminar el 99% del color, dejando estos parámetros con valores finales de 33 mgDQO/L y 20 Pt-Co.

Con base en los resultados obtenidos, se puede diseñar y/o escalar la combinación de los procesos de ozonación y oxidación anódica para realizar pruebas de tratabilidad a nivel piloto y a régimen continuo.

---

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- 1) A. Mollah, M. Y., Schennach, R., Parga, J. R. & Cocke, D. L., 2001. Electrocoagulation (EC)-science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), pp. 29-41.
- 2) Ambasta, B., 2012. *Chemistry for engineers*. 4 ed. New Delhi: Laxmi Publications.
- 3) Ambientum, 2002. Clasificación de aguas residuales industriales. *Ambientum*, Issue Junio, pp. 1-3.
- 4) Aquino Neto, S. & de Andrade, A., 2009. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. *Electrochimica Acta*, 54(7), pp. 2039-2045.
- 5) Baglio, V. y otros, 2008. Synthesis, Characterization and Evaluation of IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> Electrocatalytic Powders for Oxygen Evolution Reaction. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, Volumen 11, pp. 105-108.
- 6) Beltrán, F. J., 2004. *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. 1 ed. Florida, USA: Lewis Publisher.
- 7) Bonfatti, F. y otros, 2000. Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate. II. Role of Active Chlorine Mediation. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(2), pp. 592-596.
- 8) Cantor, A. F., 2009. *Water Distribution System Monitoring: A Practical Approach for Evaluating Drinking Water Quality*. Florida: CRC Press Taylor & Francis Group.

- 
- 9) Cartró, J., 2003. *Tratamiento de aguas industriales. Depuración biológica de las aguas residuales*. Barcelona: Fundación Universitaria Iberoamericana.
- 10) Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), pp. 11-41.
- 11) Clesceri, L. S., Greenberg, A. E. & Eaton, A. D., 1988. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20 ed. Washington: American Public Health Association.
- 12) Comninellis, C., 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39(11-12), pp. 1857-1862.
- 13) Comninellis, C. & Chen, G., 2010. *Electrochemistry for the Environment*. 1 ed. New York: Springer.
- 14) CONAGUA, 2013. *Estadística del agua en México, Edición 2013*, Distrito Federal; México: Comisión Nacional del Agua.
- 15) Crites, R. & Tchobanoglous, G., 2000. *Sistemas de manejo de aguas residuales para núcleos pequeños y descentralizados*. Santa Fe de Bogotá: Mc Graw Hill.
- 16) Delgadillo, O., Camacho, A., Pérez, L. F. & Andrade, M., 2010. *Depuración de aguas residuales por medio de humedales*. 1 ed. Cochabamba-Bolivia: Serie Técnica.
- 17) Dupont, R. R., Theodore, L. & Ganesan, K., 2000. *Pollution Prevention: The Waste Management Approach for the 21st Century*. Florida, CRC Press LLC Lewis Publishers.

- 
- 18) Evenhuis, C. J. & Haddad, P. R., 2009. Joule heating effects and the experimental determination of temperature during CE. *ELECTROPHORESIS*, 30(5), p. 897–909.
- 19) Feng, J., Johnson D., C., Lowery S., N. & Carey, J. J., 1994. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions- Evolution of ozone. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(10), pp. 2708-2711.
- 20) Forero, J. . E., Ortiz, O. P. & Rios, F., 2005. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(1), pp. 97-109.
- 21) Gottschalk, C., Libra, J. A. & Saupe, A., 2000. *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone*. 1 ed. Weinheim, Germany: WILEY-VCH.
- 22) Greenpeace, 2014. Ríos tóxicos: Lerma y Atoyac. *Greenpeace*, pp. 1-23.
- 23) Henry, J. G. & Heinke, G. W., 1999. *Ingeniería Ambiental*. 2 ed. México: Prentice Hall.
- 24) Hoigné, J. & Bader, H., 1983. Rate Constants of Reaction of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water. *Water Research*, 17(2), pp. 173-183.
- 25) Linares Hernández, I., Barrera Díaz, C., Roa-Morales, G. & Urña Nuñez, F., 2008. Remoción de contaminantes biorefractarios en aguas residuales industriales. *Quivera*, 10(1), pp. 1-15.

- 
- 26)M. Harrison, R., 2001. *Pollution: Causes, effects and control*. 4 ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- 27)Mendoza Roca, J. A., Montañes Sanjuan, M. T. & Palomares Gimeno, A. E., 2003. *Ciencia y tecnología del medio ambiente*. 1 ed. Valencia: Servicio de Publicaciones.
- 28)Metcalf & Eddy, Tchobanoglous, G., Burton, F. L. & Stensel, H. D., 2002. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4 ed. USA: McGraw-Hill.
- 29)Ministerio de Ciencia e Innovación, 2010. *Tecnologías de tratamiento de aguas para su reutilización*. Madrid: Consolider Tragua.
- 30)Osorio Robles, F., Torres Rojo, J. C. & Sánchez Bas, M., 2010. *Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes*. Madrid: Diaz de Santos.
- 31)Pacheco S., V. F. y otros, 2003. *ANÁLISIS DE LA DQO EN UNA PLANTA TRATADORA DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES (PTARI) DURANTE DOS PERIODOS DE OPERACIÓN*, Edo. de México: Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México.
- 32)Panizza, M. & Cerisola, G., 2009. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12), pp. 6541-6569.
- 33)Rigola Lapeña, M., 1990. *Tratamiento de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales*. Barcelona: Alfaomega Marcombo.
- 34)Spellman, F. R., 2013. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. 3 ed. Florida: CRC Press of Taylor & Francis Group.

- 
- 35) Tomiyasu, H., Fukutomi, H. & Gordon, G., 1985. Kinetics and Mechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, 24(19), pp. 2962-2966.
- 36) UNESCO, 2003. *WATER FOR PEOPLE, WATER FOR LIFE: Executive Summary of the UN World Water Development Report*, Paris: UNESCO-WWAP.
- 37) UNESCO, 2006. *Water-A Shared Responsibility*, s.l.: UNESCO-WWAP.
- 38) Wang, L. K., Hung, Y.-T. & Shammas, N. K., 2006. *Advanced Physicochemical Treatment Processes*. New Jersey: Humana Press Inc.
- 39) Centro virtual de información del agua, 2004. <http://www.agua.org.mx/>. [En línea]  
Available at: [http://www.agua.org.mx/h2o/index.php?option=com\\_content&view=article&id=3219:contaminacion-del-agua-por-materia-organica-y-microorganismos&catid=1291:saneamiento-basico&Itemid=100148](http://www.agua.org.mx/h2o/index.php?option=com_content&view=article&id=3219:contaminacion-del-agua-por-materia-organica-y-microorganismos&catid=1291:saneamiento-basico&Itemid=100148)  
[Último acceso: 15 Octubre 2014].
- 40) Gobierno del Edo. de México, 2012. <http://www.edomex.gob.mx/>. [En línea]  
Available at: <http://www.edomex.gob.mx/reciclagua>  
[Último acceso: 05 01 2015].