



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

DESINFECCIÓN Y REMOCIÓN ELECTROQUÍMICA DE NITRÓGENO EN
EFLUENTES SECUNDARIOS

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

PRESENTA:

JOSE LUIS ESQUIVEL MATU

DIRECTOR DE TESIS:
DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

COMITÉ TUTOR:
DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA-UNAM
DR. JOSÉ ANTONIO BARRIOS PÉREZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA-UNAM

JIUTEPEC, MORELOS. DICIEMBRE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



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. Ignacio Monje Ramírez
Secretario: Dra. Ana Elisa Silva Martínez
1 er. Vocal: M.C. Sara Pérez Castrejón
2 do. Vocal: Dr. José Antonio Barrios Pérez
3 er. Vocal: Dra. Petia Mijaylova Nacheva

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).

DIRECTOR DE TESIS:
DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA

FIRMA

Agradecimientos

Muchas gracias Dra. Petia Mijaylova Nacheva por dirigir y estar conmigo durante toda la realización de esta tesis.

Le agradezco a cada uno de los integrantes del jurado por sus valiosos comentarios y aportes.

Mi mayor agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por permitirme cumplir esta meta profesional.

A mis preciados amigos Danilo y Mónica por sus grandes consejos y por ayudarme cuando lo necesite.

A todas aquellas personas que me dieron valiosos consejos y contribuyeron en mi formación académica.

A mi familia y amigos que a pesar de la distancia, siempre estuvieron para mí y me motivaron a nunca rendirme.

Y sobre todo muchas gracias Marimar por estar a mi lado todo este tiempo, por vivir conmigo muchas aventuras y experiencias, por todo tu amor y por motivarme a mejorar día a día.

Gracias.

Resumen

Para evitar un posible escenario de contaminación ambiental causado por la presencia de nitrógeno amoniacal (N-NH_4^+) y microorganismos patógenos en aguas residuales, se han empleado métodos convencionales como los tratamientos biológicos y químicos los cuales no son del todo efectivos. La tecnología de oxidación electroquímica recientemente ha ganado mucha atención debido a que es una alternativa eficiente para la remoción de N-NH_4^+ presente en el agua. En la presente investigación se estudió la remoción del N-NH_4^+ , Coliformes totales (CT) y *Escherichia coli* (*E.coli*) mediante el proceso de oxidación electroquímica.

Primero, se preparó un agua sintética con una concentración de 40 mg L^{-1} de N-NH_4^+ con el fin de estudiar la eficiencia de remoción del N-NH_4^+ . Como ánodos se utilizaron los electrodos de Ti/IrO_2 y de Ti/SnO_2 y como cátodo un electrodo de acero inoxidable. Para cada ánodo se evaluó el efecto de la densidad de corriente, tiempo de operación y concentración de cloruros (adición de NaCl). Los resultados experimentales indicaron que las mejores condiciones de operación fueron obtenidas utilizando el electrodo de Ti/SnO_2 en un tiempo de operación de 100 minutos, una densidad de corriente de 51.65 mA/cm^2 y 665 mg L^{-1} de NaCl (404 mg L^{-1} de Cl^-). Se determinó la cinética de remoción del N-NH_4^+ la cual se ajustó a un modelo matemático de orden cero con una $R^2 = 0.987$ y se obtuvo una constante de velocidad (k) de $0.3871 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Bajo estas condiciones, el N-NH_4^+ presente en el agua pudo ser removido completamente.

Se llevaron a cabo experimentos con agua residual industrial/municipal pretratada proveniente del sedimentador secundario de una PTAR con la finalidad de evaluar el efecto de la remoción de N-NH_4^+ , CT y *E.coli*. Adicionalmente se dio seguimiento a la remoción de la DQO, color, turbiedad, nitritos y nitratos. Los resultados experimentales indicaron que utilizando el ánodo de Ti/SnO_2 , las mejores condiciones de operación fueron un tiempo de 240 minutos y una densidad de corriente de 56.82 mA/cm^2 . Se obtuvieron remociones de 79.39, 98.03 y 99.88 % de DQO, turbiedad y color respectivamente. La cinética del proceso se ajustó a un

modelo de orden cero con una $R^2 = 98.37 \%$ y una $k = 0.097 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}\text{min}^{-1}$ coincidiendo con lo obtenido con las pruebas con agua sintética.

Finalmente, mediante la metodología Colilert se determinó la eficiencia de la electro desinfección (ED) de CT y *E.coli*. Se evaluó la cinética de ED obteniendo que a partir del minuto 15 de operación con una densidad de corriente de 43.38 mA/cm^2 y sin añadir NaCl, comienza un descenso en la concentración de *E.coli*, mientras que a partir del minuto 30 los CT comienzan a descender. Tras los primeros 60 minutos de ED, no se detectaron bacterias coliformes indicando la completa inactivación de CT y *E.coli*. La constante cinética de muerte microbiana (k) para CT y *E.coli* fue de 0.1817 y 0.1697 Log NMP 100 $\text{ml}^{-1}\text{min}^{-1}$, respectivamente. Los resultados obtenidos sugieren una alta aplicabilidad de la electrooxidación en la eliminación de N-NH_4^+ , coliformes totales y *E.coli* que puedan estar presentes en un efluente municipal/industrial, así como la remoción de DQO, turbiedad y color mejorando significativamente la calidad del agua.

Abstract

To avoid a possible scenario of environmental pollution caused by the presence of ammonia nitrogen (N-NH_4^+) and pathogenic microorganisms in wastewater, conventional methods such as biological and chemical treatments have been used, although they are not entirely effective. Electrochemical oxidation technology has recently received a lot of attention due to the fact that it is an efficient alternative for the removal of N-NH_4^+ contained in the water. In the present research, the removal of N-NH_4^+ , Total coliforms (TC) and *Escherichia Coli* (*E.coli*) was studied through the process of electrochemical oxidation.

Initially, a synthetic solution was prepared with a concentration of 40 mg L^{-1} of N-NH_4^+ in order to study the removal efficiency of N-NH_4^+ . The Ti/IrO_2 and Ti/SnO_2 electrodes were used as anodes and a stainless steel electrode as a cathode. For each anode the effect of current density, operating time and chloride concentration (addition of NaCl) was evaluated. The experimental results indicated that the best operating conditions were obtained using the Ti/SnO_2 electrode in an operating time of 100 minutes, a current density of 51.65 mA/cm^2 and 665 mg L^{-1} of NaCl (404 mg L^{-1} of Cl^-). The kinetics of N-NH_4^+ removal was determined and adjusted to a mathematical model of zero order with $R^2 = 0.987$ and a speed constant (k) of $0.3871 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ was obtained. Under these conditions, the N-NH_4^+ present in the solution was completely removed.

Experiments were carried out with pre-treated industrial/municipal wastewater from the secondary clarifier of a wastewater treatment plant with the purpose of evaluate the removal of N-NH_4^+ , TC and *E.coli*. Additionally, the removal of COD, color, turbidity, nitrites and nitrates was also monitored. The experimental results indicated that using the Ti/SnO_2 anode, 240 minutes and 56.82 mA/cm^2 of current density were the best operating conditions. Removals of 79.39, 98.03 and 99.88% of COD, turbidity and color respectively was achieved. The kinetics of the process was adjusted to a model of zero order with a $R^2 = 98.37 \%$ and a $k = 0.097 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ coinciding with what was obtained with synthetic water.

Finally, using the Colilert methodology, the efficiency of TC and *E.coli* electro-disinfection (ED) was determined. The ED kinetics was evaluated, revealing that after 15 minutes of operation with a current density of 43.38 mA/cm² and without adding NaCl, the concentration of *E.coli* begins to decrease, while after 30 minutes, the TC begin to decrease. After the first 60 minutes of ED, no Coliform bacteria were detected indicating the complete inactivation of TC and *E.coli*. The kinetic constant of microbial mortality (k) for TC and *E.coli* was 0.1817 and 0.1697 Log NMP 100 ml⁻¹min⁻¹ respectively. The results obtained suggest a high applicability of electrooxidation in the removal of N-NH₄⁺, Total coliforms and *E.coli* that may be present in a municipal/industrial effluent as well as the removal of COD, turbidity and color enhancing significantly the water quality.

Índice

RESUMEN.....	IV
ABSTRACT	VI
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 JUSTIFICACIÓN.....	1
1.2 HIPÓTESIS	2
1.3 OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICOS	2
1.3.1 Objetivo general	2
1.3.2 Objetivos específicos	2
CAPITULO 2 MARCO TEORICO.....	4
2.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES.....	4
2.1.1 Nutrientes y patógenos en las aguas residuales	5
2.2 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.....	6
2.2.1 Tipos de tratamiento de aguas residuales	7
2.2.1.1 Pretratamiento y tratamiento primario	8
2.2.1.3 Tratamiento secundario.....	8
2.2.1.4 Tratamiento terciario	8
2.3 IMPORTANCIA DEL TRATAMIENTO DEL AGUA RESIDUAL.....	9
2.4 LAS AGUAS RESIDUALES EN MÉXICO	10
2.5 NITRÓGENO EN EL AGUA.....	11
2.5.1 Formas del nitrógeno y estados de oxidación.....	13
2.5.2 Remoción biológica del nitrógeno	14
2.5.2.1 Amonificación	15
2.5.2.2 Asimilación	15
2.5.2.3 Nitrificación.....	16
2.5.2.4 Desnitrificación	17
2.5.3 Factores que influyen en la remoción de nitrógeno	19
2.5.4 Procesos físicos y químicos en la eliminación de nitrógeno	19
2.5.4.1 Arrastre de amoníaco (NH ₃) para la eliminación de nitrógeno.....	20
2.5.4.2 Intercambio iónico	22
2.5.4.3 Cloración al punto de quiebre (Breakpoint).....	22
2.6 MICROORGANISMOS PATÓGENOS	25
2.6.1 Bacterias.....	27
2.6.2 Protozoos	28
2.6.3 Helminetos.....	30
2.6.4 Virus	30
2.7 USO DE ORGANISMOS INDICADORES.....	31
2.7.1 Uso de coliformes como organismos indicadores.....	33
2.7.1.1 Coliformes totales.....	33
2.7.1.2 Coliformes fecales.....	34
2.7.2 <i>E. coli</i>	34
2.7.3 Principales virus indicadores transmitidos por el agua	35
2.8 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)	36
2.9 ELECTROQUÍMICA	40
2.10 ELECTROOXIDACIÓN	41
2.10.1 Mecanismos de eliminación de compuestos orgánicos	42
2.10.2 Ventajas y desventajas de la electrooxidación	45
2.10.3 Variables del proceso de electrooxidación.....	47

2.10.4 Tipos de ánodo.....	47
2.10.4.1 Material de los electrodos	49
2.10.5 Electrooxidación de aguas contaminadas.....	52
2.11 REACTORES ELECTROQUÍMICOS	55
2.11.1 Reactores por lotes	55
2.11.2 Reactores continuos tipo tanque agitado.....	56
2.11.3 Reactores tipo pistón.....	57
2.11.4 Reactores con electrodo giratorio	57
2.12 APLICACIÓN DE LOS PROCESOS ELECTROQUÍMICOS	58
2.13 REACCIONES QUÍMICAS IMPLICADAS EN LA ELECTROOXIDACIÓN DEL NITRÓGENO AMONICAL	59
2.14 IMPORTANCIA DE LOS CLORUROS.....	62
2.15 DENSIDAD DE CORRIENTE Y ESPACIADO ENTRE ELECTRODOS.....	63
2.16 SUBPRODUCTOS GENERADOS EN LA ELECTROOXIDACIÓN.....	64
2.17 DESINFECCIÓN ELECTROQUÍMICA.....	65
CAPITULO 3 METODOLOGIA.....	73
3.1 SISTEMA EXPERIMENTAL	74
3.2 EQUIPOS DE MEDICIÓN	76
3.3 REACTIVOS.....	77
3.4 AGUA RESIDUAL PRETRATADA.....	78
3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	80
3.5.1 Diseño experimental: Diseño factorial 2 ^K	80
3.6 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	83
3.6.1 Determinación de nitrógeno amoniacal.....	83
3.6.2 Determinación de nitritos.....	84
3.6.3 Determinación de nitratos	85
3.6.4 Determinación de Cloruros.....	85
3.6.5 Determinación la Demanda Química de Oxígeno.....	86
3.6.6 Determinación de Coliformes Totales y <i>E.coli</i>	87
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	93
4.1 EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DEL NITRÓGENO AMONICAL UTILIZANDO AGUA SINTÉTICA (ETAPA 1)	93
4.1.1 Pruebas preliminares empleando el ánodo de Ti/IrO ₂	93
4.1.2 Preparación de la solución sintética (etapa 1)	101
4.1.3 Evaluación del efecto de las variables independientes y sus interacciones sobre la remoción del nitrógeno amoniacal	102
4.1.3.1 Superficies de respuesta y mejores condiciones de operación para la remoción de nitrógeno amoniacal en agua sintética.....	109
4.1.3.2 Valores estimados calculados para el agua sintética	110
4.1.3.3 Cinética de la remoción de nitrógeno amoniacal en agua sintética.....	112
4.2 EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN SIMULTANEA DE NITRÓGENO AMONICAL Y PATÓGENOS EN EFLUENTES SECUNDARIOS (ETAPA 2)	115
4.2.1 Caracterización de la muestra del efluente secundario	115
4.2.2 Pruebas preliminares con el efluente secundario	117
4.2.3 Resultados de los ensayos según el diseño experimental propuesto para la evaluación de la remoción del nitrógeno amoniacal y patógenos en el efluente secundario	118
4.2.4 Superficies de respuesta y mejores condiciones de operación para la remoción del nitrógeno amoniacal en el efluente secundario.....	124
4.2.5 Valores estimados calculados para el efluente secundario (etapa 2).....	126
4.2.6 Cinética de remoción de nitrógeno amoniacal en el efluente secundario	128

4.2.7 Evaluación de la formación de nitratos y nitritos durante el proceso electroquímico aplicando las mejores condiciones de operación para la remoción de nitrógeno amoniacal en el efluente secundario	130
4.2.8 Comportamiento del pH en el proceso de electrooxidación del efluente secundario	131
4.2.9 Seguimiento de la turbiedad y color en las pruebas electroquímicas con el efluente secundario	132
4.2.10 Desinfección electroquímica del efluente secundario: evaluación de la remoción de Coliformes totales y <i>E.coli</i>	134
CAPITULO 5 CONCLUSIONES.....	141
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143

Índice de tablas

Tabla 1 Adaptación de las características físicas, químicas y biológicas de las aguas residuales y sus procedencias (Metcalf y Eddy, 2014).	4
Tabla 2 Tipos de tratamiento de aguas residuales	7
Tabla 3 Contaminantes de importancia en el tratamiento del agua residual	10
Tabla 4 Límites máximos permisibles establecidos por las normatividades aplicables	12
Tabla 5 Parámetros y rangos recomendados para la remoción de nitrógeno por distintos autores	19
Tabla 6 Comparación de las ventajas y desventajas de los diferentes procesos físicos y químicos utilizados en la eliminación de nitrógeno	24
Tabla 7 Principales agentes potencialmente infecciosos presentes en las aguas residuales. Adaptado de Metcalf y Eddy, 2014	26
Tabla 8 Límites máximos permisibles de Coliformes totales y <i>E.coli</i> según las normatividades aplicables.....	27
Tabla 9 Organismos indicadores empleados en la determinación de los criterios de rendimiento para diferentes usos de agua (Metcalf y Eddy, 2014).....	32
Tabla 10 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (Forero, Ortiz y Ríos, 2005).....	38
Tabla 11 Procesos de oxidación avanzada más utilizados. Adaptado de Forero et al., 2005	38
Tabla 12 Poder de oxidación de los ánodos de diferentes materiales en medio ácido (Comninellis, 2010)	45
Tabla 13 Comparación de los métodos biológicos y la electro oxidación (Bayramoglu et al., 2004; Kobya et al., 2007; Rajeshwar e Ibañez., 1997; Goodridge y Scott., 1995)	46
Tabla 14 Comparativa de resultados obtenidos por varios autores utilizando el proceso de electrooxidación.....	53
Tabla 15 Remoción de nitrógeno amoniacal mediante electrooxidación.....	54
Tabla 16 Comparación de resultados obtenidos por distintos autores en la ED de <i>E.coli</i>	71
Tabla 17 Calidad del agua desionizada utilizada en la etapa 1	78
Tabla 18 Diseño experimental factorial 2 ⁴ codificado con seis puntos al centro	80
Tabla 19 Variables y niveles decodificados del DF 2 ⁴	81
Tabla 20 Diseño experimental factorial 2 ³ codificado con tres puntos al centro.....	82
Tabla 21 Variables y niveles codificados del DF 2 ³	82
Tabla 22 Métodos analíticos	83
Tabla 23 Criterios y acciones para la aceptación o rechazo de los análisis microbiológicos.....	92
Tabla 24 Valores utilizados en las pruebas preliminares con 25.82 mA/cm ² y 40.0 mg L ⁻¹ de nitrógeno amoniacal	93
Tabla 25 Valores utilizados en las pruebas preliminares con 51.65 mA/cm ² y 40.0 mg L ⁻¹ de nitrógeno amoniacal	94
Tabla 26 Niveles bajos y altos de las variables de operación en la etapa 1	101

Tabla 27 Resultados del diseño de experimental 2 ⁴ con seis puntos centrales.....	102
Tabla 28 ANOVA del diseño factorial 2 ⁴ con seis puntos centrales.	104
Tabla 29 ANOVA del diseño factorial 2 ⁴ con seis puntos centrales considerando solamente las variables estadísticamente significativas	105
Tabla 30 Mejores valores para los factores significativos evaluados en la remoción de nitrógeno amoniacal obtenidos mediante STHATGRAPHICS Centurion XV	110
Tabla 31 Resultados estimados para la remoción de nitrógeno amoniacal en agua sintética	111
Tabla 32 Concentración de nitrógeno amoniacal respecto al tiempo de electrooxidación.....	113
Tabla 33 Características del efluente secundario obtenido en el punto de muestreo 4A de la planta de tratamiento de ECCACIV	116
Tabla 34 Niveles de las variables de operación en la etapa 2.....	118
Tabla 35 Resultados del diseño experimental 2 ³ con tres puntos centrales	119
Tabla 36 Resultados de remoción de CT y E.coli del diseño experimental 2 ³	119
Tabla 37 ANOVA del diseño factorial 2 ³ con tres puntos centrales (etapa 2, con respecto a la remoción de N-NH ₄ ⁺).....	121
Tabla 38 ANOVA del diseño factorial 2 ³ con tres puntos centrales (etapa 2, con respecto a la remoción de N-NH ₄ ⁺ considerando solo las variables estadísticamente significativas)	122
Tabla 39 Mejores condiciones de operación en la remoción de nitrógeno amoniacal obtenidos mediante STAHTGRAPHICS Centurion XV para la etapa 2	126
Tabla 40 Resultados estimados para la remoción de N-NH ₄ ⁺ en la etapa 2	127
Tabla 41 Concentración de nitrógeno amoniacal respecto al tiempo de electrooxidación en la etapa 2.....	128
Tabla 42 Valores de color y turbidez al término de cada ensayo electroquímico con el efluente secundario	133
Tabla 43 Concentración de Coliformes totales y E.coli luego de los ensayos electroquímicos	135
Tabla 44 Concentración de Coliformes totales y E.coli durante el proceso electroquímico a 43.38 mA/cm ²	137

Índice de figuras

Figura 1 Etapas del tratamiento de aguas residuales.....	9
Figura 2 Principales procesos de tratamiento de aguas residuales utilizados en México (CONAGUA, 2019)	11
Figura 3 Versión simplificada del ciclo del nitrógeno en un sistema acuático (Water, 2010)	13
Figura 4 Transformaciones del nitrógeno (Sedlak, 1991).....	15
Figura 5 Distribución de amonio (NH ₃) y ion amonio (NH ₄ ⁺) en función del pH a 25°C (Metcalf y Eddy, 2014)	21
Figura 6 Efecto de la temperatura sobre las necesidades de aire para el arrastre del amoniaco (Tchobanoglous, 1970)	21
Figura 7 Curva generalizada obtenida durante la cloración al breakpoint (Metcalf y Eddy, 1994) ..	23
Figura 8 Ciclo de vida de Cryptosporidium parvum y Giardia lamblia (Metcalf y Eddy, 2014)	29
Figura 9 Fotografía de un racimo de bacterias de Escherichia coli obtenida mediante el método de micrografía de barrido (Erbe y Pooley)	34
Figura 10 Clasificación de las tecnologías de oxidación avanzada (Poyatos, 2010)	39
Figura 11 Esquema de los procesos de oxidación de compuestos orgánicos (Comninellis, 1994) .	44
Figura 12 Diagrama de un reactor electroquímico por lotes.....	56
Figura 13 Reactor de flujo continuo tipo tanque agitado y su perfil de concentración (Barrera, 2014)	56
Figura 14 Reactor de flujo pistón y su perfil de concentración (Barrera, 2014).....	57

Figura 15 Reactor con electrodos cilíndricos rotatorios con recirculación para la disminución de DQO (Cando, 2017).....	58
Figura 16 Esquema de los procesos de interés desde el punto de vista de la regeneración de un agua tratada en un tratamiento electrolítico (Barrera, 2014)	59
Figura 17 Secuencia del mecanismo de la neutralización del potencial negativo de la bacteria E.Coli por iones H ⁺ generados en la electrolisis del agua. Adaptado de Singh et al., 2016	69
Figura 18 Esquema del mecanismo de desinfección bacteriana a nivel subcelular. Rompimiento de la membrana celular. Adaptado de Singh et al., 2016	70
Figura 19 Toma fotográfica SEM de células E.coli en un cultivo fresco (a), después de cloración con 5 mg/l por 30 min (b), ozonación con 10 mg/l por 5 min (c), reacción Fenton con 8.5 mg/l de H ₂ O ₂ y 0.85 mg/l Fe ²⁺ a pH 4 por 10 min (d) y ED con 16 mA/cm ² por 2 min (e) y a 25 mA/cm ² por 2 min (f). (Diao et al., 2004).	72
Figura 20 Metodología de la investigación (etapa 1 y etapa 2)	73
Figura 21 Configuración del sistema experimental. (1) Fuente de poder, (2) ánodo, (3) cátodo, (4) reactor electroquímico, (5) manguera de recirculación, (6) bomba peristáltica	74
Figura 22 Vista superior, frontal y lateral del reactor electroquímico. (1) Entrada de agua, (2) tanques de recepción, (3) salida de agua	75
Figura 23 Bomba peristáltica y fuente de poder utilizados en los ensayos experimentales	75
Figura 24 Electrodo de trabajo: ánodo de Ti/SnO ₂ , ánodo de Ti/IrO ₂ y cátodo de acero inoxidable respectivamente	75
Figura 25 Multiparámetro HQ40D marca HACH	76
Figura 26 Electrodo de pH PHC101 (lado izquierdo) y electrodo de conductividad CDC401 (derecha) marca HACH	76
Figura 27 Espectrofotómetro DR2800 de la marca HACH	77
Figura 28 Diagrama de flujo del proceso de ECCACIV	79
Figura 29 Prueba Colilert by IDEXX.....	87
Figura 30 Metabolización de ONPG	89
Figura 31 Metabolización de MUG.....	89
Figura 32 Metodología Colilert para la determinación de Coliformes totales y E.coli.....	91
Figura 33 Efecto de la densidad de corriente (25.82 mA/cm ²) y de la concentración de cloruro en la remoción de nitrógeno amoniacal	95
Figura 34 Efecto de la densidad de corriente (51.65 mA/cm ²) y de la concentración de cloruro en la remoción de nitrógeno amoniacal	95
Figura 35 Cambios del pH con respecto al tiempo de operación aplicando 25.82 mA/cm ²	96
Figura 36 Cambios del pH con respecto al tiempo de operación aplicando 51.65 mA/cm ²	97
Figura 37 Cambios de la temperatura con respecto al tiempo aplicando 25.86 mA/cm ²	98
Figura 38 Cambio de la temperatura con respecto al tiempo aplicando 51.65 mA/cm ²	98
Figura 39 Cambio de la conductividad con respecto al tiempo aplicando 25.86 mA/cm ²	99
Figura 40 Cambio en la conductividad con respecto al tiempo aplicando 51.65 mA/cm ²	99
Figura 41 Cambio de la resistencia con respecto al tiempo aplicando 25.86 mA/cm ²	100
Figura 42 Cambio de la resistencia con respecto al tiempo aplicando 51.65 mA/cm ²	100
Figura 43 Diagrama de Pareto estandarizado para el diseño 2 ⁴ con seis puntos al centro	106
Figura 44 Grafica de probabilidad normal de los efectos estandarizados	107
Figura 45 Efecto de los factores significativos sobre la remoción de nitrógeno amoniacal en agua sintética	107
Figura 46 Efecto del tipo de ánodo sobre la remoción de nitrógeno amoniacal en agua sintética	108
Figura 47 Superficie de respuesta que ilustra la correlación entre los factores significativos y la concentración del nitrógeno amoniacal en el agua sintética tratada	109
Figura 48 Grafico tipo cubo de los factores más significativos en los ensayos con agua sintética	109
Figura 49 Relación entre los valores observados vs predichos de los ensayos con agua sintética (R ² = 0.98)	112

Figura 50 Ajuste cinético de orden cero para la remoción de nitrógeno amoniacal en agua sintética: a) % de remoción de N-NH ₄ ⁺ en el tiempo; b) concentración de N-NH ₄ ⁺ en el tiempo	114
Figura 51 Punto de muestreo 4A de la planta ECACCIV	115
Figura 52 Apariencia del efluente secundario proveniente de la planta de tratamiento ECACCIV	116
Figura 53 Resultados de los ensayos preliminares con el efluente secundario variando la densidad de corriente (31.5 mA/cm ² – 51.10 mA/cm ²).....	117
Figura 54 Diagrama de Pareto estandarizado para el diseño 2 ³ con tres puntos centrales en la etapa 2.....	122
Figura 55 Grafica de probabilidad normal de los efectos estandarizados en la etapa 2	123
Figura 56 Efecto de los factores sobre la remoción de N-NH ₄ ⁺ en la etapa 2	123
Figura 57 Efecto de la cantidad de NaCl (mg L ⁻¹) sobre la remoción de N-NH ₄ ⁺ en la etapa 2	124
Figura 58 Superficie de respuesta estimada en la remoción de N-NH ₄ ⁺ de la etapa 2 (tiempo = min, Corriente = mA/cm ² , cantidad de NaCl = mg L ⁻¹).....	125
Figura 59 Grafico tipo cubo de las variables de operación de la etapa 2.....	125
Figura 60 Relación entre los valores observados vs predichos (R ² = 0.97) en la etapa 2	127
Figura 61 Determinación de nitrógeno amoniacal por el método Nessler (izquierda) y método HACH TNT (derecha) para el ensayo 4 de la etapa 2	127
Figura 62 Ajuste cinético de orden cero para la remoción del N-NH ₄ ⁺ en el efluente secundario (etapa 2): a) remoción de N-NH ₄ ⁺ en el tiempo; b) concentración del N-NH ₄ ⁺ en el tiempo.....	129
Figura 63 Concentración de nitrógeno amoniacal, nitratos y nitritos durante el proceso electroquímico del ensayo 4 en la etapa 2	130
Figura 64 Cambio del pH durante el proceso de electrooxidación en el ensayo 4 de la etapa 2...	131
Figura 65 Electrogenación de cloro libre por la reacción con amonio en la cercanía de la superficie anódica (Kapalka et al., 2010).....	132
Figura 66 Agua residual proveniente de la planta ECACCIV antes del proceso (izquierda) y después del proceso (derecha) electroquímico (ensayo 4).....	133
Figura 67 Muestras de agua al finalizar los ensayos electroquímicos de la etapa 2.....	134
Figura 68 Placa de Colilert Quanti-Tray/2000 con presencia de Coliformes totales (izquierda) y Escherichia Coli (derecha)	135
Figura 69 Placas de Colilert Quanti-Tray/2000 sin presencia de Coliformes (ausencia de coloración amarilla) y E.coli (fluorescencia)	136
Figura 70 Cinética de eliminación de CT y E.coli con una densidad de corriente de 43.38 mA/cm ² : a) Concentración de CT respecto al tiempo; b) concentración de E.coli respecto al tiempo.....	138

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

Hoy en día con el crecimiento de la población mundial se ha incrementado la contaminación de los cuerpos de agua debido a las descargas industriales y municipales, lo cual ha disminuido la disponibilidad de agua de calidad adecuada para el abastecimiento, por eso, el reúso de agua residual proveniente de plantas de tratamiento es ahora una necesidad (Mollah, 2001). Un agua residual es aquella que tiene una composición variada proveniente de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas. Como respuesta a estas aguas contaminadas, se diseñaron las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) las cuales por medio de procesos físicos, químicos y biológicos se reducen los niveles de los contaminantes y materia orgánica presentes en estas aguas.

Una descarga de agua con alto contenido de nutrientes puede ocasionar efectos perjudiciales para el medio acuático. El nitrógeno, especialmente en la forma de ion amonio es abundante en las aguas residuales municipales e industriales y representan un riesgo cuando sus efluentes son vertidos en las fuentes superficiales ya que pueden generar el consumo del oxígeno disponible y favorecer la eutrofización (Jin, 2008). Debido a esto, las PTAR están incorporando etapas adicionales de tratamiento para la remoción de diferentes nutrientes, especialmente el nitrógeno (Van der Graaf, 2001).

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son una gran alternativa para el tratamiento terciario de las aguas residuales, implican la formación de compuestos oxidantes los cuales son capaces de oxidar compuestos orgánicos.

Dentro de estos procesos de oxidación avanzada, la electrooxidación es uno de los métodos de oxidación altamente utilizado para la eliminación de contaminantes presentes en los efluentes secundarios tales como los

contaminantes orgánicos, como inorgánicos y microorganismos patógenos. Esta tecnología resulta ser una gran alternativa al tratamiento terciario convencional ya que otorga muy buenos resultados, no requiere de una compleja operación, además de que no necesita de la adición de agentes químicos.

Por este motivo, en este estudio se investigó el proceso de electrooxidación en una celda electroquímica de escala laboratorio empleando distintos materiales anódicos (Ti/IrO₂ y Ti/SnO₂) en conjunto con un cátodo de acero inoxidable con el fin de establecer los valores óptimos de operación para la remoción de N-NH₄⁺ y microorganismos patógenos presentes en un agua.

1.2 Hipótesis

El proceso de electrooxidación bajo las mejores condiciones de operación, permitirá una completa remoción simultánea de nitrógeno amoniacal y microorganismos patógenos.

1.3 Objetivo general y específicos

1.3.1 Objetivo general

Determinar la remoción de microorganismos patógenos y nitrógeno amoniacal presentes en efluentes secundarios empleando una celda de electrooxidación con diferentes tipos de electrodos.

1.3.2 Objetivos específicos

- Determinar el efecto de dos diferentes tipos de ánodos (Ti/IrO₂ y Ti/SnO₂) en conjunto con un cátodo de acero inoxidable sobre la remoción de microorganismos patógenos y nitrógeno amoniacal.

- Evaluar el efecto de la densidad de la corriente, cantidad de NaCl y el tiempo de reacción y determinar los mejores valores de operación.
- Determinar la cinética del proceso en las mejores condiciones de operación.

CAPITULO 2 MARCO TEORICO

2.1 Características de las aguas residuales

La Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, define como aguas residuales a aquellas aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, fraccionamientos y de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas. Los constituyentes en las aguas residuales pueden ser caracterizados en términos de sus propiedades físicas, químicas y biológicas (Metcalf y Eddy, 2014). La Tabla 1 muestra las principales características de las aguas residuales, así como su procedencia.

Tabla 1 Adaptación de las características físicas, químicas y biológicas de las aguas residuales y sus procedencias (Metcalf y Eddy, 2014).

Características	Procedencia
Propiedades físicas	
Color	Aguas residuales domésticas e industriales, degradación natural de materia orgánica
Olor	Agua residual en descomposición, residuos industriales
Solidos	Aguas de suministro, aguas residuales domésticas e industriales, erosión del suelo, infiltración y conexiones incontroladas
Temperatura	Aguas residuales domésticas e industriales
Constituyentes químicos orgánicos:	
Grasas animales, aceites y grasas	Aguas domésticas, industriales y comerciales
Pesticidas	Residuos agrícolas
Fenoles	Vertidos industriales
Proteínas, contaminantes prioritarios, agentes tensoactivos, carbohidratos y compuestos orgánicos volátiles	Aguas domésticas, industriales y comerciales
Constituyentes químicos inorgánicos:	
Alcalinidad y Cloruros	Aguas residuales domésticas, agua de suministro, infiltración de agua subterránea
Metales pesados	Vertidos industriales

Nitrógeno	Aguas residuales domésticas y residuos agrícolas
Fosforo	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales; aguas de escorrentía
Contaminantes prioritarios y pH	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
Azufre	Agua de suministro; aguas residuales domésticas, comerciales e industriales
Gases:	
Sulfuro de hidrogeno y metano	Descomposición de residuos domésticos
Oxigeno	Agua de suministro; infiltración de agua superficial
Constituyentes biológicos:	
Helminfos (gusanos)	Aguas residuales domésticas
Protistas: Eubacterias y arqueobacterias	Aguas residuales domésticas, infiltración de agua superficial, plantas de tratamiento
Bacterias	Aguas residuales domésticas, plantas de tratamiento, residuos industriales, residuos agrícolas
Virus	Aguas residuales domesticas

Estas aguas de no ser tratadas antes de ser descargadas a un cuerpo receptor, pueden ocasionar afectaciones a la salud pública y el medio ambiente, tales como la generación de olores, agotamiento del oxígeno disuelto, liberación de contaminantes tóxicos al medio acuoso, patógenos y nutrientes (Henze et al., 2011).

2.1.1 Nutrientes y patógenos en las aguas residuales

El aumento de los nutrientes en un cuerpo de agua cambia el número y tipo de biota presente en el mismo. A medida que ocurre un enriquecimiento de nutrientes como el nitrógeno, la tendencia es hacia más generación de biomasa y reducciones o cambios en la diversidad de las especies (Glynn et al., 1999). De igual manera, las elevadas concentraciones de compuestos nitrogenados pueden producir efectos negativos, como son la reducción de la concentración de oxígeno disuelto en aguas receptoras, efectos negativos sobre la efectividad de la desinfección con cloro, peligro para la salud pública, la eutrofización y efectos sobre el potencial de un agua residual para ser reutilizada.

La eutrofización natural, desde el punto de vista humano, es un proceso lento pues suele ocurrir a lo largo de miles de años. La descarga de aguas residuales sin ser tratadas acelera en un alto grado la eutrofización en los cuerpos del agua, lo cual se conoce como eutrofización antropogénica (Glynn et al., 1999).

La eutrofización puede favorecer la proliferación de algas tóxicas y organismos patógenos ocasionando una pérdida en la calidad del agua. El nitrógeno en los ambientes acuáticos genera cambios ecológicos que incluyen algunas enfermedades humanas producto de la alteración de los niveles y la distribución de vectores tales como los mosquitos que transmiten la malaria y el virus del Nilo (Alan et al., 2003).

Los indicadores de contaminación fecal más utilizados son los Coliformes totales y termotolerantes, *Escherichia coli* y enterococos (Rossen et al., 2008). La mayor parte de los países han establecido normas o pautas para limitar la media geométrica de bacterias coliformes en el agua que se utiliza para distintos propósitos. Algunas enfermedades comunes de transmisión por agua son la salmonelosis, la shigelosis, el cólera, la hepatitis infecciosa, la amibiasis, la giardiasis y la esquistosomiasis.

El exceso de nutrientes y organismos patógenos que afectan el medio acuático y la salud pública, hacen que sea de fundamental importancia la implementación de sistemas de tratamiento capaces de reducir o eliminar su presencia en aguas residuales antes de ser vertidas (Cárdenas y Sánchez, 2013).

2.2 Tratamiento de aguas residuales

El propósito del tratamiento de las aguas residuales es remover los contaminantes orgánicos e inorgánicos con el objetivo de alcanzar una calidad tal que sea amigable con el medio ambiente y no cause problemas en la salud pública a la vez que. Mediante la integración de operaciones (físicas) y procesos (químicos y biológicos) unitarios se consigue la disminución o remoción de los contaminantes presentes en las aguas residuales.

Las operaciones unitarias son aquellos métodos de tratamiento en los que predomina la acción de fuerzas físicas. El mezclado, desbaste, floculación, sedimentación, filtración, flotación y transferencia de gases son operaciones unitarias típicas (Metcalf y Eddy, 1996). Los procesos químicos son aquellos en los que se logra la transformación de contaminantes por medio de reacciones químicas ocasionando fenómenos como la precipitación, adsorción y la desinfección, en cambio los procesos biológicos son los que permiten lograr la degradación de sustancias orgánicas biodegradables presentes en las aguas residuales en forma tanto coloidal como disuelta por medio de la actividad biológica.

2.2.1 Tipos de tratamiento de aguas residuales

En las plantas de tratamiento de aguas residuales existe una serie de etapas por las cuales se lleva a cabo el tratamiento de las aguas (Figura 1). Estas etapas en base a su ubicación en el proceso de tratamiento son conocidos como pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario. La Tabla 2 presenta una adaptación de la clasificación de los procesos en una planta de tratamiento de aguas residuales.

Tabla 2 Tipos de tratamiento de aguas residuales

Tratamiento	Proceso	
Pretratamiento	<ul style="list-style-type: none"> • Cribado • Desarenado • Desengrasado • Sedimentación 	<ul style="list-style-type: none"> • Homogenización • Neutralización
Primario	<ul style="list-style-type: none"> • Decantación • Coagulación • Floculación 	<ul style="list-style-type: none"> • Homogenización • Neutralización
Secundario	<ul style="list-style-type: none"> • Lodos activados • Estabilización por contacto 	<ul style="list-style-type: none"> • Discos biológicos • Tratamientos anaerobios
Terciario	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorción • Intercambio iónico • Microtamizado • Electroquímica 	<ul style="list-style-type: none"> • Cloración • Ozonización • Osmosis inversa

2.2.1.1 Pretratamiento y tratamiento primario

El pretratamiento consta de operaciones físicas como el cribado o desbaste, desarenado, desengrasado y la sedimentación los cuales permiten la eliminación de sólidos gruesos, partículas arenosas y sólidos suspendidos presentes en el agua residual.

En el tratamiento primario se llevan a cabo procesos físicos y químicos como la decantación, coagulación - floculación - sedimentación (o flotación) los cuales eliminan materia sedimentable y flotante. En esta etapa suelen utilizarse agentes coagulantes y polímeros para desestabilizar coloides de carga negativa, aglomerarlos y aumentar la eficacia del proceso de sedimentación (Usucachi y Victor, 2016).

2.2.1.3 Tratamiento secundario

El tratamiento secundario consiste en remoción de materia orgánica por medio de procesos biológicos a través de microorganismos. Los tratamientos biológicos en la depuración de aguas están clasificados en función de la biomasa como procesos de cultivo en suspensión (lodos activados) y procesos de cultivo fijo, también llamados de soporte sólido (filtros percoladores y biodiscos).

2.2.1.4 Tratamiento terciario

En cuanto al tratamiento terciario, su objetivo fundamental es la eliminación de constituyentes químicos que no se remueven con los tratamientos biológicos convencionales (Ramalho, 2003). Se llevan a cabo combinaciones de operaciones y procesos unitarios ya que en esta etapa en comparación con el tratamiento secundario ocurre en mayor medida la remoción de nutrientes, como nitrógeno y fósforo, metales pesados, otros contaminantes orgánicos específicos, bacterias y virus (Hammeken y Romero, 2005). Sistemas más frecuentemente usados son la

filtración directa, precipitación combinada con algún método de separación, oxidación química y menos frecuentemente utilizados son intercambio iónico y osmosis inversa para la eliminación de iones específicos o para la reducción de los sólidos disueltos (Jiménez, 2010). En secciones más adelante se explicará con mayor detalle los procesos avanzados para la eliminación de nitrógeno y patógenos en las aguas residuales.

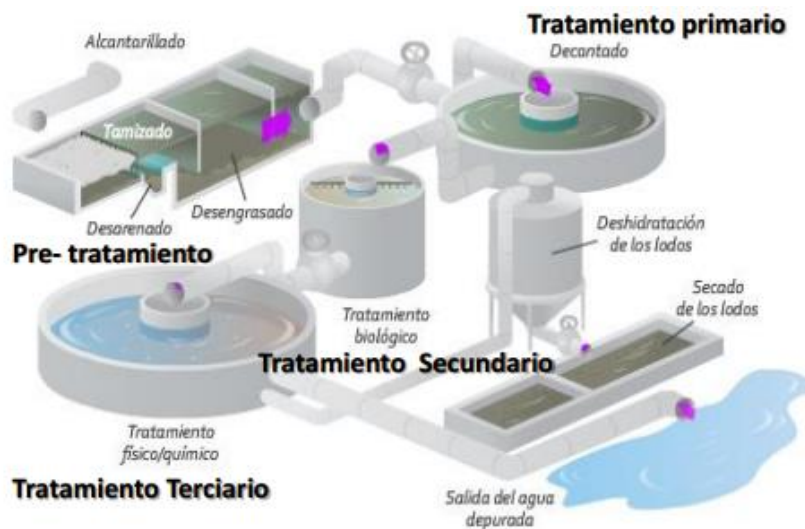


Figura 1 Etapas del tratamiento de aguas residuales

2.3 Importancia del tratamiento del agua residual

Las normativas actuales, cada vez son más estrictas con el control de los contaminantes y los nutrientes. Cuando se pretende reutilizar el agua residual, las exigencias normativas incluyen también la eliminación de compuestos orgánicos refractarios, metales pesados y, en ocasiones, sólidos inorgánicos disueltos. En la Tabla 3 se presentan los contaminantes de mayor importancia en el tratamiento de las aguas residuales.

Tabla 3 Contaminantes de importancia en el tratamiento del agua residual

Contaminantes	Razón de importancia
Sólidos en suspensión	Los sólidos en suspensión pueden dar lugar al desarrollo de depósitos de lodos y de condiciones anaerobias cuando se vierte agua residual sin tratar al entorno acuático.
Materia orgánica biodegradable	Compuestos principalmente por proteínas, carbohidratos, grasas animales, materia orgánica se mide en la mayoría de las ocasiones, en función de la DBO (demanda bioquímica de oxígeno) y de la DQO (demanda química de oxígeno). Si se descargan al entorno sin tratar su estabilización biológica puede llevar al agotamiento de los recursos naturales de oxígeno y al desarrollo de condiciones sépticas.
Patógenos	Puede transmitirse enfermedades contagiosas por medio de los organismos patógenos presentes en el agua residual.
Nutrientes	Tanto nitrógeno como fósforo, junto con el carbono, son nutrientes esenciales para el crecimiento. Cuando se vierten al entorno acuático, estos nutrientes pueden favorecer el crecimiento de vida acuática no deseada. Cuando se vierten en cantidades excesivas, también pueden provocar la contaminación del agua subterránea.
Contaminantes prioritarios	Son los compuestos orgánicos o inorgánicos determinados en base a su carcinogenicidad, mutagenicidad, teratogenicidad o toxicidad aguda conocida o sospechada. Muchos de estos compuestos se hallan presentes en el agua residual.
Materia orgánica refractaria	Esta materia orgánica tiende a resistir los métodos convencionales de tratamiento. Los agentes más típicos son los tensoactivos, los fenoles y los pesticidas agrícolas.
Metales pesados	Los metales pesados son, frecuentemente, añadidos al agua residual en el curso de ciertas actividades de suministro como consecuencia del uso del agua, y es posible que se deban eliminar si se va a reutilizar el agua residual.
Sólidos inorgánicos disueltos	Los constituyentes inorgánicos tales como el calcio, sodio y los sulfatos se añaden al agua de suministro como consecuencia del uso del agua y es posible que se deban eliminar si se van a reutilizar el agua residual.

2.4 Las aguas residuales en México

Durante las últimas décadas, el crecimiento poblacional y el aumento de la industria han estado ocasionando efectos adversos para el medio ambiente, en especial la contaminación del agua la cual está ocasionando problemas de

eutrofización en los cuerpos de agua poniendo en riesgo la vida acuática y la salud pública del país. Por eso, el gobierno federal ha manifestado una alta prioridad a la gestión del agua desde la década de los 70's y ha considerado la depuración de las aguas residuales como una herramienta de gestión, con el fin de controlar y prevenir la contaminación de los cuerpos de agua nacionales (Garrido, 2000).

En zonas con poblaciones mayores a 50,000 habitantes, las plantas de lodos activados son las más utilizadas mientras que en poblaciones menores a 50,000 habitantes se utilizan lagunas aireadas y lagunas de estabilización; estas son eficientes, aun cuando requieren mayor extensión de terreno, adicionalmente son de bajo costo y fácil operación (Reyes, 2016). La Figura 2 representa los principales procesos de tratamiento de aguas residuales utilizados en México.

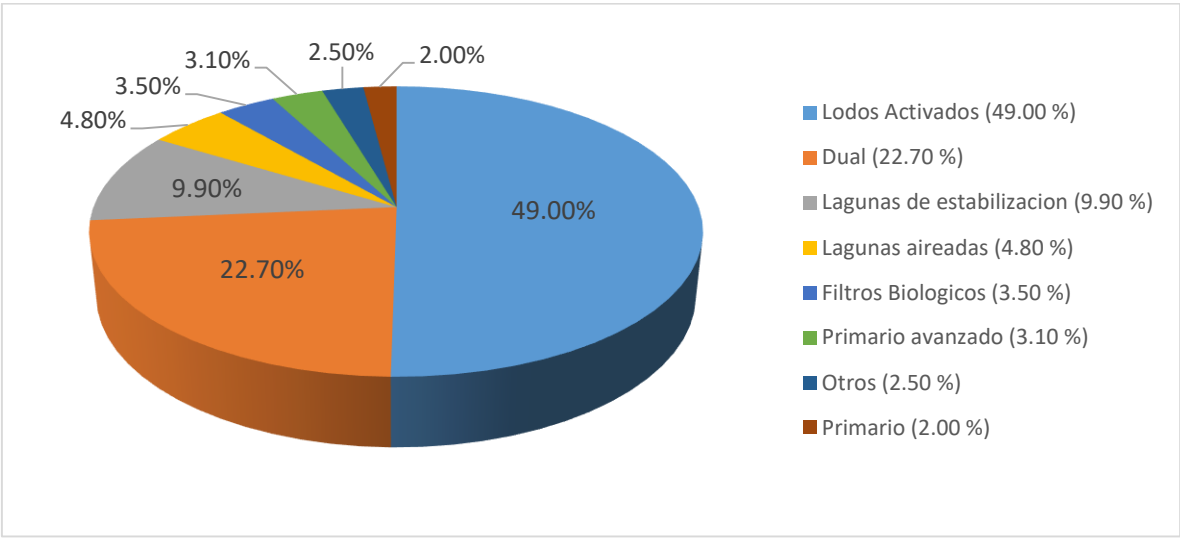


Figura 2 Principales procesos de tratamiento de aguas residuales utilizados en México (CONAGUA, 2019)

2.5 Nitrógeno en el agua

Los compuestos nitrogenados en sus formas variadas cobran relevancia, no solo por la importancia del nitrógeno en las funciones metabólicas de los seres vivos, si no por su abundancia en el medio ambiente ya que forman parte de una gran diversidad de compuestos, sin embargo, cuando se presentan en exceso

ocasionan problemas de contaminación acuática. Un exceso de compuestos nitrogenados puede ocasionar: variaciones del pH en el agua, estimular el crecimiento acuático, afectar la eficiencia de la desinfección del cloro, el desarrollo de la eutrofización y en niveles muy elevados de concentración pueden ser tóxicos ocasionando que no sea posible su reúso (Cárdenas y Sánchez, 2013). Los límites permisibles en parámetros o estándares de calidad de agua varían según su origen, pues pueden provenir de organismos internacionales o pueden ser emitidos de manera individual por un país (EPA, 2000). En la Tabla 4 se presenta los niveles máximos permisibles de nitrógeno en distintos usos del agua según las distintas normatividades aplicables.

Tabla 4 Límites máximos permisibles establecidos por las normatividades aplicables

	NOM 001 SEMARNAT 1996	NOM 127 SSA1 1994	PROY NOM 001 2017	PROY NOM 127 SSA1 2017	OMS	EPA
Nitrato (mg/L)		0.05		0.9	<1	1
Nitrato (mg/L)		10		11	<1	10
Nitrógeno amoniacal (mg/L)		0.5		0.5		
N total (mg/L)						10
Río						
Uso en riego	PM=40 Y PD=60					
Uso público urbano	PM=40 Y PD=60					
Protección de vida acuática	PM=15 Y PD=25					
Embalses						
Uso en riego	PM=40 Y PD=60					
Uso público urbano	PM=15 Y PD=25					
Aguas costeras						
Pesquería, navegación y otros usos	N.A					
Recreación	N.A					
Estuarios	PM=15 Y PD=25					
Suelo						
Uso en riego	N.A					
Humedales naturales	N.A					
Riego (Áreas verdes)			N.A			
Infiltración y otros riegos			N.A			
Ríos, arroyos, canales y drenes			PM=25 Y PD=30			
Embalses, lagos y lagunas			PM=20 Y PD=25			
Zonas marinas y estuarios			PM=25 Y PD=30			

PM= Promedio mensual

PD= Promedio diario

N.A= No aplica

2.5.1 Formas del nitrógeno y estados de oxidación

El nitrógeno se encuentra presente en aguas marinas como en cuerpos de agua dulce y tiene un estado de oxidación de -3 para NH_3 y NH_4^+ , 0 para N_2 , +3 para NO_2^- hasta +5 para NO_3^- (Figura 3) siendo el NH_4^+ , NO_3^- y NO_2^- altamente solubles mientras que el N_2 se encuentra en estado gaseoso (Brown, 2004).

Actividades humanas como el uso de combustibles fósiles, fertilizantes, adhesivos, tintas, entre otros, han afectado el ciclo del nitrógeno ya que la concentración de nitrógeno fijado en la atmosfera se ha aumentado casi el doble (Cervantes et al., 2000). Estudios recientes indican que el nitrógeno transportado en los ríos en su mayor parte es nitrógeno orgánico disuelto (Scott et al., 2007). Los ríos pueden llevar grandes cargas de nitrógeno provenientes de fertilizantes. La urea es una forma muy lábil de nitrógeno orgánico. En los últimos 40 años ha ocurrido una transformación de N-NH_4^+ y NO_3^- basado en fertilizantes a urea (Glibert et al., 2006).

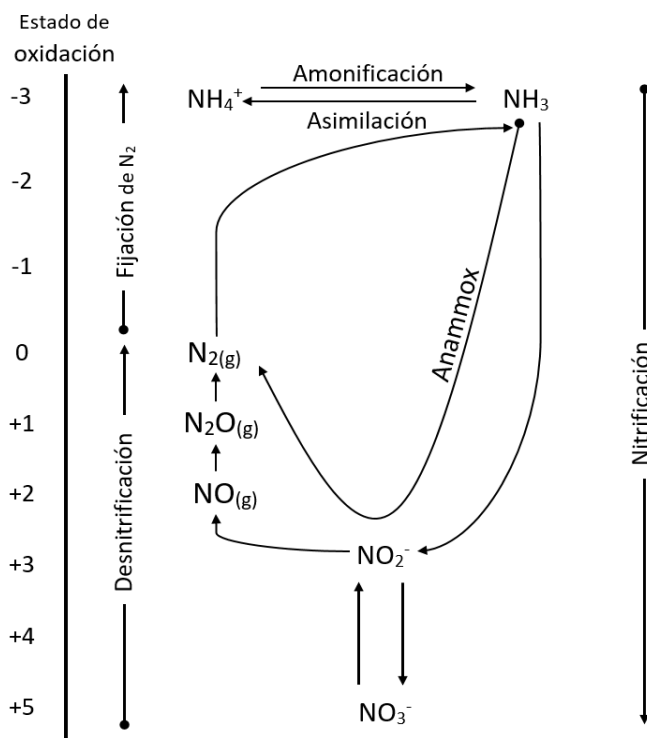


Figura 3 Versión simplificada del ciclo del nitrógeno en un sistema acuático (Water, 2010)

2.5.2 Remoción biológica del nitrógeno

El nitrógeno en las aguas residuales se puede encontrar en diferentes formas: nitrógeno orgánico, nitrógeno amoniacal ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$), nitritos (NO_2^-), y nitratos (NO_3^-) y en concentraciones variables. En las aguas residuales, usualmente suelen encontrarse sus formas reducidas como nitrógeno orgánico y amoniacal en proporciones de 40 y 60 % respectivamente, mientras la presencia de las formas de nitratos y nitritos es menor al 1 por ciento (EPA, 1993).

En la naturaleza ocurre de manera natural la transformación de las distintas formas del nitrógeno. Las reacciones de transformación de importancia incluyen la fijación, amonificación, asimilación, nitrificación y desnitrificación (Christensen y Harremoos, 1972).

Estas reacciones son resultado de la excreción de microorganismos acuáticos produciendo compuestos como gas nitrógeno, amonio, nitrógeno orgánico (proteínas y urea) y nitratos.

La remoción biológica del nitrógeno es producida por la sinergia entre los microorganismos autótrofos y heterótrofos desnitrificantes que se desarrollan en el agua residual (Usucachi y Victor, 2016). Estos microorganismos transforman el nitrógeno orgánico y amoniacal a nitrógeno gaseoso. Esta transformación es llevada a cabo mediante reacciones que ocurren por etapas conocidas como nitrificación y desnitrificación. En la Figura 4 se representa un esquema de las transformaciones del nitrógeno en los procesos de tratamiento biológico.

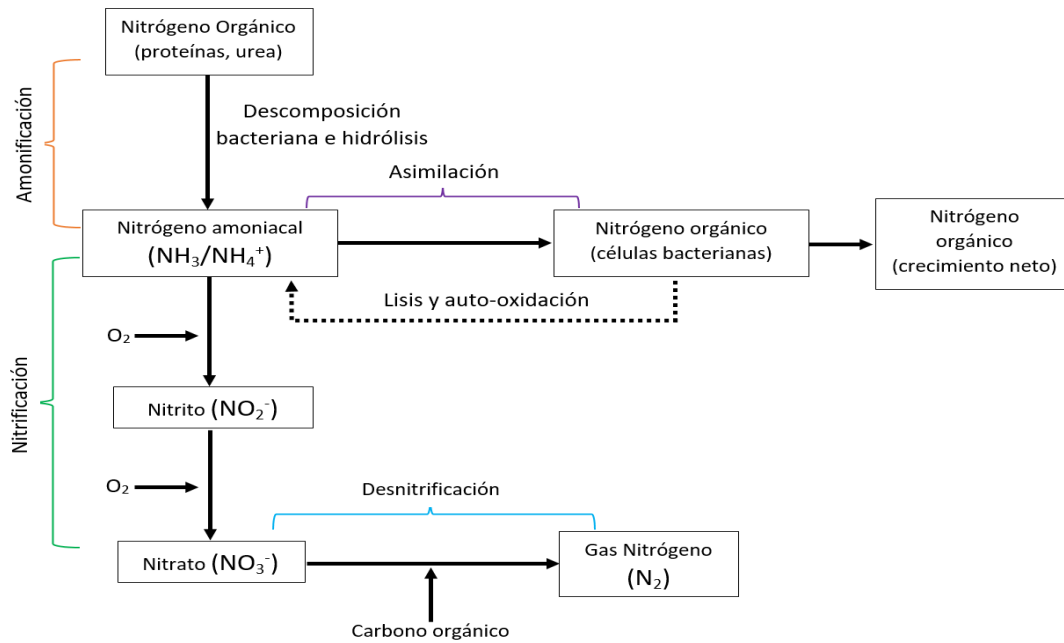
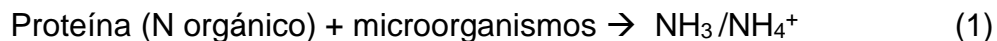


Figura 4 Transformaciones del nitrógeno (Sedlak, 1991).

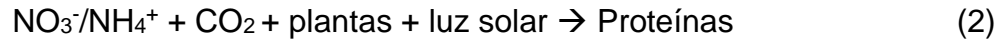
2.5.2.1 Amonificación

La amonificación es el cambio de nitrógeno orgánico a la forma de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (Water, 2010; EPA, 1975). En la naturaleza este proceso ocurre después de la muerte de animales y plantas. El amonio es asimilado e inmovilizado por algas, principalmente cianobacterias las cuales, al morir, sus restos son sedimentados trasladando el amonio a los sedimentos. Es por esto que los compuestos nitrogenados más comunes son el amonio, nitritos y nitratos.



2.5.2.2 Asimilación

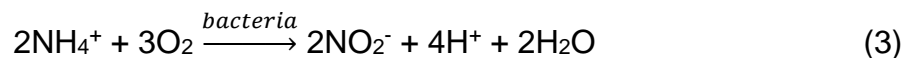
La asimilación es el uso del amonio o nitrato como nutriente para el desarrollo de proteínas necesarias para los seres vivos y otros compuestos que contienen nitrógeno (EPA, 1975).



Esto conlleva al crecimiento de células bacterianas produciendo un aumento en la biomasa lo cual complica el manejo de la biomasa producida, esto hace que los procesos no asimilativos como la nitrificación y la desnitrificación sean una alternativa efectiva de transformación de nitrógeno en aguas residuales a nitrógeno gas.

2.5.2.3 Nitrificación

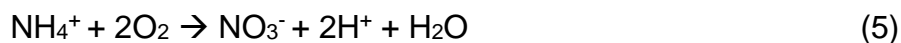
El proceso de nitrificación consiste en la oxidación biológica del amonio a nitrito y en su fase final se forman nitratos. Esta transformación es llevada a cabo por la acción conjunta de bacterias quimioautótrofas las cuales utilizan materia inorgánica como fuente de energía para su crecimiento a partir del N-NH_4^+ (EPA, 1975). Generalmente las bacterias *Nitrosomas* están involucradas en la conversión de amonio a nitrito bajo condiciones aerobias.



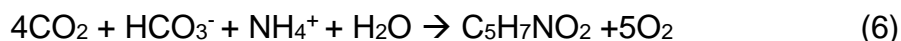
De acuerdo a la siguiente reacción, los nitritos son generalmente oxidados a nitratos por la bacteria *Nitrobacter*.



En las reacciones anteriores ocurre una producción de energía la cual es utilizada para el crecimiento y mantenimiento celular de los dos grupos de bacterias y la reacción global es representada como:



Junto con la producción de energía, una fracción del amonio contenido en el agua es asimilada para la formación de tejido celular (CONAGUA, 2015). Esta reacción de síntesis de biomasa es representada como:



$\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ es asumido como la fórmula química de la biomasa sintetizada. La reacción global que representa el proceso de nitrificación, incluyendo oxidación y síntesis, se representa como:



Por cada mol de amonio (NH_4^+) es consumida una cantidad significativa de oxígeno. Se produce una pequeña cantidad de biomasa y debido a la producción de iones hidrógeno (H^+) junto con el consumo de dióxido de carbono (CO_2), es consumida una cantidad considerable de alcalinidad equivalente a 7.14 mg L^{-1} como CaCO_3 por cada mg L^{-1} de NH_4^+ ; lo cual provoca un descenso del pH afectando la tasa de crecimiento de los microorganismos implicados en el proceso de nitrificación. El valor óptimo de pH está alrededor de 8, mientras que a valores inferiores a 6.5 la velocidad de nitrificación disminuye significativamente (Shammas, 1986).

2.5.2.4 Desnitrificación

Una vez oxidado el amonio (NH_4^+) a nitrato (NO_3^-), este último puede ser reducido a nitrógeno gaseoso (N_2), óxido nítrico (NO) y óxido nitroso (N_2O) mediante

el proceso de desnitrificación. La desnitrificación es un proceso importante en la transformación de nitrógeno inorgánico a productos gaseosos reduciendo así el transporte de nitrógeno a ríos, lagos y estuarios (Mulholland et al., 2008; Peterson et al., 2001).

Este proceso es llevado a cabo en condiciones anóxicas (ausencia de oxígeno) por microorganismos heterótrofos los cuales utilizan los nitratos como aceptores de electrones para la degradación de materia orgánica convirtiendo al nitrato a nitrógeno gaseoso elemental el cual sale del medio acuático a la atmosfera, siendo así removido del agua (Pérez y Hernández, 2007). El uso de los aceptores de electrones está condicionado a los cambios metabólicos ocurridos en la bacteria, a nivel de síntesis enzimática (Lloret, 2014). Los géneros bacterianos desnitrificantes incluyen *Alcaligenes*, *Paracoccus*, *Pseudomonas*, *Thiobacillus* y *Thiosphaera*, entre otros.

La mayoría de estos microorganismos poseen la enzima nitrato reductasa para reducir NO_3^- a NO_2^- . Algunas especies, como *Pseudomonas aureofaciens*, no poseen el óxido nitroso reductasa, así que su producto final es N_2O (Cervantes et al., 2000).

El primer paso de la desnitrificación es la reducción de NO_3^- a NO_2^- , catalizado por el nitrato reductasa. Existen dos tipos de nitrato reductasa, una membranal que emplea ubihidroquinona en el transporte de electrones y otra enzima que se encuentra en el periplasma la cual aún no está bien caracterizada (Berks et al., 1995).

El segundo paso es la reducción de NO_2^- a NO por medio del nitrito reductasa. La reducción de NO a N_2O esta catalizada por el óxido nítrico reductasa, localizada en la membrana citoplasmática (Goretski y Hollocher, 1990).

La última etapa es la reducción de N_2O a N_2 . Es llevada a cabo por el óxido nitroso reductasa, localizada en el periplasma. Esta enzima es severamente inhibida por la presencia de oxígeno (Ferguson, 1994).

En esta etapa se compensa la disminución de alcalinidad del proceso de nitrificación. A niveles de pH bajos (5.5) la desnitrificación sigue la secuencia: NO_3^-

, NO_2^- , N_2O y N_2 , mientras que a niveles altos (8.5) el NO_3^- pasa a N_2 sin la presencia de intermediarios. Otros autores establecen que en condiciones ácidas (pH 6 o menor) ocurre una acumulación de ácido nitroso el cual es tóxico para las bacterias y a valores de pH ligeramente alcalinos, el NO_3^- es convertido en N_2 (Thomsen et al., 1994; Glass et al., 1997).

2.5.3 Factores que influyen en la remoción de nitrógeno

Existe una serie de factores que inciden en la eficiencia de la remoción del nitrógeno. La variación de estos factores puede afectar la tasa de crecimiento de organismos nitrificantes y desnitrificantes, aumento de carga orgánica y reducción en la eficiencia de remoción. La Tabla 5 establece los parámetros y los rangos recomendados por distintos autores para la remoción de nitrógeno.

Tabla 5 Parámetros y rangos recomendados para la remoción de nitrógeno por distintos autores

Parámetro	Rango recomendado	Autor
pH	7 – 9 para nitrificación; para desnitrificación 6.5 – 7.5	Timmons y Ebeling (2010); Crites y Tchobanoglous, (1998).
Alcalinidad	200 mg L ⁻¹ de CaCO ₃	Cárdenas y Cols, (2006).
Temperatura	>30°C; por economía se recomienda mantener 25°C	Lema, (1998).
Oxígeno Disuelto	Para nitrificación > 2.0 mg L ⁻¹ ; para desnitrificación bajos niveles	Timmons y Ebeling, (2010).
Relación C/N	Para nitrificación < 3; para desnitrificación valores entre 2 - 3, y entre 3 - 6	Chen et al., (2006); Rijin et al., (2006).

2.5.4 Procesos físicos y químicos en la eliminación de nitrógeno

El nitrógeno puede eliminarse mediante procesos físicos y químicos como el arrastre de amoníaco (Stripping), el intercambio iónico selectivo y la cloración al punto de quiebre (Breakpoint). Estas tecnologías son poco utilizadas por sus

altos costos de operación, funcionamiento irregular, problemas de operación y de mantenimiento (Metcalf y Eddy, 2014), sin embargo, se describirán brevemente.

2.5.4.1 Arrastre de amoniaco (NH₃) para la eliminación de nitrógeno

El nitrógeno amoniacal puede encontrarse en el agua como ion amonio el cual se puede separar del agua residual por volatilización. Este procedimiento es sencillo, pero presenta serios inconvenientes que encarecen su funcionamiento y mantenimiento. Para remover los iones amonio, el nitrógeno amoniacal es primeramente convertido a amoniaco mediante el incremento de pH para luego ser arrastrado del medio acuoso de acuerdo a la ley de Henry (Water Environment Federation, 2010):

$$[\text{NH}_3 \text{ (aq)}] = K_H \cdot [\text{NH}_3 \text{ (g)}] \quad (8)$$

La velocidad de transferencia de amoniaco se ve favorece transformando la mayor parte del amoniaco a su forma gaseosa a pH altos (10.5 y 11.5) mediante la adición de cal. Por lo general este procedimiento requiere una gran relación aire-agua (A:W) para conseguir un alto grado de remoción de nitrógeno (Water Environment Federation, 2010).

El alto intervalo de pH conduce a la absorción de dióxido de carbono del aire y a la formación de incrustaciones carbonatadas en el interior de la torre y de las conducciones de alimentación, así como el descenso del rendimiento en periodos fríos (Figura 5). Para conseguir la misma eficacia de eliminación, la cantidad de aire necesario aumenta conforme la temperatura desciende (Figura 6).

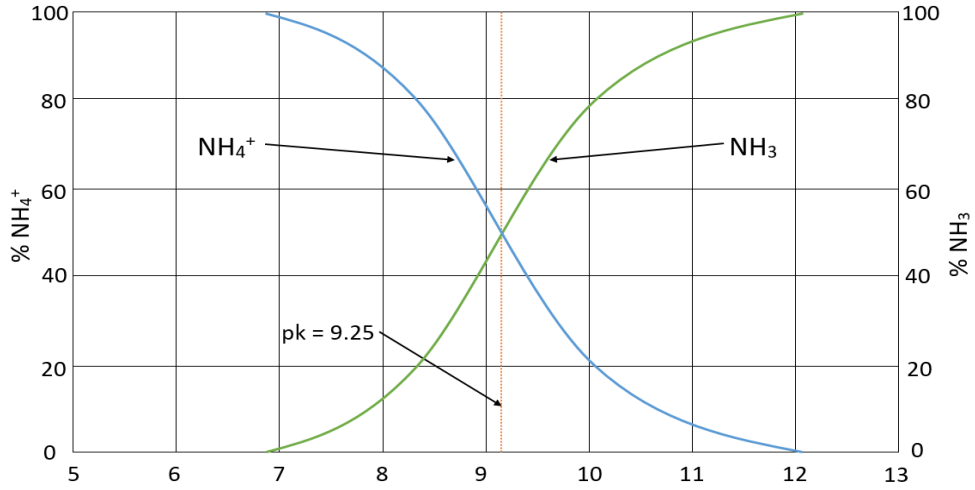


Figura 5 Distribución de amonio (NH_3) e ion amonio (NH_4^+) en función del pH a 25°C (Metcalf y Eddy, 2014)

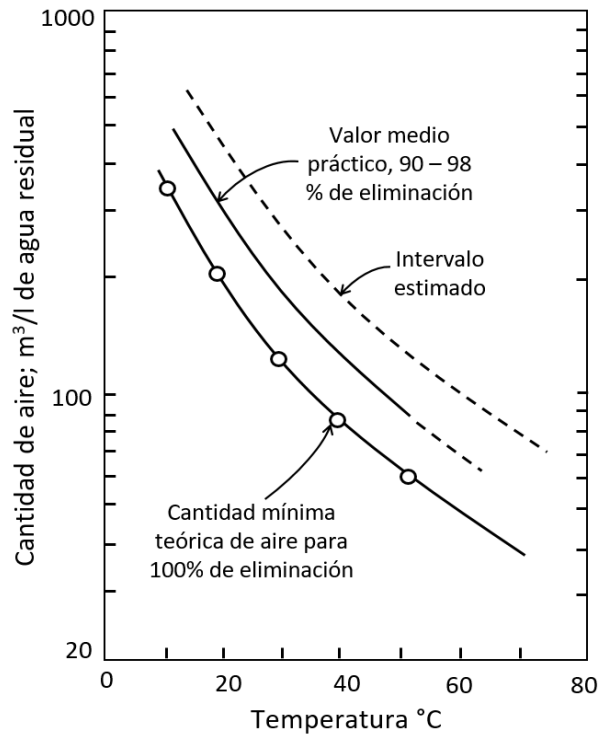


Figura 6 Efecto de la temperatura sobre las necesidades de aire para el arrastre del amoniaco (Tchobanoglous, 1970)

2.5.4.2 Intercambio iónico

En este proceso los iones de diferentes especies presentes en una solución desplazan los iones de una determinada especie que se hallan sobre la materia insoluble del intercambiador. Algunas resinas naturales, como la zeolita, presentan mejor afinidad por los iones amonio (NH_4^+) por lo que son ampliamente utilizadas en la eliminación del amoniaco en aguas residuales. En la remoción de nitrógeno, el ion amonio es el que se suele separar del agua residual. El ion desplazado por el amonio, dependerá de la naturaleza de la solución empleada para la regeneración del lecho (Metcalf y Eddy, 2014).

2.5.4.3 Cloración al punto de quiebre (Breakpoint)

Otro método alternativo para el control del nitrógeno es la cloración al punto de quiebre (Breakpoint) el cual es el proceso en donde es agregado cloro para oxidar el N-NH_4^+ de la solución a N_2 y todas las sustancias oxidables como Fe_2^+ , Mn_2^+ , H_2S y materia orgánica (punto A), ocasionando una reducción a ion cloruro hasta el punto en que, si se continúa adicionando cloro, se obtiene cloro residual libre. La razón principal para seguir añadiendo cloro para obtener cloro residual es asegurar que se alcance la desinfección.

La cantidad de ácido hipocloroso (HClO) y de ion hipoclorito (ClO^-) que está presente en el agua es denominado cloro libre disponible. La capacidad de eliminación de organismos del HClO es entre 40 y 80 veces superior a la del ClO^- . El HClO reacciona con el N-NH_4^+ presente en el agua residual para formar tres tipos de cloraminas:



Estas reacciones dependen en gran medida de la temperatura, del pH y de la reacción entre el cloro y el nitrógeno amoniacal. La representación gráfica de la cloración al punto de quiebre (Figura 7) consta de la relación del cloro residual en función del cloro añadido al agua residual que contiene amonio.

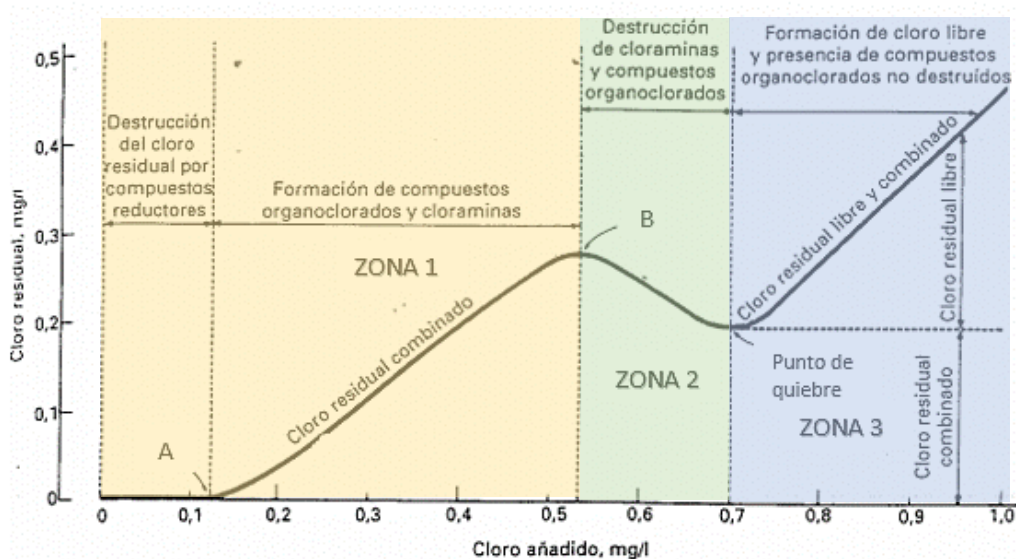


Figura 7 Curva generalizada obtenida durante la cloración al breakpoint (Metcalf y Eddy, 1994)

Las características de la curva al breakpoint (zona 1) incluyen principalmente las reacciones entre el cloro y el amonio formando cloraminas. Para reacciones molares entre cloro y amoníaco inferiores a 1 habrá formación de monocloraminas y dicloraminas. En la parte superior de la curva (punto B) la relación molar de cloraminas y amonio es igual a uno (1:1).

Algunas cloraminas se convierten en tricloruro de nitrógeno o tricloramina (NCl_3) mientras que las restantes cloraminas se oxidan a óxido de nitrógeno (N_2O) y nitrógeno (N_2) y el cloro es reducido a ion cloro (Zona 2). Si se continúa con la adición de cloro, todas las cloraminas se oxidarán en el breakpoint. La relación en peso entre el cloro y el nitrógeno amoniacal (Cl_2 : N-NH_4^+) en el punto de quiebre es de 7.6:1 (Thchobanoglus, 2012).

En el punto de quiebre, la concentración de amonio es minimizado. Si se continúa con la adición de cloro más allá del breakpoint (zona 3) se producirá un aumento proporcional del cloro libre residual y cloro añadido. El cloro libre residual resultante a partir del punto de quiebre es considerado como un bactericida más potente en comparación de bajas dosis de cloro (EPA, 1976). La cantidad de cloro que se debe añadir para alcanzar un nivel de cloro residual determinado recibe el nombre de demanda de cloro.

Las operaciones de cloración al punto de quiebre han presentado problemas de olores. Reacciones con compuestos orgánicos en el agua llevan a la formación de muchos compuestos halogenados orgánicos, principalmente trihalometanos como cloroformo (Water Environment Federation, 2010). Los compuestos orgánicos clorados son reconocidos como carcinógenos humanos potenciales.

En la Tabla 6 se describen las ventajas y desventajas de los procesos físicos y químicos de eliminación de nitrógeno.

Tabla 6 Comparación de las ventajas y desventajas de los diferentes procesos físicos y químicos utilizados en la eliminación de nitrógeno

Proceso	Ventajas	Desventajas
Arrastre con aire (Stripping)	Operación relativamente sencilla. El proceso se puede controlar para alcanzar rendimientos de eliminación de amoniaco. El proceso puede ser capaz de cumplir con las normas regulatorias de nitrógeno total. No es sensible a tóxicos.	El ruido y problemas estéticos pueden ser problemáticos. No puede llevarse a cabo la operación en temperaturas heladas (a menos que se cuente con suficiente aire caliente). El agua debe ser bombeada a la torre de extracción. Formación de incrustaciones carbonatadas.
Cloración al punto de quiebre (Breakpoint)	Tecnología bien establecida. La reacción con amoniaco genera un efecto desinfectante adicional. Muy eficiente. Bajo coste de inversión. Limitadas necesidades de espacio. Mediante el control adecuado se puede oxidar todo el amoniaco.	Libera compuestos orgánicos volátiles. Forma trihalometanos y otros hidrocarburos clorados. En ocasiones es necesario utilizar una descloración para reducir la toxicidad residual. Se requieren operadores altamente cualificados. Proceso sensible a la variación de pH.

Proceso	Ventajas	Desventajas
Intercambio iónico	Se puede emplear en lugares en los que las condiciones climáticas inhiben la nitrificación biológica y en los que las normas regulatorias de la calidad del efluente son muy estrictas. Produce un producto recuperable (amoníaco acuoso). Facilidad de control de la calidad del producto.	Precisa operadores altamente calificados. Elevado coste de inversión. Suele ser necesario llevar cabo operaciones de pretratamiento. Elevadas concentraciones de otros cationes reducen la capacidad de eliminación de amoníaco.

2.6 Microorganismos patógenos

La contaminación por patógenos se encuentra ligada con vertidos de aguas residuales a los cuerpos de agua. La presencia y concentración de este tipo de microorganismos, determinará la calidad y posible uso del agua (Días y Delgado, 2003). Un agente patógeno que se encuentra en aguas residuales puede ser excretado por los desechos de humanos y animales quienes han sido infectados con alguna enfermedad o por quienes son portadores de alguna enfermedad infecciosa en particular (Metcalf y Eddy, 2014).

Un patógeno actúa como parásito dentro del huésped, ya sean individuos o células y trastorna las actividades fisiológicas normales causando síntomas de enfermedades como desajuste en el proceso digestivo, cólera, cambio en la química sanguínea, fiebre, vómitos y disentería. Los organismos patógenos encontrados en las aguas residuales pueden ser clasificados en distintas categorías: bacterias, protozoarios, helmintos y virus (Tabla 7). Estos microorganismos son altamente infecciosos, se pueden transmitir por la red hídrica, a través de los alimentos, de persona a persona y son capaces de ocasionar un considerable número de muertes en países en desarrollo, especialmente en el trópico (Zumaeta, 2004; Madigan et al., 2009).

Existen normatividades que regulan el contenido de patógenos en las aguas residuales. En México estas normatividades son las NOM-001- SEMARNAT-1996 y

NOM-003-SEMARNAT-1997 que establecen los límites máximos permisibles de contaminantes y microorganismos patógenos para las aguas residuales tratadas que se descargan a cuerpos de agua receptores o se reúsan en riego agrícola, o en servicios al público. En la Tabla 8 se presenta los niveles máximos permisibles de microorganismos patógenos en distintos usos del agua según las distintas normatividades aplicables.

Tabla 7 Principales agentes potencialmente infecciosos presentes en las aguas residuales. Adaptado de Metcalf y Eddy, 2014

Organismo	Enfermedad	Síntomas
Bacterias <i>Escherichia coli</i> (enteropatógena) <i>Legionella pneumophila</i> <i>Salmonella typhi</i> <i>Salmonella</i> (≈2100 esp.) <i>Shigella</i> (4 esp.) <i>Vibrio cholerae</i>	Gastroenteritis Legionelosis Fiebre tifoidea Salmonelosis Shigelosis Cólera	Diarrea. Enfermedades respiratorias agudas. Fiebre alta, diarrea, úlceras en el intestino delgado. Envenenamiento de alimentos. Disentería bacilar. Diarreas extremadamente fuertes, deshidratación.
Protozoos <i>Balantidium coli</i> <i>Cryptosporidium</i> <i>Cyclospora cayetanensis</i> <i>Entamoeba histolytica</i> <i>Giardia lamblia</i>	Balantidiasis Criptosporidiosis Ciclosporiasis Amebiasis (disentería amebica) Giardiasis	Diarrea, disentería. Diarrea. Diarrea severa, náuseas vómitos por largos periodos. Diarreas prolongadas con sangre, abscesos en el hígado y en el intestino delgado. Diarrea nauseas, indigestión.
Helmintos <i>Ascaris lumbricoides</i> <i>Taenia saginata</i> <i>Trichuris trichiura</i>	Ascariasis Teniasis Trichuriasis	Infestación de gusanos. Taenia (buey). Gusanos.
Virus Adenovirus (31 tipos) Enterovirus (más de 100 tipos, e.g., polio, eco y virus Cocksakie) Hepatitis A virus Rotavirus	Enfermedades respiratorias Gastroenteritis, anomalías cardiacas, meningitis Hepatitis infecciosas Gastroenteritis	Leptospirosis, fiebre.

Tabla 8 Límites máximos permisibles de Coliformes totales y E.coli según las normatividades aplicables

	NOM 001 SEMARNAT 1996	NOM 003 SEMARNAT 1997	NOM 127 SSA1 1994	PROY NOM 001 2017	PROY NOM 127 SSA1 2017	OMS	EPA
Coliformes Totales			2 NMP/100 ml			Sin presencia	Sin presencia
Coliformes Fecales			No detectable NMP/100 ml		<1 UFC/100 ml	Sin presencia	Sin presencia
Vertido (Agua)	1000 NMP/100 ml						
Vertido (Suelo)	2000 NMP/100 ml						
Publico (Contacto directo)		240 NMP/100 ml					
Publico (Contacto indirecto)		1000 NMP/100 ml					
E.coli					<1.1 NMP/100 ml	Sin presencia	Sin presencia
Rio, arrollo, canales y drenes				1000 NMP/100 ml			
Embalses, lagos y lagunas				1000 NMP/100 ml			
Zonas marinas y estuarios				1000 NMP/100 ml			
Suelo							
Riego (Áreas verdes)				1000 NMP/100 ml			
Infiltración y otros riegos				1000 NMP/100 ml			

2.6.1 Bacterias

Muchos tipos de colonias de bacterias inofensivas habitan en el tracto intestinal de los seres humanos y son desechados por medio de las heces fecales. Las heces contienen entre 10^5 a 10^{12} bacterias por gramo, lo cual representa el 9 por ciento de su peso seco (Dean y Lund, 1981; UNICEF, 2008). Las bacterias patógenas de origen hídrico provienen de seres humanos y animales de sangre

caliente y son de gran importancia para la salud (Havelaar et al., 2000; Teunis et al., 2004).

La bacteria más comúnmente encontrada en aguas residuales domesticas es el género *Salmonella*. El grupo de la *Salmonella* contiene una variedad de especies que causan enfermedades como la fiebre tifoidea causada por *Salmonella typhi* afectando tanto a seres humanos a animales la cual es la más severa ocasionada por estas bacterias. Otra bacteria que es menos común es la *Shigella* la cual es responsable de enfermedades como disentería o shigellosis. Se han reportado brotes de *Mycrobacterium tuberculosis* en cuerpos de agua que han sido contaminadas con aguas residuales causando que sea transmitida del agua a gente. La gastroenteritis es una enfermedad común atribuida a bacterias consideradas como no patógenas como lo son *Escherichia coli* y ciertas cepas de *Pseudomonas*, las cuales pueden afectar sobre todo a niños pequeños (Crook, 1998; Maier et al., 2009). *Vibrio cholerae* es el agente que ocasiona la enfermedad de la cólera la cual tiene presencia en muchas partes del mundo y es transmitida principalmente a través del agua.

2.6.2 Protozoos

Los protozoos parásitos son organismos capaces de formar estructuras como quistes para sobrevivir fuera de sus huéspedes o en condiciones ambientales adversas. Estas formas son muy resistentes a tratamientos de desinfección como la cloración y pueden sobrevivir en el medio ambiente por largos periodos de tiempo (Rose et al., 1991; Cooper y Olivieri, 1998; Yates y Gerba, 1998; Teunis et al., 2002). Estos organismos se alimentan de bacterias y otros microorganismos microscópicos por lo cual tienen una importancia en el funcionamiento de los tratamientos biológicos como en la purificación del agua ya que son capaces de mantener el equilibrio natural entre los diferentes microorganismos presentes en el agua.

Cryptosporidium parvum, *Cyclospora spp.*, *Entamoeba histolytica* y *Giardia lamblia* son protozoos de gran interés ya que tienen un impacto significativo en niños

pequeños, adultos mayores y en individuos con síndrome de inmunodeficiencia adquirida (SIDA) o cáncer. El ciclo de vida de *Cryptosporidium parvum* y *Giardia lamblia* se ilustra en la Figura 8.

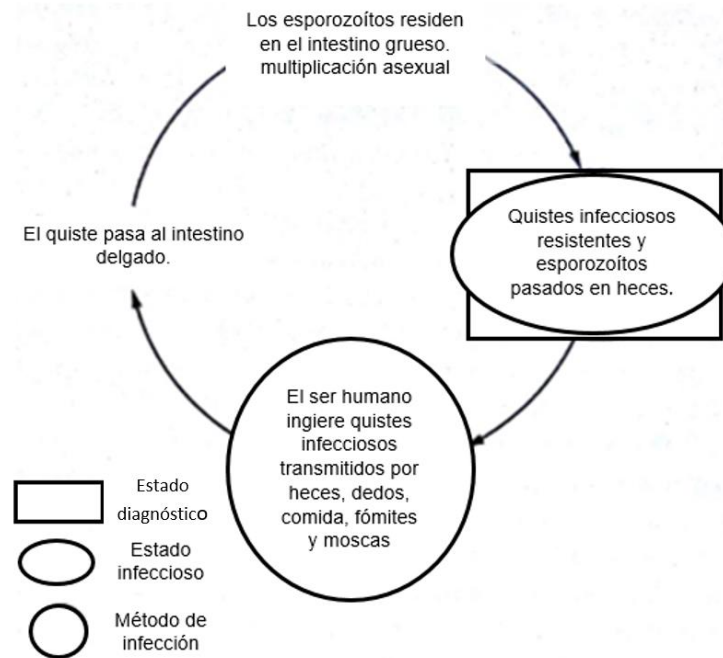


Figura 8 Ciclo de vida de *Cryptosporidium parvum* y *Giardia lamblia* (Metcalf y Eddy, 2014)

Los protozoos son organismos capaces de causar síntomas que incluyen diarrea, dolores estomacales, náusea y vómitos por largos periodos. A pesar de que se encuentran en casi todas las aguas residuales, técnicas de desinfección como la cloración no proveen una efectiva inactivación o destrucción de estos organismos, sin embargo, la desinfección UV ha demostrado ser un eficiente método de desactivación de *Cryptosporidium parvum* y *Giardia lamblia* (Metcalf y Eddy, 2014).

2.6.3 Helmintos

Otro patógeno que repercute en la salud y que puede habitar en los intestinos y heces fecales de los seres humanos son los helmintos, descritos como gusanos parasitarios. Según su morfología interna y externa de los estadios de huevo, larva y adulto, se distinguen tres tipos de helmintos: helmintos planos o gusanos planos, nematodos o gusanos redondos y asquelmintos, siendo los primeros, los más comúnmente encontrados en aguas residuales (Castro, 1996; Jiménez, 2007). Estos organismos pueden tener uno o más huéspedes y son capaces de sobrevivir en el medio ambiente por largos periodos de tiempo al ser excretados en forma de huevos (Rowe y Magid, 1995; Capizzi y Schwartzbrod, 1998). Los principales helmintos transmitidos por el agua son *Ascaris lumbricoides*, *Trichuris trichiura*, *Paragonimus spp.*, *Schistosoma spp.*, *Necator americanus* y *Ancylostoma duodenale* (Arcos et al., 2005). *Ascaris lumbricoides* es considerado como el mayor parásito infeccioso en el mundo con más de mil millones de personas infectadas (Crompton, 1999; Maier et al., 2009; Robert y Janovy, 1996).

2.6.4 Virus

Existen más de 100 tipos distintos de virus entéricos capaces de ocasionar infecciones o enfermedades, excretadas por el hombre (Metcalf y Eddy, 2014). Los virus entéricos se reproducen en el tracto intestinal y son liberados en las heces fecales de personas infectadas y pueden permanecer en el medio ambiente por largos periodos de tiempo. Por ello son agentes importantes en las transmisiones de enfermedades de origen hídrico (Nachamkin et al., 2001; Lopmam et al., 2003; Mena et al., 2003). Estos son responsables de un amplio espectro de enfermedades como sarpullido, fiebre, gastroenteritis, infecciones respiratorias, del sistema nervioso central y cardíacas. Sin embargo, los virus entéricos están presentes en una proporción relativamente baja, con respecto a otros patógenos. Los virus entéricos que presentan mayor repercusión en la salud humana son *Enterovirus* (polio, eco, *coxsackie*), *Norovirus*, *Rotavirus*, *Retrovirus*, *Calcivirus*, *Adenovirus* y

virus de Hepatitis A. En países desarrollados el virus de la hepatitis A (VHA) afecta principalmente casos aislados de individuos y aunque existe una prevención eficiente (campañas de vacunación), las condiciones de saneamiento ambiental y potabilización del agua son la forma más eficaz de evitar su propagación (Arcos et al., 2005).

2.7 Uso de organismos indicadores

Los organismos patógenos se presentan en las aguas residuales y contaminadas en cantidades muy pequeñas y, además, resultan difíciles de aislar y de identificar. La detección y enumeración de organismos patógenos en aguas residuales es compleja y presenta una serie de limitaciones metodológicas (Yates, 2007):

- Las técnicas de detección son costosas y requieren de mucha infraestructura y personal especializado.
- Los organismos patógenos en condiciones normales suelen encontrarse en bajas concentraciones por lo que, en ocasiones, es necesario aplicar metodologías para su concentración.
- Los métodos de detección de patógenos presentan una sensibilidad determinada y no se comportan de igual manera para todos los organismos.

Para hacer frente a esta problemática, se emplean organismos indicadores que cuenten con una presencia numerosa y son de fácil determinación. Un organismo indicador ideal debe cumplir con las siguientes características (Cooper, 2012; Maier et al., 2009):

1. Estar presente cuando ocurra una contaminación fecal.

2. El número del organismo indicador presente debe ser igual o mayor que el del microorganismo patógeno objetivo.
3. El organismo indicador debe exhibir una supervivencia igual o mayor al de las bacterias patógenas (su resistencia a los factores ambientales debe ser igual o superior al de los patógenos de origen fecal).
4. El proceso de aislamiento y cuantificación para el organismo indicador debe ser rápido y simple y menos costoso que para el patógeno objetivo.
5. El organismo debe encontrarse en la microflora intestinal de individuos de sangre caliente.

En la Tabla 9 se mencionan algunos organismos indicadores que se han empleado para establecer criterios de calidad y aptitud de las aguas para usos determinados de las mismas.

Tabla 9 Organismos indicadores empleados en la determinación de los criterios de rendimiento para diferentes usos de agua (Metcalf y Eddy, 2014)

Uso del agua	Organismo indicador
Agua potable	<ul style="list-style-type: none"> • Coliformes totales • Coliformes fecales • <i>E.coli</i>
Agua dulce para recreación	<ul style="list-style-type: none"> • Coliformes fecales • <i>E.coli</i> • Enterococos
Agua salada para recreación	<ul style="list-style-type: none"> • Coliformes fecales • Coliformes totales • Enterococos
Irrigación agrícola	<ul style="list-style-type: none"> • Coliformes totales
Efluente de aguas residuales	<ul style="list-style-type: none"> • Coliformes totales
Desinfección	<ul style="list-style-type: none"> • Coliformes totales • Coliformes fecales • <i>E.coli</i> • MS2 Colifagos

No existe un organismo indicador que cumpla con todos los requisitos previamente citados, pero a lo largo del tiempo, se han empleado distintos indicadores patógenos que cumplen con algunos o con la mayoría de los requisitos,

aunque con algunas limitaciones. Algunos de estos organismos empleados son principalmente algunos grupos de bacterias, parásitos, virus y huevos de helmintos (Maier et al., 2000).

2.7.1 Uso de Coliformes como organismos indicadores

En el tracto intestinal de los humanos existen grandes poblaciones de bacterias en forma de varilla conocidas como Coliformes. Los coliformes en muestras ambientales, a lo largo de los años, ha sido tomadas como indicadores de organismos patógenos asociados con las heces fecales. La ausencia de bacterias coliformes indica que el agua se encuentra libre de enfermedades que puedan producir estos organismos. Los microorganismos coliformes constituyen un grupo heterogéneo de amplia diversidad en términos de género y especie. Los coliformes totales (CT) pertenecen a la familia *Enterobacteriaceae* la cual incluye: *Escherichia*, *Citrobacter*, *Enterobacter* y *Klebisella*.

Estos organismos son gram negativo, no forman esporas y algunas presentan flagelos, los cuales son capaces de fermentar lactosa entre 24 y 48 horas a 35 ± 0.5 °C (Standard Methods, 2012). Tres grupos de microorganismos coliformes que han sido empleados como indicadores bacteriológicos son los Coliformes totales (CT), Coliformes fecales (CF) y *E.coli*.

2.7.1.1 Coliformes totales

Como se ha mencionado anteriormente, entre los coliformes totales se encuentran las bacterias *Escherichia*, *Citrobacter*, *Enterobacter* y *Klebisella*. En general la bacteria coliforme es inofensiva. Si son detectados CT en el agua potable, se toman muestras para verificar su presencia y determinar la fuente de la contaminación. Actualmente no se recomienda para la evaluación de la calidad de las aguas debido a que muchos de sus miembros pueden encontrarse de forma natural en aguas, suelos o vegetación (Marchand, 2002).

2.7.1.2 Coliformes fecales

Los CF son un subgrupo de los CT, son encontrados en grandes cantidades en el intestino, heces humanas y animales de sangre caliente. El grupo de CF, está constituido por bacterias gram negativas capaces de fermentar la lactosa con producción de gas a las 48 horas de incubación a $44.5 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Este grupo no incluye una especie determinada, sin embargo, la más prominente es *Escherichia coli* (Camacho et al., 2009).

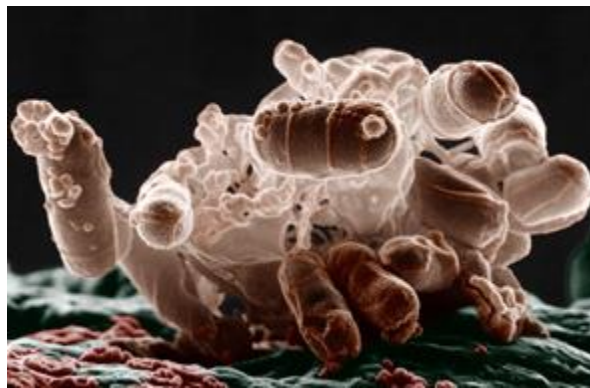


Figura 9 Fotografía de un racimo de bacterias de *Escherichia coli* obtenida mediante el método de micrografía de barrido (Erbe y Pooley)

2.7.2 *E. coli*

El organismo *Escherichia coli* (*E.coli*), es un bacilo gram negativo, anaerobio facultativo de la familia *Enterobacteriaceae* que forma parte de la flora intestinal saludable de los animales, aunque también se encuentra en la sangre, tracto urinario, respiratorio, entre otros. Históricamente se ha utilizado como organismo de prueba para el test de CT. Existen cinco grupos de ésta que causan malestares intestinales en humanos que van desde diarreas leves hasta diarrea sanguinolenta hemorrágica y falla renal, conocido como síndrome urémico hemolítico. Los otros grupos de *E.coli* que causan enfermedades pueden ser: enteroinvasivos, que causan disentería; enteropatogénico frecuentes causantes de diarrea infantil; enterohemorrágicos, que producen verotoxina y causan colitis hemorrágica y

síndrome hemolítico urémico; enterotoxigénicos que producen una enterotoxina que es la mayor causa de diarrea del viajero y diarrea infantil (Murray et al., 2003; Levine y Vial, 1988).

En estudios recientes, se ha concluido que bacterias coliformes son indicadores adecuados para la presencia de bacterias patógenas y virus, pero son inadecuados como indicadores de la presencia de protozoos. Debido a las limitaciones de los coliformes como indicadores de contaminación por aguas residuales, se le ha prestado atención a los bacteriófagos como organismos indicadores, más específicamente como indicadores de enterovirus. Los bacteriófagos son virus que pueden infectar células procariontas. El interés en el uso de colifagos como indicadores de enterovirus se basa en que los fagos son aproximadamente del mismo tamaño de la mayoría de los enterovirus de interés (por ejemplo, polio), son de origen fecales y se encuentran siempre presentes en aguas residuales crudas (Metcalf y Eddy, 2014). Los bacteriófagos no son patógenos para humanos y se pueden cultivar y enumerar fácilmente en el laboratorio (Jofre y Lucena, 2006).

2.7.3 Principales virus indicadores transmitidos por el agua

- **Enterovirus:** Pertenecen a la familia *Picornaviridae* y está integrada por 10 géneros y 28 especies. Estos virus se clasifican en tres grupos: *Poliovirus*, *Coxsackievirus* y *Echovirus* (Núñez et al., 2017). Son virus monocatenarios, sin envuelta lipídica y de ARN de cadena simple positiva (codifica directamente proteínas), resistentes a cambios de pH, aunque sensibles al cloro a la radiación UV (Racaniello, 2001). Las infecciones por *enterovirus* pueden causar un amplio espectro de síntomas, pero comúnmente son infecciones asintomáticas con algunos síntomas que varían desde parálisis, meningitis y cardiopatías acompañadas de fiebre. La transmisión de los *enterovirus* es frecuentemente ocasionada por secreciones respiratorias y deposiciones de personas infectadas (Manzano, 2012).

- **Rotavirus:** Es un género de virus perteneciente a la familia *Reoviridae*, son virus no envueltos, icosaédricos y en su cápside se observan 3 capas proteicas (Kapikian et al., 2001). Al microscopio electrónico tienen una apariencia de rueda, es por eso que se denominan *Rotavirus*. Cuentan con una elevada estabilidad en ambientes acuáticos y resistencia a tratamientos de agua lo cual facilita su transmisión a través del agua contaminada (Ansari et al., 1991; Espinosa et al., 2008). La vía de contacto de este virus es por contacto con las manos o por objetos contaminados y el síntoma predominante de infección es la diarrea causando efectos muy severos en los infantes (García, 2006).
- **Norovirus:** *Norovirus* es el nombre del género que reemplaza los términos de virus Norwalk (virus tipo Norwalk). Son causantes de la mayoría de la gastroenteritis aguda en países desarrollados (uno de cada cinco casos de gastroenteritis), en tanto que en países en desarrollo se estiman como agentes causales en uno de cada seis casos de origen no bacteriano, principalmente en los infantes y ahora con mayor frecuencia en sujetos adultos. Se transmiten por la vía fecal-oral, ya sea por consumo de alimentos o agua contaminada con materia fecal o a través de contacto directo (CDC, 2014). Los *Norovirus* han sido recientemente identificados en ambientes acuáticos, tales como aguas residuales, efluentes, ríos, aguas de mar, e incluso aguas subterráneas siendo algunos moluscos tales como almejas, mejillones y ostras mecanismos de transmisión. Se han descrito numerosos brotes causados por alimentos y cubitos de hielo hechos con agua contaminada y por aguas de baño (García, 2006).

2.8 Procesos de oxidación Avanzada (POA)

En las últimas décadas, se han desarrollado nuevos métodos para tratar las aguas residuales con mayor eficacia que los procesos convencionales. Estos nuevos métodos fueron llamados procesos de oxidación avanzados (POA) los

cuales, han despertado un gran interés por la eficiente destrucción de contaminantes tóxicos en las aguas residuales (Anglada et al., 2009).

El concepto de procesos de oxidación avanzada fue establecido por Glaze et al 1987 quien los definió como, procesos que implican la generación de agentes oxidantes altamente reactivos capaces de atacar y degradar compuestos orgánicos (Bolton, 2001). Los POA tienen un gran potencial para aplicaciones en plantas de agua potable y para tratamiento de aguas residuales (Wang et al., 2009) obteniendo como resultado, un agua con calidad adecuada para su reúso.

Los POA se consideran como procesos fisicoquímicos muy eficientes debido a su capacidad de cambiar la estructura química de los contaminantes gracias a la participación de radicales libres como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). En soluciones acuosas el $\cdot\text{OH}$ de elevado potencial de oxidación ($E^\circ=2.8\text{ V}$), es la especie principal que inicia la mayoría de los POA (García-Morales et al., 2003).

Este radical es capaz de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de oxígeno o por adición electrofílica, generándose radicales orgánicos libres que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, con el cual se inicia una serie de reacciones de degradación oxidativa que puede conducir a la completa mineralización de contaminantes. En el caso de los microorganismos, estos radicales atacan la doble capa bilipídica que conforma la pared externa de la célula, generando reacciones de peroxidación lipídica letales para el microorganismo. Este tipo de reacciones se caracterizan por su no selectividad y por las altas velocidades de reacción entre 10^7 y $10^{10}\text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Arslan, 2003). La Tabla 10 presenta distintas especies con sus potenciales de oxidación, se observa que después del flúor, el $\cdot\text{OH}$ es el oxidante más potente.

Tabla 10 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (Forero, Ortiz y Ríos, 2005)

Especie	E° (V,25°C)	Especie	E°(V,25°C)
Flúor	3.03	Radical perhidróxilo	1.70
Radical hidroxilo	2.80	Permanganato	1.68
Oxígeno atómico	2.42	Dióxido de cloro	1.57
Ozono	2.07	Acido hipocloroso	1.49
Peróxido de hidrogeno	1.78	Cloro	1.36

Existe gran variedad de tecnologías disponibles siendo de las más comunes, la combinación de UV y peróxido (UV/H₂O₂), el reactivo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y Fotocatálisis (UV/TiO₂). En la Tabla 11 se presentan los principales procesos de oxidación avanzada. Otra posible forma de clasificación de este tipo de tecnologías la ofrece Poyatos (2010), que distingue principalmente las tecnologías homo- y heterogéneas (Figura 10).

Tabla 11 Procesos de oxidación avanzada más utilizados. Adaptado de Forero et al., 2005

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización • Ozono/Peróxido de hidrogeno • Proceso Fenton • Oxidación electroquímica • Plasma no térmico • Ultrasonido • Oxidación en agua sub/Supercrítica 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotólisis del agua en ultravioleta de vacío (UVV) • Ultravioleta/Peróxido de hidrogeno • Ultravioleta/Ozono • Foto-Fenton y relacionados • Fotocatálisis Heterogénea: con semiconductores, con sensibilizadores orgánicos o complejos de metales de transición

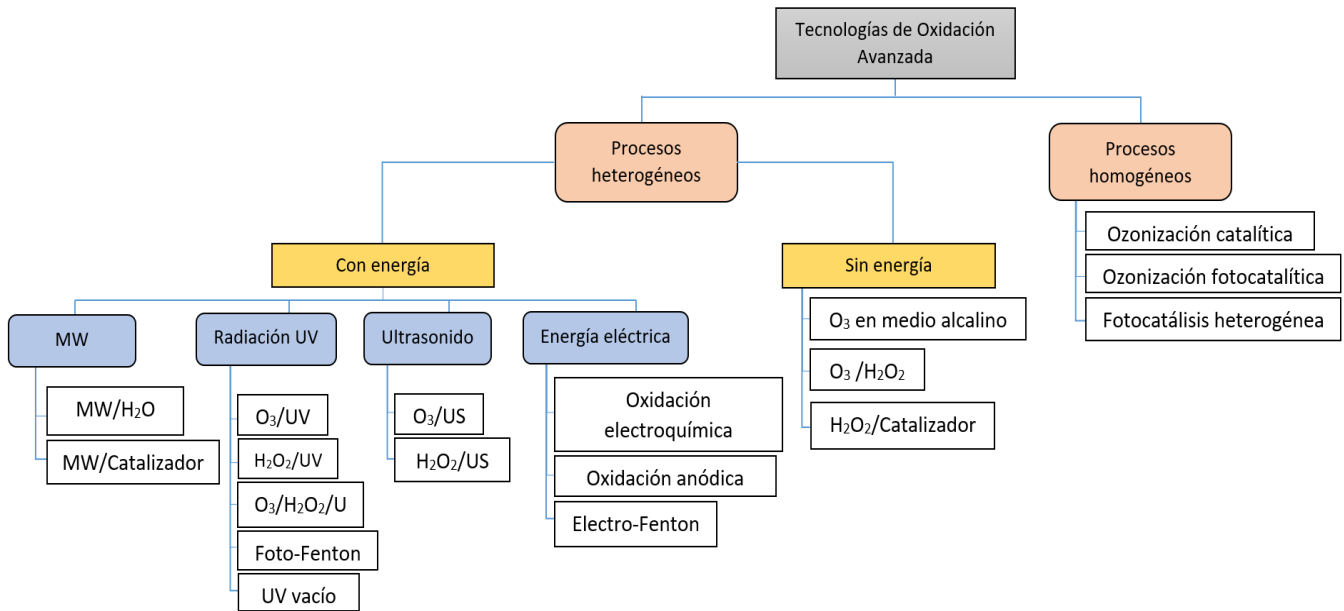


Figura 10 Clasificación de las tecnologías de oxidación avanzada (Poyatos, 2010)

Los POA logran en diferente medida la destrucción del color, la disminución de la demanda biológica de oxígeno (DBO), la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) y del carbono orgánico total (COT). También, permiten mineralizar los contaminantes orgánicos, al realizarse reacciones hasta convertirlos en CO₂ y H₂O y reducen o eliminan los problemas de sabor y olor en las aguas residuales (Duran et al., 2009). Estos procesos son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico aplicado a aguas residuales con contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de post-tratamiento para mejorar las características de las aguas antes de ser descargadas a los cuerpos de agua.

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

- Transformación y oxidación del contaminante hasta su mineralización.
- Generalmente no se generan subproductos que requieran tratamientos posteriores.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, se consume menos energía que en otros métodos de tratamiento.

- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.
- Son de gran utilidad para contaminantes refractarios que son resistentes a otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes en muy bajas concentraciones.

2.9 Electroquímica

La electroquímica es una rama de la química que se dedica al estudio de la interacción y correlación de los procesos químicos y eléctricos mediante reacciones de óxido reducción. En un sentido más amplio, la electroquímica es el estudio de las relaciones químicas que producen efectos eléctricos y de los fenómenos químicos causados por la acción de las corrientes o voltajes. El primer uso de la electricidad para tratar las aguas fue propuesto en Reino Unido en 1889 y a partir de ese momento, fueron surgiendo diversas técnicas electroquímicas como la electrodiálisis, la electrocoagulación, la electroflotación y la oxidación directa o indirecta (Zumdahl y Zumdahl, 2000).

Desde hace décadas, se investiga la aplicación de tecnologías electroquímicas para la descontaminación de aguas residuales. Hoy en día, existen técnicas electroquímicas capaces de competir con las técnicas convencionales de tratamiento en la descontaminación de determinados tipos de efluentes. En general, estas técnicas presentan una serie de ventajas respecto a las convencionales o no electroquímicas (Barrera, 2014; Mollah et al., 2004):

- En ciertas circunstancias, no es necesario el uso de reactivos químicos dado que el electrón es intercambiado evitando la generación de algún tipo de residuo.

- Los procesos electroquímicos se suelen llevar a cabo a temperatura ambiente, siendo así procesos que requieren menor inversión en comparación con sistemas como la incineración y oxidación supercrítica.
- El equipo para realizar el tratamiento es bastante sencillo en comparación con los usados en otros procesos de oxidación.
- Permite la facilidad de automatización del proceso.

El objetivo de estas técnicas es la oxidación o la reducción de los contaminantes presentes en las aguas, de modo que estas especies contaminantes se transformen en otras de menor peligrosidad ambiental (Barrera, 2014).

2.10 Electrooxidación

La oxidación anódica o electrooxidación, se encuentra dentro del grupo de los procesos de oxidación avanzada ya que es el método electroquímico más usual, donde los compuestos orgánicos son degradados por radicales hidroxilos producidos en ciertos electrodos convirtiendo la materia orgánica a CO₂, sin que sea necesario el consumo de reactivos químicos y evitando la generación de lodos (Panizza, 2007). Un reactor de electrooxidación consta de un ánodo (donde ocurren reacciones de oxidación) y un contra electrodo conocido como cátodo (donde ocurren reacciones de reducción), una solución electrolítica que debe ser capaz de conducir la electricidad y una fuente de poder.

El fundamento básico de los procesos de electrooxidación es la oxidación total (mineralización) o parcial (conversión de materia orgánica a compuestos más sencillos y menos contaminantes) de la materia orgánica utilizando la corriente eléctrica (Ramírez et al., 2013).

El material anódico es un factor importante para la optimización de los procesos de degradación de compuestos en las celdas electrolíticas. Con el propósito de obtener resultados óptimos en la eliminación de estos compuestos, varios materiales anódicos han sido investigados, incluyendo óxidos metálicos

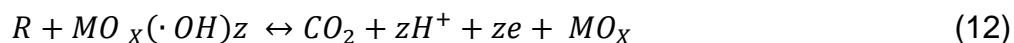
como IrO_2 (Polcaro et al., 2002; Comninellis, 1994), PbO_2 , SnO_2 (Comninellis y Pulgarin., 1993; Foti et al., 1997) y $\text{SnO}_2 - \text{SbO}_5$ (Comninellis y Battisti., 1996) y los resultados obtenidos demuestran la viabilidad de dicho proceso.

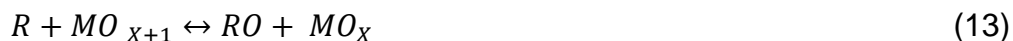
Dado que en el agua residual pueden existir muchas especies químicas, pueden ocurrir reacciones distintas de las de eliminación directa de los contaminantes. Si en el agua existen cloruros, estas especies químicas pueden ser oxidadas a cloro e hipoclorito, los cuales pueden actuar sobre otros contaminantes presentes en el agua oxidándolos y convirtiéndolos en otras especies químicas (Barrera, 2014).

2.10.1 Mecanismos de eliminación de compuestos orgánicos

La oxidación anódica se puede dividir en dos grupos (Jüttner et al., 2000): Oxidación anódica directa y oxidación indirecta usando oxidantes formados anódicamente (Cl_2 , hipoclorito, peróxido, ozono, reactivo Fenton, peroxidisulfato).

- a) Oxidación anódica directa: El contaminante es oxidado o mineralizado directamente en la superficie del electrodo mediante radicales hidroxilos generados a partir de la oxidación del agua. Las reacciones son de tipo superficial y, en consecuencia, adquieren gran importancia los fenómenos de transporte de contaminantes hacia el electrodo. La electro-oxidación de los contaminantes también puede ocurrir directamente en los ánodos por generación de “oxígeno activo”, adsorbido físicamente (radicales libres $\cdot\text{OH}$), u “oxígeno activo”, quimisorbido (oxígeno en óxidos metálicos, MO_{x+1}). El oxígeno activo adsorbido físicamente causa la combustión completa de los compuestos orgánicos (R), y el oxígeno activo quimisorbido (MO_{x+1}) participa en la formación de productos de oxidación selectivos (Barrera, 2014). Las reacciones químicas se presentan mediante las siguientes ecuaciones:





El radical hidroxilo es más efectivo para la oxidación de contaminantes que el oxígeno en MO_{x+1} , por que la evolución de oxígeno se puede efectuar en el ánodo y se requieren altos sobre-potenciales para la evolución de oxígeno. La electrooxidación es posible a bajos potenciales, antes de la evolución del oxígeno con una velocidad de reacción lenta, ya que depende de la actividad catalítica del ánodo. Se han observado altas velocidades electroquímicas usando metales como el Pt y Pd, y ánodos de metal como el IrO_2 , Ti/RuO_2 y Ti/IrO_2 (Foti et al., 1997)

- b) Oxidación indirecta: Los compuestos no interactúan directamente con la superficie del electrodo, en el ánodo se generan especies oxidantes como peróxido de hidrógeno, ozono o cloro, proveniente de la oxidación de los cloruros presentes en el agua, que son liberados al agua y estos son los que oxidan la materia orgánica presente en el agua (Haidar et al., 2013). El hipoclorito generado anódicamente puede eliminar contaminantes en presencia de una alta concentración de cloruros, típicamente $> 3 \text{ g L}^{-1}$ (Abuzaid, 1999; Szpyrkowicz, 1994; Naumczyk, 1996a; Naumczyk 1996b; Vlyssides, 1997a; Vlyssides, 1997b; Lin, 1997). Sin embargo, la posible formación de compuestos clorados, tanto intermediarios como productos finales dificulta una amplia aplicación de esta técnica. Para incrementar la eficiencia del proceso en caso de tener bajas concentraciones de cloruro, se puede adicionar sales.

La Figura 11 explica de manera más clara el mecanismo de oxidación electroquímica mediante electrodos de óxidos metálicos, surgiendo la clasificación del tipo de material anódico como “activos” y “no activos”. Los electrodos activos (b,

c, d) promueven la adsorción de reactivos y/o productos en la superficie del electrodo, mientras que los electrodos no activos (a, e, f) son reactivos y los productos no interactúan fuertemente con la superficie del electrodo:

- a) Ruptura de la molécula del agua para producir radical hidroxilo.
- b) Formación del óxido metálico superior.
- c) Oxidación parcial (selectiva) de los compuestos orgánicos (R), vía la formación del óxido metálico superior.
- d) Evolución de oxígeno a través de la descomposición química del óxido.
- e) Oxidación de los compuestos orgánicos a través de los radicales hidroxilos.
- f) Evolución de oxígeno por la oxidación electroquímica de los radicales hidroxilos.

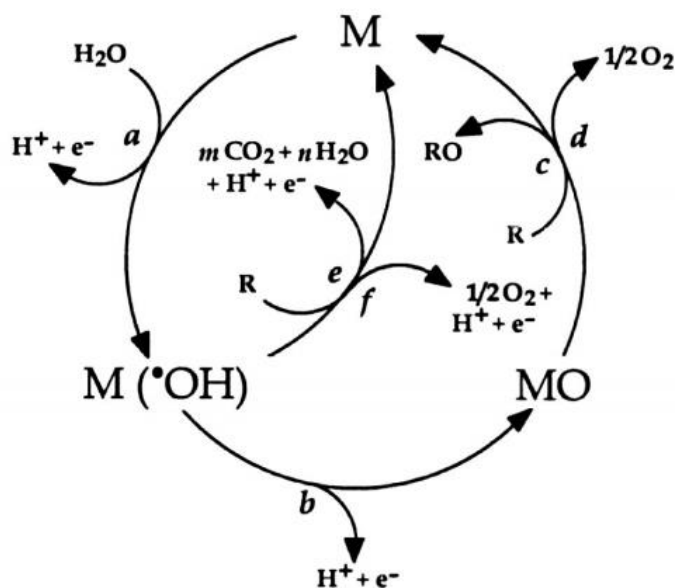
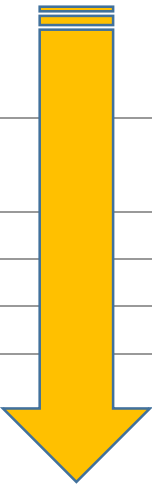



Figura 11 Esquema de los procesos de oxidación de compuestos orgánicos (Comninellis, 1994)

Como una regla general, los ánodos con bajo sobre-potencial para la evolución de oxígeno, tienen un comportamiento activo y solo permiten la oxidación parcial de los compuestos orgánicos (Comninellis, 2010). Los ánodos con alto sobre-potencial para la evolución de oxígeno, como los ánodos Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂, Ti/IrO₂, Pb/PbO₂, presentan un comportamiento no activo y son capaces

de oxidar contaminantes orgánicos a CO₂ siendo ideales para el tratamiento de aguas residuales. La Tabla 12 muestra que el potencial de oxidación del ánodo está directamente relacionado con el sobre-potencial de la evolución del oxígeno y con la entalpía de adsorción de los ·OH en la superficie del ánodo, cuanto más alta es la sobretensión del oxígeno, mayor es el poder de oxidación.

Tabla 12 Poder de oxidación de los ánodos de diferentes materiales en medio ácido (Comninellis, 2010)

Electrodo	Potencial de oxidación (V)	Sobre-potencial de la evolución del O ₂	Entalpía de absorción de M-OH	Poder de oxidación del ánodo
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1.4-1.7	0.18	Adsorción química de los radicales (·OH)	
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1.5-1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7-1.9	0.3		
Ti/PbO ₂	1.8-2.0	0.5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9-2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2-2.6	1.3	Adsorción Física de los radicales (·OH)	

2.10.2 Ventajas y desventajas de la electrooxidación

La electrooxidación presenta ciertas ventajas y desventajas frente a los procesos convencionales. En la Tabla 13 se pueden encontrar las ventajas del electro oxidación en comparación con los métodos biológicos.

Tabla 13 Comparación de los métodos biológicos y la electro oxidación (Bayramoglu et al., 2004; Kobya et al., 2007; Rajeshwar e Ibañez., 1997; Goodridge y Scott., 1995)

Detalle	Método biológico	Electrooxidación
Químicos	Los puede utilizar en la etapa de desinfección	Utiliza agentes oxidantes (opcional)
Superficie	Se requiere una gran superficie	Requiere poca superficie, entre un 50 y 60 % de un sistema biológico
Tiempo de residencia	Tiempo mínimo de 24 horas en el tanque de aireación	De 15 a 45 minutos de recirculación
Obras civiles	Requiere grandes obras civiles	Son unidades que no requieren obras civiles
Costos de operación	De 5 a 10 % menor que el sistema de electro oxidación	Entre 0.2 y 0.5 kwh/m ³ (depende de la calidad del agua)
Costos de inversión	Requieren una gran inversión en equipos y obras civiles	Representa el 50 % de inversión del biológico

Otras ventajas de la electrooxidación descritas por Rajeshwar et al., (1994) son:

- Versatilidad: El proceso puede tratar una amplia variedad de contaminantes.
- Robustez: En caso de algún problema de operación, la reacción puede ser finalizada rápidamente cortando el suministro de energía y se puede restablecer rápidamente.
- Los procesos electroquímicos requieren bajas temperaturas y presiones, en comparación con procesos no electroquímicos como la incineración y la oxidación supercrítica.

El principal inconveniente de este proceso, como se pudo apreciar en la Tabla 13, son los costos de operación al consumir energía. Si las descargas residuales no son lo suficientemente conductoras, será necesario agregar un electrolito (usualmente NaCl). Adicionalmente a este inconveniente, puede ocurrir un ensuciamiento en los electrodos, disminuyendo la eficiencia del proceso.

2.10.3 Variables del proceso de electrooxidación

Los principales factores que determinan el desempeño del proceso se encuentran dados por la interacción de varios parámetros (Pletcher y Walsh, 1982):

- 1) Régimen de transporte de masa: Un alto coeficiente de transporte de masa que conduce a una mayor uniformidad de la concentración de los contaminantes cerca de la superficie del electrodo y, en general, una mayor eficiencia.
- 2) Medio de electrolisis: La elección del electrolito y su concentración, pH, temperatura, etc.
- 3) Diseño del reactor: Las dimensiones de la celda, presencia o ausencia de un separador, el diseño del electrodo, etc.
- 4) Material del electrodo: El material ideal de los electrodos debe ser estable al medio de a electrolisis, presentar una alta actividad de oxidación de los compuestos orgánicos, ser económico y una baja actividad en reacciones secundarias.
- 5) Intensidad de corriente: Cantidad de energía que se utiliza en el proceso, control de las reacciones que puedan ocurrir, así como su velocidad de reacción y determinar la eficiencia del proceso.
- 6) Distribución: Determina la distribución espacial del consumo de reactivos procurando ser lo más homogéneo posible.

2.10.4 Tipos de ánodo

De acuerdo con Comninellis (1994), los tipos de ánodos se encuentran divididos por simplicidad en dos clases:

- Ánodos activos, los cuales tienen un menor sobre-voltaje de producción de oxígeno y por consecuencia, son buenos electrocatalizadores para la reacción de evolución del oxígeno:
 - Carbono y grafito (1.7 V)
 - Platino (Pt) (1.6 V)
 - Oxido de Iridio (IrO_2) (1.52 V)
 - Oxido de Rutenio (RuO_2) (1.47 V)

- Ánodos no activos, los cuales tienen un alto valor de sobre-voltaje de producción de oxígeno y por consecuencia, son pobres electrocatalizadores para la reacción de evolución del oxígeno:
 - SnO_2 (1.9 V)
 - PbO_2 (1.9 V)
 - Ánodos Dimensionalmente Estables (ADE)
 - Diamante Dopado con Boro (DDB) (2.3 V)

Los materiales de los electrodos son generalmente óxidos metálicos, los cuales son baratos y fáciles de fabricar, sin embargo, el diseño y fabricación con ciertas composiciones químicas y características no son sencillos. Varias mezclas de óxidos metálicos se han usado como materiales de electrodos de los cuales, según la naturaleza del electrodo, los materiales más comúnmente empleados son hierro, platino, titanio con recubrimientos de RuO_2 , SnO_2 , IrO_2 o platinados, grafito, acero inoxidable y recientemente electrodos de diamante dopados con boro (DDB) (Chamarro, 2001).

2.10.4.1 Material de los electrodos

Carbón y grafito: Los electrodos de este material son muy baratos y con una alta área superficial por lo que son comúnmente utilizados en la remoción de compuestos orgánicos en reactores electroquímicos con electrodos tridimensionales (Comninellis, 2010). Este material es mayormente utilizado como cátodo (Mijaylova et al., 2014). Sin embargo, su actividad de electro-oxidación va acompañada de corrosión en la superficie del electrodo, especialmente a altas densidades de corriente. Varios autores reportan la remoción de contaminantes orgánicos como el formaldehído (Do y Chen, 1993), anilina (Brillas et al., 1996), fenoles (Alvares et al., 1999), pesticidas (Guivarch et al., 2013, herbicidas (Boye et al., 2002), y efluentes industriales que contienen naftaleno y ácidos sulfúricos (Panizza y Cerisola, 2001). El carbón y el grafito presentan buena reducción del oxígeno, alto sobre-potencial para la producción de hidrógeno y baja actividad catalítica en la descomposición de H_2O_2 (Do y Che, 1994; Wu et al., 2012; Daghrir et al., 2013).

Pt: Este electrodo es uno de los ánodos más utilizados debido a su gran resistencia a la corrosión química, incluso en medios altamente agresivos (Comninellis, 2010). Tiene gran desempeño cuando se encuentra soportado en Ti (Jara et al., 2007).

SnO₂: Se ha reportado que la oxidación anódica en una amplia gama de compuestos orgánicos en SnO₂ fue poco selectiva, esto significa que el electrodo puede ser aplicado a una amplia variedad de aguas residuales y obtener una eficiencia cinco veces mayor que con ánodos de Pt (Kotz et al., 1991; Stucki et al., 1991). Al impurificarse este material, que es no activo, se incrementa la conductividad, la actividad electrocatalítica, la capacidad de adherirse fuertemente al material base y la estabilidad en un amplio rango de pH. La actividad electrocatalítica de los electrodos de SnO₂ se puede incrementar dopándolo con elementos como (B, Bi, Ce, F, Fe, Gd, Ir, La, Ni, Pt, Ru y Sb) (Mijaylova et al., 2014).

El elemento añadido y su cantidad tiene un rol importante en la estructura cristalina, morfología y capacidad de generar radicales $\cdot\text{OH}$ y por lo tanto en la oxidación de los compuestos orgánicos (Anantha et al., 2014). Sin embargo, a pesar de la alta capacidad de eliminación de contaminantes orgánicos, los SnO_2 tienen una vida útil muy corta que limita sus aplicaciones prácticas (Lipp y Pletcher, 1997).

IrO_2 (óxido de iridio): Un ánodo de bajo poder de oxidación es caracterizado por la interacción del electrodo con el radical hidroxilo resultante de la actividad electroquímica de la evolución del oxígeno y una baja reactividad química para la oxidación orgánica. Un electrodo típico con bajo poder de oxidación es el IrO_2 (Foti et al., 1999). Este electrodo es uno de los ánodos más baratos en el mercado (Anantha et al., 2014). Se ha demostrado que la interacción entre IrO_2 y el radical $\cdot\text{OH}$ es tan fuerte que se logra formar el compuesto IrO_3 . Este óxido actúa como mediador en la oxidación orgánica y la evolución del oxígeno.

Ánodos Dimensionalmente Estables (ADE): Están constituidos por un soporte de metal inerte recubierto por óxidos de metal como el RuO_2 e IrO_2 y fueron descubiertos por Beer en 1996. Consisten en una base metálica de titanio cubierta por una fina capa conductora de óxido metálico u óxidos metálicos mixtos. Además, el óxido metálico 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 SnO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 y PbO_2 . Se caracterizan por tener un recubrimiento activo delgado depositado sobre un metal base. En función de la relación costo/desempeño, el Ti es la mejor alternativa como metal base y es usado en casi todos los electrodos ADE convencionales (Trasatti, 2000). Recientemente los ADE están siendo estudiados para aplicaciones en la oxidación de compuestos orgánicos (Bock y MacDougall, 2000; Lanza y Bertazzoli, 2002; Malpass et al., 2006). Muchos estudios de oxidación de compuestos orgánicos con electrodos de Ti/IrO_2 y Ti/SnO_2 han sido realizados por Comninellis y sus colaboradores (Pulgarin et al., 1994; Foti et al., 1999; Simond et al., 1997).

Ti/SnO₂: El óxido de estaño es uno de los óxidos de metales nobles con mejor desempeño en la degradación de compuestos orgánicos en comparación con electrodos de IrO₂ o RuO₂; esto se debe a su naturaleza altamente cristalina (Tran et al., 2009). Resultados obtenidos por Li et al (2005) indican que Ti/SnO₂ tiene mejores resultados en la oxidación de fenoles y COT en comparación con ánodos de Pt seguidos de Ti/RuO₂. Comparando el desempeño de Ti/PbO₂ y Ti/SnO₂ en la oxidación de 2-clorofenol, se muestra que ambos electrodos tienen rendimientos similares, pero Ti/SnO₂ es el ánodo preferido debido a su gran habilidad de oxidar componentes tóxicos (Polcaro et al., 1999).

Ti/IrO₂: Algunos autores han informado que con electrodos con RuO₂ o IrO₂ algunos compuestos oxidados pueden ser utilizados para la disposición orgánica mediante electrolisis indirecta generando cloro activo por la oxidación de iones cloruro en una solución. Este cloro es usualmente utilizado eficientemente en el tratamiento de aguas residuales, efluentes textiles (Lin y Chen 1997; Vlyssides et al., 2000; Yang et al, 2000; Iniesta et al., 2002), aguas residuales provenientes de aceite de oliva (Israilides et al., 1997; Panizza y Cerisola, 2006c), efluentes industriales que contienen ácidos aromáticos sulfonados (Panizza et al., 2000) y aguas de curtiduría (Vlyssides y Israilides, 1997; Szpyrkowicz et al., 2001; Panizza y Cerisola, 2004a). Electrodos recubiertos por IrO₂ oxidan los compuestos orgánicos presentes a la vez que ocurre una reacción secundaria de producción de oxígeno. Este material se ha probado en la oxidación de compuestos orgánicos como ácido fórmico (Fierro et al., 2010).

DDB (Diamante Dopado con Boro): Ánodo de alto poder que posee buenas características para la electrooxidación de compuestos orgánicos, como el tener una superficie inerte con bajas propiedades de adsorción, estabilidad a la corrosión incluso en medios fuertemente ácidos y un alto sobre-potencial en la evolución del oxígeno (Comninellis, 2010). Este material se caracteriza por su alta reactividad en la oxidación de compuestos orgánicos dando como resultado la mineralización de

estos con una alta eficiencia de corriente y con un bajo consumo de energía eléctrica. Durante la electrolisis, un ánodo DDB produce una gran cantidad de hidroxilo que es débilmente absorbido en su superficie, produciendo una alta reactividad para la oxidación orgánica, brindando la posibilidad de la aplicación en el tratamiento de aguas (Comninellis et al., 2005; Panizza y Cerisola, 2005). Se ha demostrado que la oxidación es controlada mediante la difusión de los contaminantes hacia la superficie del electrodo en donde son producidos los radicales hidroxilos, y la eficiencia se ve favorecida por un alto coeficiente de transferencia de masa, altas concentraciones orgánicas y baja densidad de corriente. De llevarse a cabo la electrolisis en condiciones óptimas sin limitación en su difusión, la eficiencia de la corriente se acerca a ser del 100 por ciento. Algunos investigadores han comparado el comportamiento de la oxidación de contaminantes empleando los electrodos DDB y otros electrodos como SnO₂, PbO₂, IrO₂. Esta comparación indicó una alta eficiencia de Ti/DDB en la oxidación de ácido acético, ácido maleico, fenoles y colorantes que la obtenida con electrodos típicos como Ti/Sb₂O₅-SnO₂ (Chen et al., 2003). Sin embargo, si la capa de diamante sobre el sustrato de titanio no es lo suficientemente estable, puede ocasionar a largo plazo grietas y desprendimiento de la película de diamante durante el proceso.

2.10.5 Electrooxidación de aguas contaminadas

Los procesos de electrooxidación ofrecen una alternativa para el tratamiento o reúso de aguas residuales municipales e industriales. En la Tabla 14 se presentan algunos estudios de oxidación electroquímica comparando el funcionamiento de diferentes ánodos en la degradación de distintos compuestos bajo diferentes condiciones de operación. En casi todos los estudios se observan remociones de entre 50 y 100 % de los compuestos aplicando densidades de corriente que varían entre 1.2 mA hasta los 900 A.

Tabla 14 Comparativa de resultados obtenidos por varios autores utilizando el proceso de electrooxidación

Ánodo	Contaminante	Densidad de corriente	Eficiencia de remoción	Referencia
DDB	Isopropanol	30 mA/cm ²	90%	Gandini <i>et al.</i> , 1999
Ti/IrO ₂	Fenol	<50 mA/cm ²	71%	Comninellis, 1992
Ti/PbO ₂ y Ti/SnO ₂	Fenol	50 mA/cm ²	71 y 90 %	Comninellis, 1992
DDB	Herbicidas	100 - 450 mA	40% (1 h), 70-90% (3 h)	Brillas <i>et al.</i> , 2004
Grafito Granular	Fenol	0.03-0.032 A/cm ²	50-70%	Chen, 2004
PbO ₂	Anilina	2 A	>90% (1h)	Chen, 2004
Ti/PbO ₂	Glucosa	100-900 A/cm ²	100%	Chen, 2004
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	Glucosa	90-100 A/cm ²	30%	Chen, 2004
Ti/IrO ₂	Amonio	42.75 mA/cm ²	100 % (100 min)	Li Miao <i>et al.</i> , 2011
Pt y Ti/Pt	Amonio	8.5 A/m ²	95%	Marincic <i>et al.</i> , 1978
Ti/IrO ₂ /SnO ₂	Fenol 4-clorofenol, anilina	0.03-0.07 A/cm ²	100%	Agladze <i>et al.</i> , 2007
Ti/PbO ₂	Amoniaco	20 mA/cm ²	88.3 % (60 min)	Yao <i>et al.</i> , 2019
DDB	Diclofenaco	1.2 mA/cm ²	72% mineralización (4 hrs)	Zhao <i>et al.</i> , 2009
Ti/Pt, Ti, Ru, Sn, SbO ₂ , Carbón	Amonio	2-6 A/dm ²	50%	Szpyrkowicz <i>et al.</i> , 1995
Grafito	Fenol	2 A	50% (35 min)	Awad y Abuzaid, 2000
SnO ₂ /PdO/RuO ₂ /TiO ₂	Formaldehído	75 mA/cm ²	90%	Do y Yeh, 1995
Ta/PbO ₂	Fenol; 1,4 benzoquinona	100 mA/cm ²	70%	Tahar y Savall, 1998
DDB	Diuron, Fenol; 3,4-dicloroanilina, Triazina	150 A/m ²	100%	Polcaro <i>et al.</i> , 2005
Ti/RuO ₂ /IrO ₂	Agua residual industrial del teñido	2 A/dm ²	99% (7 h)	Raghu <i>et al.</i> , 2009
DDB, Ti/SnO ₂ , Ti/IrO ₂	Paracetamol	100-800 mA	100% (400 min)	Waterston <i>et al.</i> , 2006
Ti/IrO ₂ , Ti/SnO ₂	Hidrocarburos polinucleares aromáticos	15 mA/cm ²	84% (90 min)	Tran <i>et al.</i> , 2009
Ti/TiO ₂ - RuO ₂ , PbO ₂ o SnO ₂	Marrón ácido 14	3 A/dm ²	70% (150 min)	Mohan <i>et al.</i> , 2007
Ti/Pt, Ti, Ru, Sn, SbO ₂ , Carbon	Agua residual con naftaleno y antraquinona sulfónico	50 mA/cm ²	100%	Panizza <i>et al.</i> , 2000
Ti/IrO ₂ , RuO ₂	Lixiviados de vertedero	32 A/cm ²	90% DQO (240 min)	Turro <i>et al.</i> , 2011
Ti/RuO ₂ -Pt	Amoniaco	30 ma/cm2	100 % (120 min)	Wan <i>et al.</i> , 2012
Ti/RuO ₂	Amoniaco	10 mA/cm ²	90.7 % (60 min)	Li <i>et al.</i> , 2010
Ti/IrO ₂ -Pt	Amonio	30 mA/cm ²	100 % (120 min)	Wang <i>et al.</i> , 2018

Varias investigaciones han aportado valiosa información con respecto a la remoción del nitrógeno amoniacal en aguas residuales, sin embargo, el avance en la fabricación de materiales anódicos permite realizar nuevas aportaciones de investigación. La Tabla 15 recopila algunas de las investigaciones realizadas sobre la remoción de nitrógeno amoniacal en los últimos años.

Li Miao et al (2011) estudiaron la remoción de nitrógeno amoniacal empleando el ánodo de Ti/IrO₂. En esta investigación se encontró que con una dosis de 0.31 g L⁻¹ de NaCl, una densidad de corriente de 42.75 mA/cm² y 100.64 minutos de operación se remueve el 100 % del nitrógeno amoniacal (100 mg L⁻¹ a 0.0 mg L⁻¹). Wang et al (2018) investigaron la remoción de nitrógeno amoniacal en el cual, empleando el ánodo de Ti/IrO₂-Pt y aplicando una densidad de corriente de 30 mA/cm², 1.0 g L⁻¹ de NaCl en un tiempo de 120 minutos, se obtuvo la completa remoción del nitrógeno amoniacal (100 mg L⁻¹ a 0.0 mg L⁻¹).

Tabla 15 Remoción de nitrógeno amoniacal mediante electrooxidación

Ánodo	Cátodo	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Dosis de NaCl (g/L)	Tiempo (min)	Separación entre electrodos (mm)	Nitrógeno amoniacal (mg/L)	Eficiencia de remoción	Referencia
RuO ₂ -IrO ₂ -TiO ₂ /Ti	Ti	10	-	60	20	40	100 %	Chen et al., 2007
Ti/RuO ₂ -Pt	Ti	20	0.5	60	10	7	88.3 %	Hu et al., 2009
IrO ₂ - RuO ₂ -Pt	Ti	80		90	-	-	100 %	Kim et al., 2006
Ti/RuO ₂	Ti	10	0.3	60	50	49.7	90.7 %	Li Miao et al., 2010
Ti/RuO ₂	Ti	15	0.5	60	50	49.83	94.7 %	Li Miao et al., 2010
Ti/IrO ₂	Cu-Zn	42.75	0.31	100	8	100	100 %	Li Miao et al., 2011
Ti/IrO ₂ - Ti/RuO ₂	Acero inox	15.4	-	120	10	32	95 %	Liu et al., 2009
Ti/IrO ₂	Cobre	60	-	30	-	-	88 %	Reyter et al., 2010
Ti/RuO ₂ -Pt	Cu/Zn	30	1	120	8	100	100 %	Wang et al., 2012
Ti/IrO ₂ -Pt	Cu/Zn	30	1	120	8	100	100 %	Wang et al., 2018
Ti/PbO ₂	Ti	20	1	60	20	161	88.3 %	Yao et al., 2019

La electrooxidación del nitrógeno amoniacal en aguas residuales ha ido avanzando con el paso de los últimos años. Ánodos como Ti/RuO₂, Ti/IrO₂ han sido numerosos estudiados en la remoción de nitrógeno amoniacal, sin embargo, materiales como el Ti/SnO₂ no ha sido tan ampliamente investigado.

2.11 Reactores electroquímicos

Un reactor electroquímico permite realizar la transformación de reactivos o compuestos con un cambio de la energía del sistema. Estos reactores son capaces de soportar reacciones electroquímicas de aplicaciones prácticas en las cuales al suministrar una corriente eléctrica se obtienen productos de reacción en los electrodos. Cuando los productos de las reacciones son generados en la celda, el proceso se denomina “in-cell”; mientras que cuando el producto se forma fuera de ella, el proceso es conocido como “ex-cell” (Barrera, 2014).

Se han desarrollado diferentes modelos de reactores ajustándose a las necesidades de cada estudio de los métodos electroquímicos, modos de operación, tipos de electrodos, condiciones de flujo dentro del reactor y condiciones de operación. La forma de reactores más utilizada es la rectangular en la cual se encuentran los electrodos en forma de placas colocados en forma paralela con un espacio constante entre ellos.

2.11.1 Reactores por lotes

Los reactores operados por lotes, conocidos también como tipo “Batch”, funcionan de la siguiente manera: el reactor se llena con el agua a tratar, se llevan a cabo las reacciones hasta productos intermedios o finales y finalmente es vaciado el reactor (Figura 12). Las concentraciones de los productos y reactantes van cambiando con respecto al tiempo de residencia el cual a la vez depende de la velocidad de reacción. Estos reactores son utilizados frecuentemente en procesos de recuperación de metales, en oxidación de compuestos orgánicos, así como en procesos de electrosíntesis orgánica e inorgánica (Pérez, 2014; Bard, 2007). Estos reactores, pueden presentar un perfil de temperatura respecto al tiempo, pero puede no presentarse cuando el reactor cuenta con un sistema de recirculación consiguiendo una temperatura prácticamente constante en todo el proceso.

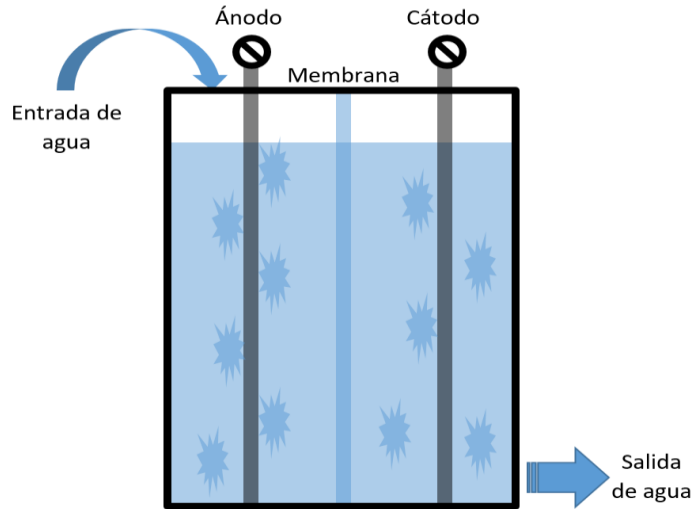


Figura 12 Diagrama de un reactor electroquímico por lotes

2.11.2 Reactores continuos tipo tanque agitado

En estos reactores el flujo de alimentación y de descarga tienen el mismo valor. Son utilizados en operaciones de remoción de compuestos orgánicos, tratamiento de efluentes de aguas residuales y en la electrosíntesis orgánica (Bard, 2007; Coeuret, 1992).

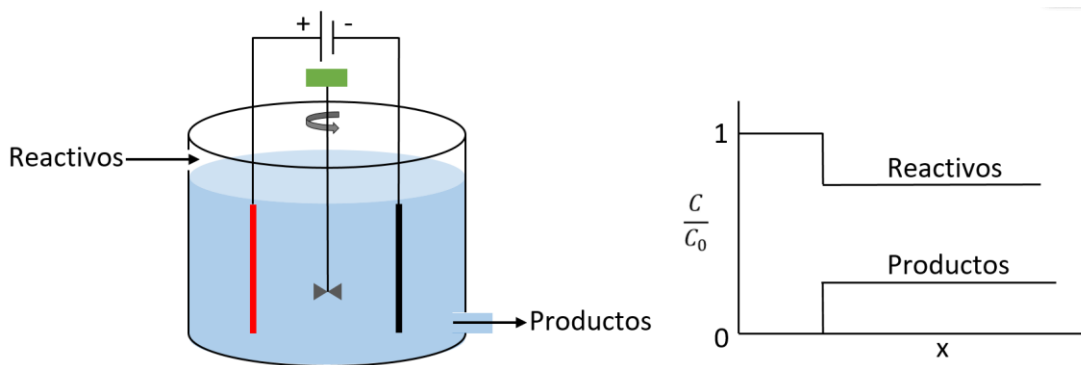


Figura 13 Reactor de flujo continuo tipo tanque agitado y su perfil de concentración (Barrera, 2014)

2.11.3 Reactores tipo pistón

Estos reactores operan de manera continua y en estado estacionario. En algunas ocasiones para mantener constantes las condiciones de operación, estos reactores operan con una recirculación para obtener la conversión deseada. La concentración de los reactivos como del producto, se encuentran en función de la longitud del reactor y el tiempo de residencia en el reactor es igual para todas las especies presentes (Pletcher, 1993).

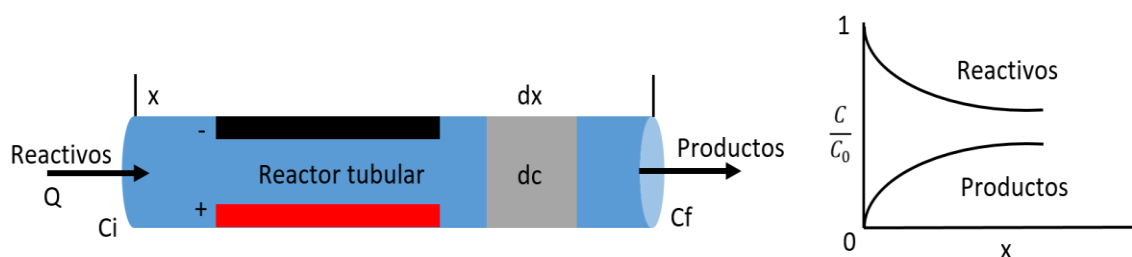


Figura 14 Reactor de flujo pistón y su perfil de concentración (Barrera, 2014)

2.11.4 Reactores con electrodo giratorio

Estos reactores son considerados también de celdas especiales, en los cuales aumenta de manera muy significativa la transferencia de masa sin afectar el tiempo de residencia del electrolito (Scott, 1995) y la composición de descarga es la misma que en el reactor. Son utilizados en la producción de compuestos inorgánicos, tratamiento de efluentes y en menor cantidad en la electrosíntesis orgánica (Coeuret, 1992; Bard, 2007; Barrera, 2014).

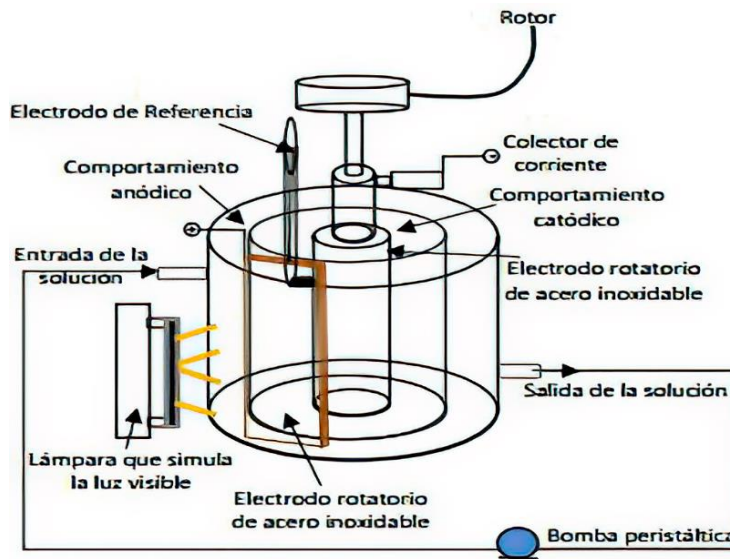


Figura 15 Reactor con electrodos cilíndricos rotatorios con recirculación para la disminución de DQO (Cando, 2017)

2.12 Aplicación de los procesos electroquímicos

Las tecnologías electroquímicas tienen como finalidad la regeneración de las aguas residuales tratadas. Estas tecnologías tienen varias aplicaciones que combinadas podrían mejorar los procesos regenerativos del agua.

La aplicación más prometedora de estas tecnologías es probablemente la desinfección electroquímica. La desinfección electroquímica permite eliminar una amplia diversidad de microorganismos entre los que destacan virus y bacterias (Camacho et al., 2009). Este proceso consiste en la formación de especies oxidantes que tienen la capacidad de atacar y oxidar los microorganismos presentes en el agua a tratar. En ocasiones, una práctica no adecuada puede dar origen a subproductos no deseados los cuales hay que evitar.

Otra aplicación usualmente utilizada es la eliminación de materia orgánica y nitrógeno cuya especie más predominante en efluentes de aguas tratadas es el nitrato. Mediante el proceso electroquímico en reactores de celda única, el NO_3^- se puede reducir a N_2 ya que el amoníaco reacciona con el hipoclorito generado por la oxidación de cloruros contenidos en las aguas depuradas dando como formación

final, nitrógeno gaseoso y cloruros residuales (Barrera, 2014). Por lo tanto, estas tecnologías electrolíticas son aplicables tanto para desinfección, como en oxidación de contaminantes orgánicos y eliminación de nitrógeno (Figura 16).

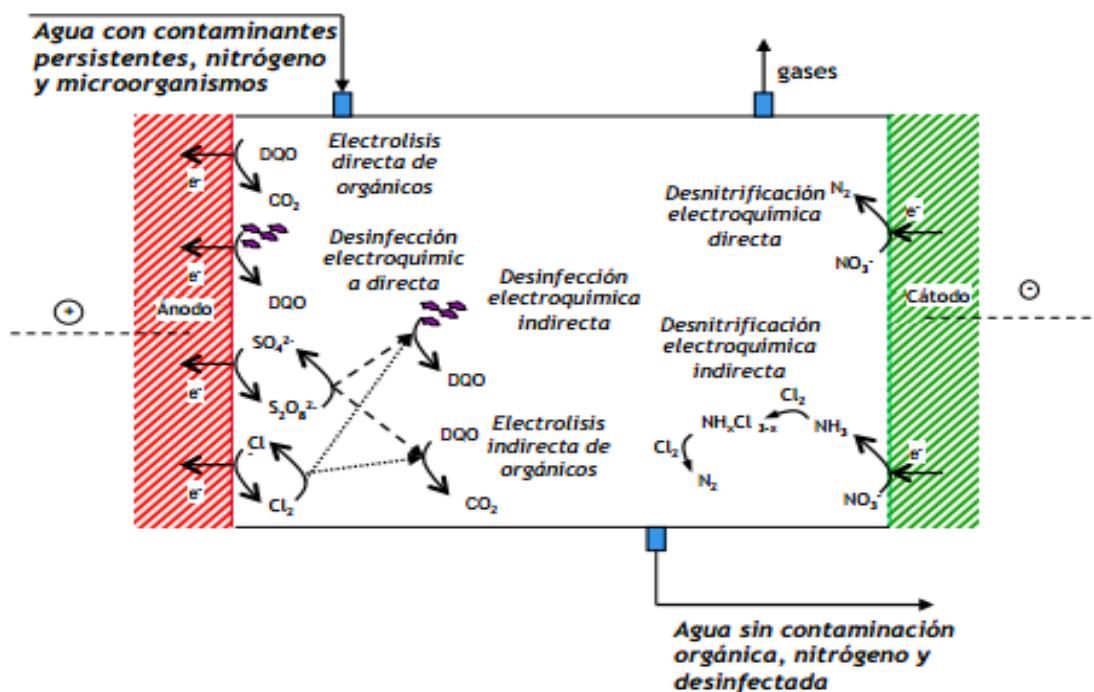


Figura 16 Esquema de los procesos de interés desde el punto de vista de la regeneración de un agua tratada en un tratamiento electrolítico (Barrera, 2014)

2.13 Reacciones químicas implicadas en la electrooxidación del nitrógeno amoniacal

El amoníaco (NH_3) y el ion amonio (NH_4^+) pueden degradarse para formar N_2 , sin embargo, ambos lo hacen de formas distintas: cuando la forma predominante en el agua es el amoníaco, predomina la oxidación directa, mientras que, si la mayor parte está en forma iónica, predomina la electrooxidación indirecta (Kapalka et al., 2010).

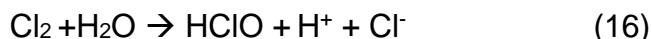
La degradación del nitrógeno amoniacal utilizando electrodos de Ti/IrO_2 es independiente del pH en la solución (Li y Liu., 2009). Las reacciones por las que

pasa el NH_4^+ en presencia de cloruros en el agua para convertirse en nitrógeno gas se describen a continuación:

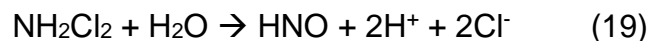
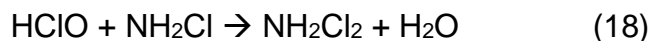
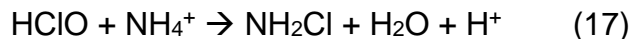
1. Los cloruros presentes en el agua se oxidan en el ánodo en presencia de una corriente eléctrica dando como resultado la formación de cloro gas (Cl_2).



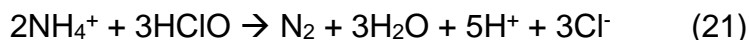
2. El cloro gas reacciona con el agua formando ácido hipocloroso (HClO) e ion hipoclorito (ClO^-). Cuando el medio se encuentra en un pH neutro las actividades del HClO y ClO^- son iguales. El HClO ($\text{pH} < 7.5$) y el ClO^- ($\text{pH} > 7.5$) son las especies responsables de la oxidación del amonio.



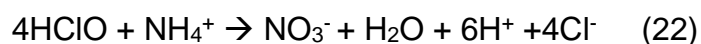
3. El HClO formado reacciona con el amonio produciendo la formación de monocloraminas (NH_2Cl), dicloraminas (NH_2Cl_2) y ácido hiponitroso (HNO) respectivamente.



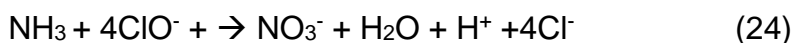
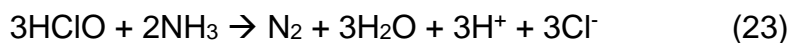
4. Las dicloraminas reaccionan con el ácido hiponitroso formando nitrógeno gas, ácido hipocloroso y cloruros.



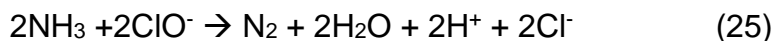
A pesar de haberse oxidado el NH_4^+ a N_2 , se forman de nuevo los cloruros empleados en la oxidación los cuales pueden oxidarse nuevamente a cloro gas y empezar de nuevo el proceso para seguir eliminando más nitrógeno. Otra posible reacción es la oxidación del NH_4^+ a nitratos (NO_3^-).



El NH_3 se puede oxidar por vía indirecta a nitrógeno gas (Li y Liu, 2009) y a nitrato (Pérez et al., 2012) como se puede observar en las siguientes reacciones respectivamente:



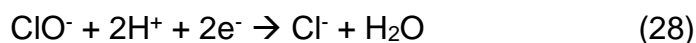
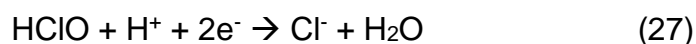
En la siguiente reacción puede comprobarse de que manera reacciona el amoníaco con el ion hipoclorito a pH alcalino para seguir obteniendo N_2 como producto final (Kim et al., 2006).



Los NO_3^- formados en las ecuaciones (22) y (24) se pueden reducir en el cátodo de nuevo a NH_3 o NH_4^+ si la celda no se encuentra dividida por una membrana o diafragma. Los NO_3^- generados por la oxidación del NH_3 pueden ser devueltos a su estado original y así poder ser oxidado de nuevo a N_2 y no a NO_3^- mejorando el proceso (Vanlangendonck et al., 2015).



Si el reactor se encuentra dividido por una membrana, no se produce la reducción del ácido hipocloroso y del hipoclorito a iones cloruro disminuyendo de esta forma la concentración de cloruros necesarios para la eliminación del nitrógeno amoniacal (Cid, 2014).



2.14 Importancia de los cloruros

Los cloruros son la especie que más influye en la electrooxidación indirecta del amonio mucho más que el radical hidroxilo (Li y Liu., 2009). Cuanto mayor sea la concentración de este ion, mayor será la velocidad de degradación de N-NH_4^+ debido a la mayor formación de cloro molecular propiciando una mayor formación de HClO y ClO^- .

A concentraciones cercanas a 300 mg L^{-1} de Cl^- , la velocidad de eliminación de amonio es lineal con respecto al aumento de la concentración de Cl^- a pH y densidades de corriente constantes en electrodos de Ti/IrO_2 (Liu et al., 2009).

Cabeza et al (2007) reportaron que a altas concentraciones de cloruros (10 g L^{-1}) el efecto de la eliminación del amonio desciende ocasionando un descenso en el rendimiento. Con una mayor concentración de cloruros ocurre una menor transformación del amonio a nitratos, es decir, el porcentaje de amonio transformado a N_2 y no en NO_3^- es mayor.

De la misma forma, en presencia de cloruro la oxidación de amoníaco a nitrógeno gas se mejora significativamente, principalmente debido a la oxidación indirecta de NH_3 por el ClO^- producido en el ánodo (Reyter et al., 2010).

Hu et al (2009) realizaron un estudio en el cual aplicando una densidad de corriente de 20 mA/cm^2 , 0.3 g L^{-1} de NaCl durante 30 minutos de operación,

obtuvieron un 50% de eliminación de nitrógeno amoniacal, mientras que con 0.5 g L⁻¹ de NaCl alcanzaron el 80% de remoción.

Reyter et al (2010) reportaron que en presencia de NaCl y variando la densidad de corriente se obtiene un aumento en la producción de ClO⁻, aunque a altas densidades de corriente ocurre un descenso debido a la adsorción de iones hidroxilo en el ánodo, dificultando la producción de cloro.

2.15 Densidad de corriente y espaciado entre electrodos

La densidad de corriente es probablemente el parámetro más importante en los procesos electroquímicos. Por lo general, a una mayor densidad de corriente hay mayor velocidad de oxidación, aunque ello suele suponer un mayor coste energético y un menor rendimiento total del proceso (Anglada et al., 2009). Densidades de corriente menores de 6 mA/cm² son valores considerados muy bajos para producir resultados efectivos (Chen et al., 2007).

Un aumento en la densidad de corriente incrementa la eliminación del nitrógeno amoniacal, esto es debido a una mayor formación de cloro libre (HClO y ClO⁻ dependiendo del pH). Por lo tanto, incrementando la densidad de corriente y la concentración de los cloruros proporciona un aumento notable en la velocidad del proceso.

La conversión del nitrógeno amoniacal a nitrógeno gas se puede observar a valores máximos 80 mA/cm² (Kim et al., 2006). En una investigación (Reyter et al., 2010) se reporta que en presencia de NaCl e incrementando la densidad de corriente de 30 a 60 mA/cm² aumentó la producción de ion hipoclorito (ClO⁻), resultando en un incremento en la conversión de N-NH₄⁺ a nitrógeno gas, de 71% a 88%. Incrementando la densidad de corriente a 80 mA/cm², la conversión desciende de 88% a 82%. A potenciales menores de 80 mA/cm² el amoniaco es adsorbido en el ánodo, mientras que a mayores potenciales el radical hidroxilo será adsorbido en el ánodo junto con el amoniaco comprometiendo la eficiencia del proceso.

Otro parámetro a considerar es el espaciado entre los electrodos. En cuanto menor sea la separación entre electrodos, mayor serán las posibilidades de estancamiento y cortos circuitos en la celda (Hu et al., 2009). He et al (2013) encontraron que la separación optima no resulto ser la más pequeña ni la más grande, sino una intermedia siendo 10 mm de separación entre electrodos. Si el espaciado es muy grande, la difusión de sustancias hacia el electrodo disminuirá y con ella el rendimiento (He et al., 2013).

2.16 Subproductos generados en la electrooxidación

La electrooxidación del amonio genera muy pocos subproductos. Entre ellos el más importante son los nitratos, aunque como se ha dicho anteriormente su concentración se puede reducir empleando un reactor sin separación entre la zona anódica y catódica.

Monóxido y dióxido de nitrógeno son otros subproductos, ambos en forma de gas. Li y Liu (2009) detectaron concentraciones del orden de 10^{-6} veces la concentración inicial de amonio por lo que no representa muchos problemas.

Como se ha mencionado con anterioridad, en la formación de N_2 a partir de cloro libre ocurre la formación de monocloraminas y dicloraminas, pero su concentración residual en el efluente es muy baja o inapreciable (Vanlangendonck et al., 2005). En este mismo estudio se descubrió un efecto singular a un pH muy alcalino ($pH > 11.5$) debido a la generación espontánea de cloratos (ClO_3^-) en la oxidación de los cloruros. Estas formaciones provocan un descenso en el rendimiento del proceso al competir con el amonio en la transferencia de electrones.

Vlyssides et al (2002) mencionan que la producción de cloraminas resultante de la oxidación del amoníaco por cloro libre es insignificante a niveles de pH superiores que 8. Kim et al. (2005) reportan trazas de NO_3^- y NO_2^- después de una electrolisis de amoniaco en ánodos de Ti/IrO_2 en presencia de cloruros a un pH de 12. Por lo tanto, un valor de pH de 12 y la presencia de cloruro permitió la producción

de hipoclorito, aumentando la oxidación del amoníaco a nitrógeno gas (Kim et al., 2005).

Por el contrario, Dibira et al (2019) encontraron una muy baja concentración de cloraminas en la oxidación de un agua sintética con urea cuando se aplican altas cargas eléctricas durante un tratamiento electroquímico. Esta poca concentración de cloraminas es principalmente debido a las condiciones de pH acidas durante el proceso.

2.17 Desinfección electroquímica

La desinfección del agua es un proceso unitario utilizado en el tratamiento de agua potable y residual (Diao et al., 2004). Esta ocurre a través de múltiples tratamientos tales como la coagulación y filtración o a través de procesos químicos como la cloración u ozonación (Kerwick et al., 2005). Los métodos químicos de desinfección emplean distintos reactivos químicos como ozono (O_3), dióxido de cloro (ClO_2), bromuro (Br^-), cloruro de bromo ($BrCl$), cobre/plata (Cu/Ag), permanganato de potasio ($KMnO_4$) y peróxido de hidrogeno (H_2O_2) (Hussain et al., 2014). Los métodos físicos incluyen la aplicación térmica, radiación ultravioleta (UV), ultrasonido, campos de pulso eléctrico y separación por membrana.

Recientes investigaciones han demostrado que algunos métodos de tratamiento como la cloración y UV no son del todo eficientes ya que los microorganismos son capaces de "reactivarse" o "recuperarse" (Gusmão et al., 2010). En años recientes, las tecnologías electroquímicas se han convertido en buenos candidatos para reemplazar los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales que contienen tóxicos, nutrientes (N y P), contaminantes orgánicos refractarios y microorganismos (Dibira et al., 2019).

La desinfección electroquímica o electro desinfección (ED) puede ser definida como la eliminación de los microorganismos presentes en un agua aplicando una corriente eléctrica que atraviesa el agua mediante el uso de

electrodos adecuados (Kraft et al., 2008; Raut et al., 2013). La ED es principalmente atribuida a los efectos producidos por el campo eléctrico generado y la presencia de oxidantes químicos activos tales como las especies de cloro, peróxido de hidrogeno y especies reactivas de oxigeno (radicales hidroxilo, ozono y peróxido de hidrogeno) (Chen et al., 2016).

En el siglo XIX se encontró evidencia de algunos intentos de limpiar o desinfectar el agua mediante la electrolisis. Se especula que algunos elementos eléctricos descubiertos en 1936 en una ciudad apartada cerca de Bagdad en Irak, se utilizaban para la preparación de agua libre de gérmenes (Kraft et al., 2008). El potencial de esta tecnología ha sido discutido desde principios del año 1950 pero, así como otros sistemas que generan cloro, aún no ha obtenido una amplia aceptación dentro de la industria (Kerwick et al., 2005). Existen 3 razones por las cuales la ED ha madurado recientemente (principios del año 2000) desde su descubrimiento (Kraft et al., 2008):

- 1) Electrodoos suficientemente estables y eficientes han sido desarrollados y optimizados en las últimas décadas.
- 2) La interrelación entre la concentración del cloruro presente en el agua, corriente, densidad de corriente, material del electrodo, calidad del agua, producción electroquímica de cloro libre y la actividad de desinfección ha sido estudiado en detalle recientemente.
- 3) El desarrollo de trabajos en la desinfección electroquímica del agua ha sido poco estudiado en comparativa con otras tecnologías.

En años recientes, la ED ha sido considerada como una alternativa viable para el tratamiento de aguas residuales. El número de aplicaciones de la ED está en aumento, por ejemplo, en plantas de tratamiento de agua municipal, remediación de efluentes farmacéuticos, residuos de refinería, lagunas de lixiviado y otros (Inazaki et al., 2004; Moraes y Bertazzoli, 2005). Esta tecnología ha sido utilizada

para la desinfección en el procesamiento de alimentos a partir de agua electrolizada neutra que contiene cloro activo, para la inactivación de *Legionella* en agua utilizada para el cultivo de germinado de arroz, desinfección de aguas residuales generadas en hospitales y otras aplicaciones médicas (Gusmão et al., 2010; Cotillas et al., 2018).

La ED ha demostrado ser capaz de desinfectar un amplio espectro de patógenos microbiológicos en distintos matices de aguas como agua potable, agua de mar, agua residual y otros medios líquidos (Li et al., 2002; Schamalz et al., 2009; Cano et al., 2012; Cotillas et al., 2013; Dbira et al., 2019). Esta remoción es debida a la producción de compuestos desinfectantes que se producen tras la oxidación de iones presentes naturalmente en el agua (Cotillas et al., 2018).

En años recientes, la ED ha tomado atención como un método prometedor para el control de organismos patógenos en el agua ya que provee una desinfección primaria y residual, es amigable con el medio ambiente, poco costoso y de fácil operación y mantenimiento (Cossali et al., 2016). Sin embargo, el alto capital de los sistemas electroquímicos y los altos voltajes asociados a la baja conductividad del agua pueden ser una barrera para su implementación (Hussain et al., 2014).

Además de las ventajas para la salud pública del no requerimiento de la adición de químicos potencialmente peligrosos, es un proceso limpio ya que los electrones son los principales reactantes (Gusmão et al., 2010). En comparación con los procesos de desinfección convencionales, la ED tiene la ventaja de permitir la inactivación continua o residual de microorganismos (Haaken et al., 2014). De acuerdo con la literatura, la remoción de los microorganismos se puede realizar por diferentes mecanismos durante el tratamiento electroquímico:

1. Desinfección electroquímica directa:

En la desinfección directa, ocurre una electro adsorción de los microorganismos en la superficie del electrodo causando su muerte por electrocución u oxidación. Sin embargo, este comportamiento es de

esperarse en materiales porosos como fieltro de carbón (Cotillas et al., 2018). La transferencia de electrones causa la muerte celular.

2. Desinfección electroquímica indirecta:

El segundo mecanismo, desinfección indirecta, consiste en el ataque de las especies desinfectantes (usualmente cloro y derivados) a los microorganismos presentes en el agua. En presencia de cloruros se forman especies reactivas, tales como cloro libre (Cl_2 , HClO , ClO^-) y especies radicales del cloro ($\cdot\text{Cl}$, Cl_2^-), las cuales se reconocen como desinfectantes primarios (Huang et al., 2016). Estas especies pueden ser añadidas directamente al efluente o ser generadas in situ durante el tratamiento. Los ánodos dimensionalmente estables, forman una unión superficial con el ($\cdot\text{OH}$), lo cual facilita la formación de especies reactivas del cloro (Chen, 2008). Los desinfectantes generados pueden reaccionar con los componentes de la superficie de la célula causando una permeabilidad en la membrana, lo cual ocasiona el mal funcionamiento del sistema enzimático. Como consecuencia, ocurre una incapacidad para emparejar los componentes intracelulares, especialmente la pérdida de la integridad del ADN, lo cual puede ser iniciado con o sin daños en la superficie celular (Cho et al., 2010).

3. Efectos del pH:

La oxidación anódica resulta en la formación de iones hidrógenos en la superficie del ánodo descendiendo el pH lo cual causa un daño en la pared celular (lisis celular) ocasionando la muerte de la bacteria (Hussain et al., 2014).

La efectividad de las celdas de desinfección electroquímica para remover bacterias, virus y protozoarios ha sido variada (Kerwick et al., 2005). En muchos estudios, la bacteria *Escherichia Coli* es exclusivamente utilizada como microorganismo modelo para evaluar la eficiencia del sistema de ED desde que

estos microorganismos se encuentran en los estándares de calidad de agua (Cano et al., 2012; Jeong et al., 2009; Schmalz et al., 2009). El cloro libre electro generado en la celda es el responsable principal de la inactivación de la *E. coli*.

Singh et al (2016) proponen un mecanismo de desinfección empleando la *E. coli* como bacteria modelo (Figura 17). La posible secuencia de eventos que ocurren en la membrana de la bacteria *E. coli* es:

- 1) Los iones de H^+ se adjuntan a la superficie de la membrana celular formando una capa primaria debido al potencial negativo de la *E. coli*. La presencia de lipopolisacaridos, proteínas y lipoproteínas cargadas negativamente en la membrana externa le otorgan la carga negativa a la misma.
- 2) Ocurre una neutralización del potencial superficial, lo que resulta en una alteración simultánea en el sistema fisiológico bacteriano y cambios moleculares. Debido a la acidificación producida en la electrolisis del agua, la carga negativa de la *E. coli* es neutralizado por los iones H^+ .

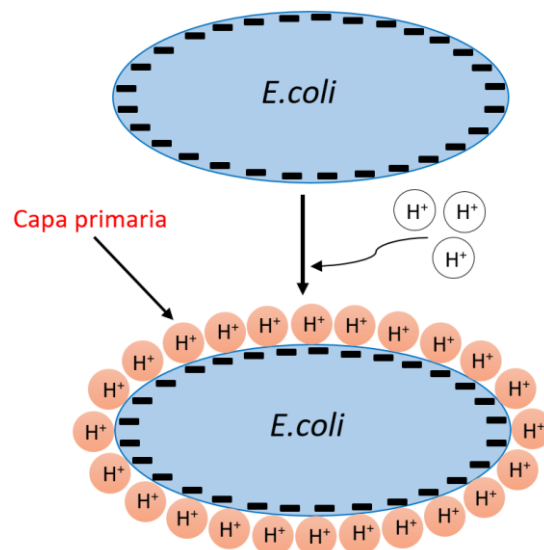


Figura 17 Secuencia del mecanismo de la neutralización del potencial negativo de la bacteria *E. coli* por iones H^+ generados en la electrolisis del agua. Adaptado de Singh et al., 2016

Concentraciones crecientes de ROS (especies reactivas de oxígeno por sus siglas en inglés), RNS (especies reactivas de nitrógeno por sus siglas en inglés), electrones acuosos y la acidificación de la solución acuosa, neutralizan el potencial interfacial de las bacterias, lo que sugiere la neutralización de los grupos funcionales presentes en los lipopolisacáridos y proteínas de la membrana bacteriana (Figura 18). Como resultado de la neutralización, la energía liberada durante el proceso de neutralización es posiblemente utilizada ya sea en el cambio de la tensión de la membrana o en la producción de ROS dentro de la célula. Este comportamiento incrementa la generación de microporos produciendo la desintegración de la membrana celular. Esta ruptura de la membrana comienza la liberación del contenido citoplasmático llegando finalmente a la completa devastación de la célula (Singh et al., 2016).

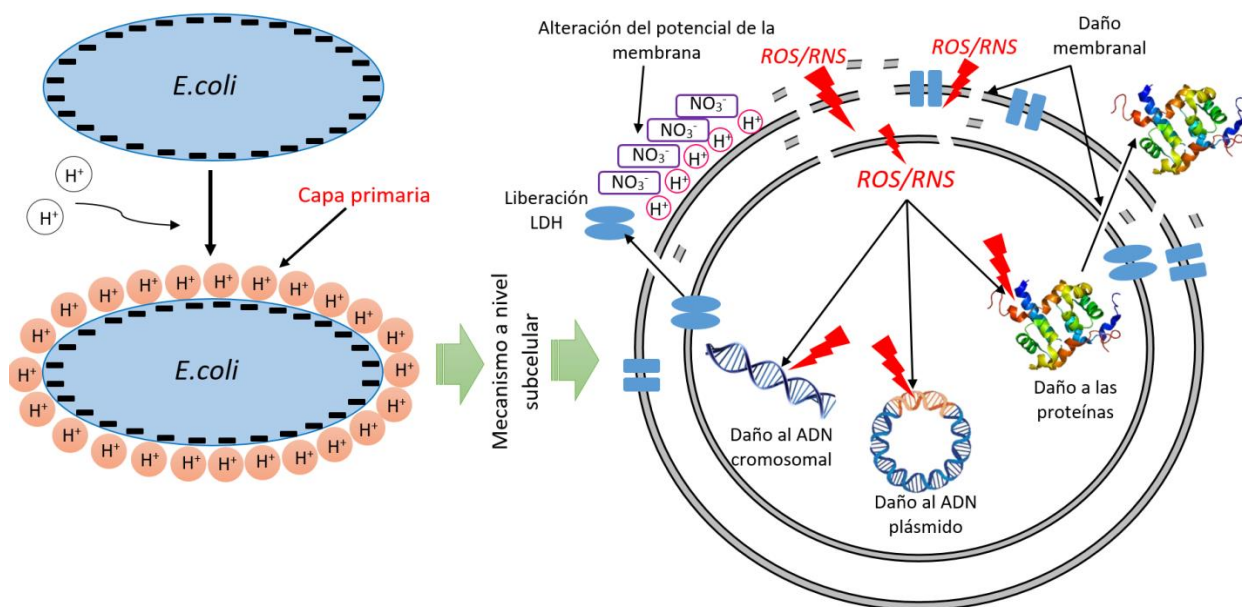


Figura 18 Esquema del mecanismo de desinfección bacteriana a nivel subcelular. Rompimiento de la membrana celular. Adaptado de Singh et al., 2016

Los procesos electroquímicos como se ha descrito con anterioridad, pueden asegurar una continua inactivación y seguridad biológica para efluentes de distintos procesos. En una investigación (Ding et al., 2017) determinaron que una

concentración de 250 mg L⁻¹ de Cl⁻ en el agua, puede ser suficiente para la remoción simultánea de nitrógeno amoniacal y *E.coli* en un agua residual.

Otra investigación (Pérez et al., 2010) reporta que los trihalometanos remanentes generados se encuentran por debajo de 100 µgL⁻¹ utilizando un electrodo de DDB en efluentes secundarios en España, lo cual se puede concluir que la producción de estos THM'S no influye en el proceso de electro desinfección siendo un proceso de bajo riesgo de toxicidad. Diao et al. (2004) probaron la desinfección de *E.coli* con varios métodos incluyendo cloración, ozonación, reacción Fenton y desinfección electroquímica usando 500 mg L⁻¹ de NaCl como electrolito. Mediante un escaneo microscópico de barrido (Figura 19) encontró que se filtró una sustancial cantidad de material intracelular de las células de *E.coli*, concluyendo que el tratamiento electroquímico provee el mejor resultado comparado con los otros métodos de desinfección examinados (Diao et al., 2004).

En la Tabla 16 se recopilan algunas investigaciones de ED de *E.coli* empleando distintos materiales anódicos así como tiempos de operación y densidades de corriente. Se observa que aunque se emplean distintas condiciones de operación y concentraciones de *E.coli* se obtienen altos porcentajes de inactivación indicando una alta eficiencia del proceso de electro desinfección.

Tabla 16 Comparación de resultados obtenidos por distintos autores en la ED de *E.coli*

Ánodo	Densidad de corriente	Tiempo	Bacteria	Concentración inicial (log ₁₀)	Inactivación	Referencia
DDB	5 -100 A/m ²	60 (min)	<i>E.coli</i>	-	100%	Cotillas et al., 2018
Grafito	10-50 mA/cm ²	20 (min)	<i>E.coli</i>	9.20	99.98%	Hussain et al., 2014
Ti/RuO ₂	75 mA/cm ²	60 (min)	<i>E.coli</i>	6.00	98.9%	Gusmão et al., 2010
RuO ₂ /TiO ₂ /ZnO ₂	25 mA/cm ²	0.5 (min)	<i>E.coli</i>	8.00	100%	Diao et al., 2004
Pt	4 mA/cm ²	10 (min)	<i>E.coli</i>	5.20 - 5.47	100%	Cossali et al., 2016
PbO ₂ /Grafito	253 A/m ²	8 (min)	<i>E.coli</i>	6.00 – 7.00	100%	Chen et al., 2016
Ru-Ir/Ti	10 mA/cm ²	-	<i>E.coli</i>	3.50	100%	Ding et al., 2017

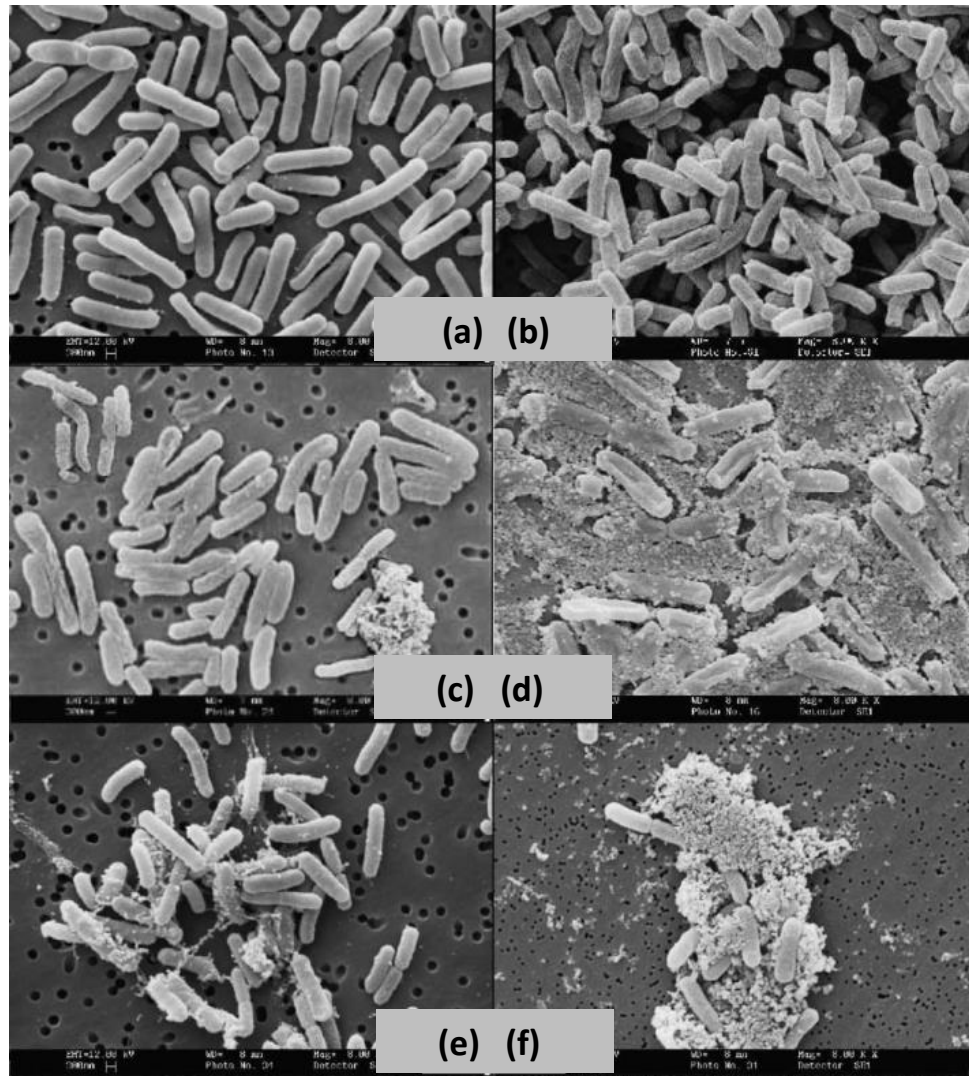


Figura 19 Toma fotográfica SEM de células *E.coli* en un cultivo fresco (a), después de cloración con 5 mg/l por 30 min (b), ozonación con 10 mg/l por 5 min (c), reacción Fenton con 8.5 mg/l de H_2O_2 y 0.85 mg/l Fe^{2+} a pH 4 por 10 min (d) y ED con 16 mA/cm² por 2 min (e) y a 25 mA/cm² por 2 min (f). (Diao et al., 2004).

CAPITULO 3 METODOLOGIA

En el presente capítulo, se describen las etapas (Figura 20) realizadas en el proceso de investigación. La planeación experimental fue llevada a cabo en dos etapas. En la primera, se realizaron pruebas con agua sintética con el propósito de evaluar el efecto de las variables de densidad de corriente, tiempo, dosis de NaCl y el tipo de ánodo sobre la remoción de nitrógeno amoniacal. En la segunda etapa, se realizaron experimentos con agua residual municipal/industrial considerando la evaluación de la remoción de nitrógeno amoniacal y microorganismos patógenos (CT y *E.coli*).

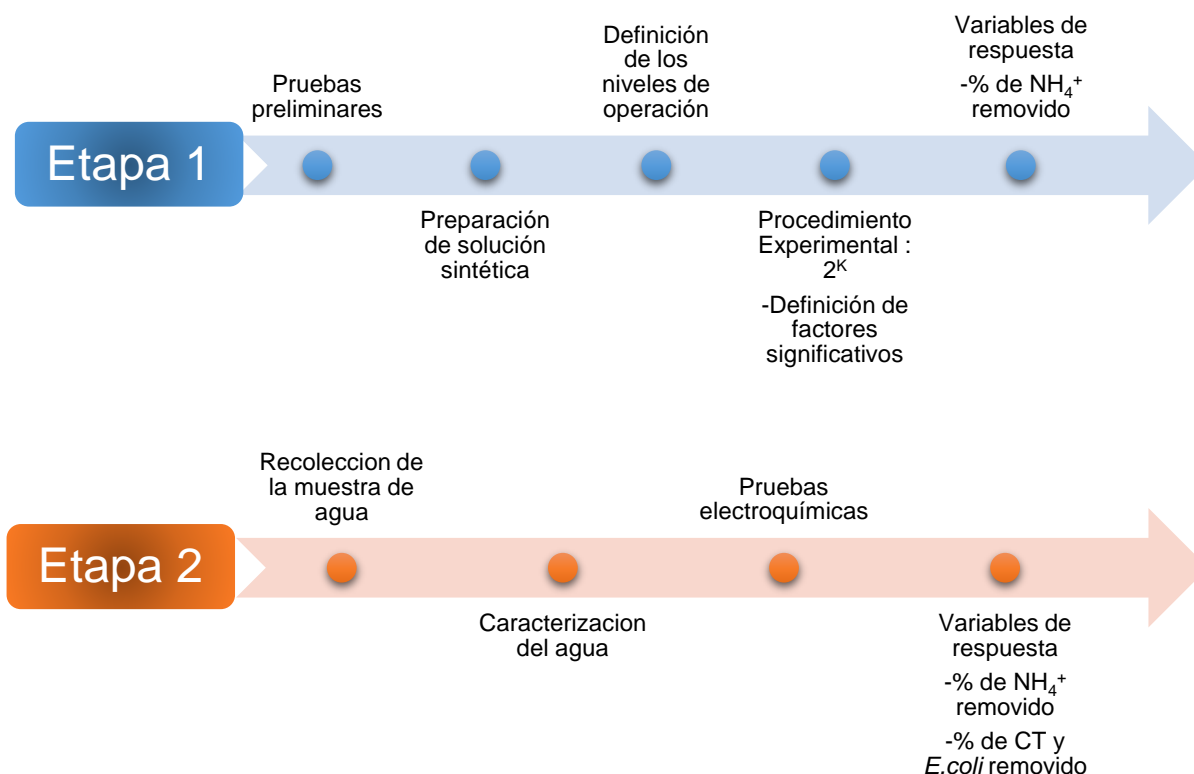


Figura 20 Metodología de la investigación (etapa 1 y etapa 2)

3.1 Sistema experimental

Se utilizó un reactor rectangular elaborado con material de acrílico de 10 mm de espesor con una capacidad de 1.362 L. En el reactor se instalaron verticalmente un ánodo y un cátodo separados a 10 mm entre sí. Dependiendo de la prueba de oxidación anódica, se instalaba un ánodo de Ti/IrO₂ o Ti/SnO₂ tipo malla fabricados por la marca comercial SAIDE (Sistemas Automatizados e Industriales División Electroquímica, S.A de C.V., México), los cuales tienen dimensiones de 100 x 110 x 1.9 mm (Figura 24). El cátodo fue de acero inoxidable en forma de malla con dimensiones de 100 x 110 mm (Figura 24). Se aplicó corriente eléctrica por medio de una fuente de poder con una corriente máxima de 15 A con un potencial de 40 V (Sorensen DLM 40-15 DC) (Figura 23). La incertidumbre de lectura es de ± 0.01 A y ± 0.005 V. Con la finalidad de tener una solución perfectamente mezclada, esta se recirculó usando una bomba peristáltica de la marca Masterflex modelo 77521-40 L/s a un caudal de 394 ml min⁻¹ (Figura 23). En la Figura 21 se representa mediante un esquema el sistema experimental de electrooxidación utilizado. En la Figura 22 se presentan las vistas del reactor electroquímico, la entrada de agua era por la parte trasera (1), se recibía en los tanques de recepción (2) y la salida de agua (3) se recirculaba por bombeo.

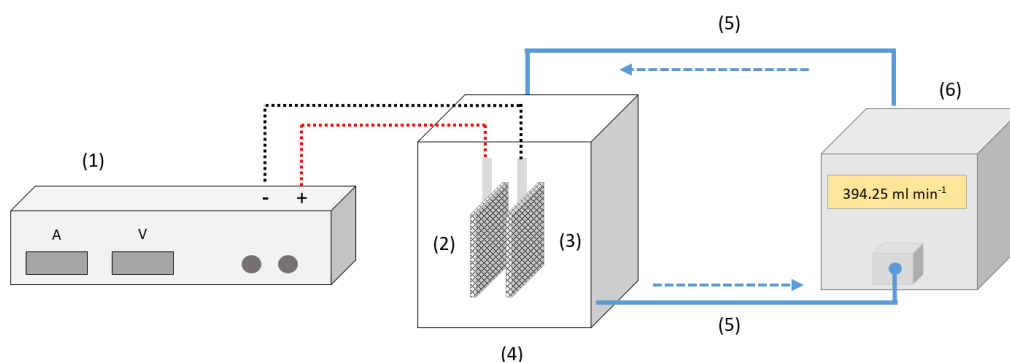


Figura 21 Configuración del sistema experimental. (1) Fuente de poder, (2) ánodo, (3) cátodo, (4) reactor electroquímico, (5) manguera de recirculación, (6) bomba peristáltica

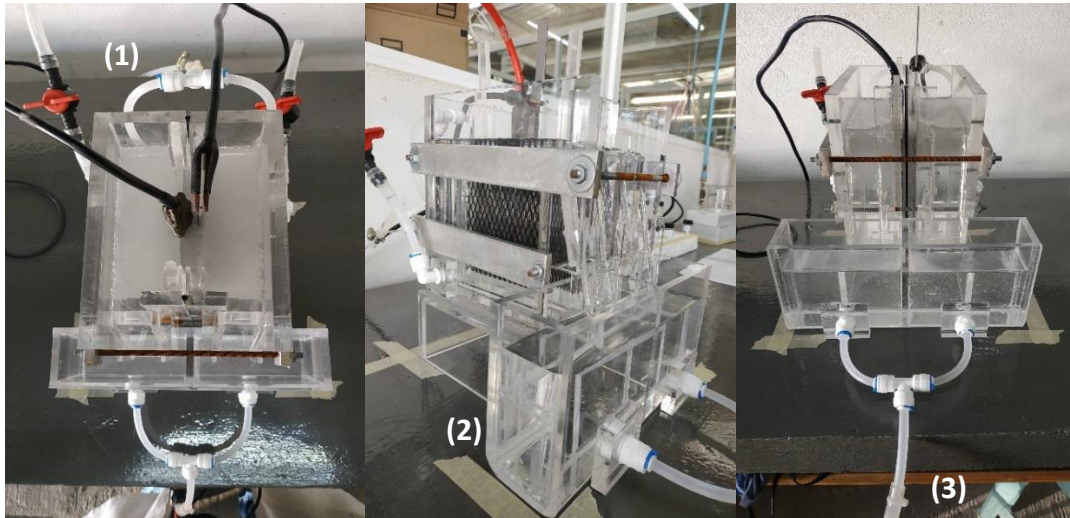


Figura 22 Vista superior, frontal y lateral del reactor electroquímico. (1) Entrada de agua, (2) tanques de recepción, (3) salida de agua



Figura 23 Bomba peristáltica y fuente de poder utilizados en los ensayos experimentales

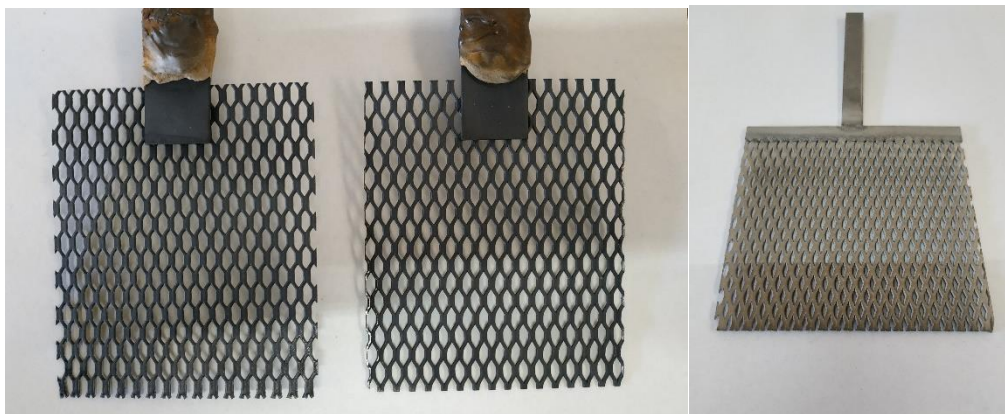


Figura 24 Electrodo de trabajo: ánodo de Ti/SnO_2 , ánodo de Ti/IrO_2 y cátodo de acero inoxidable respectivamente

3.2 Equipos de medición

A continuación, se describen los equipos utilizados para la medición de distintos parámetros como el pH, conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y análisis colorimétricos del N-NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- y DQO (mg L^{-1}).

La medición de la temperatura, pH y conductividad se realizó con un equipo multiparámetro HACH modelo HQ40D (Figura 25). La medición del pH se llevó a cabo utilizando el multiparámetro HQ40D (Figura 26) acoplado con el electrodo Intellical PHC101 de la marca HACH. La medición de la conductividad se llevó a cabo utilizando el multiparámetro HQ40D (Figura 25) acoplado con el electrodo Intellical CDC401 (Figura 26).



Figura 25 Multiparámetro HQ40D marca HACH



Figura 26 Electrodo de pH PHC101 (lado izquierdo) y electrodo de conductividad CDC401 (derecha) marca HACH

Las determinaciones colorimétricas fueron realizadas con el equipo espectrofotométrico (Figura 27) de la marca HACH modelo DR2800.



Figura 27 Espectrofotómetro DR2800 de la marca HACH

3.3 Reactivos

Para la preparación del agua residual sintética se requirieron de varios reactivos. El Cloruro de amonio (NH_4Cl) utilizado fue de grado reactivo (99.0%, marca ALYT). El cloruro de sodio (NaCl) utilizado fue de grado reactivo (99 %, Grupo internacional ICR). El sulfato de sodio (Na_2SO_4) anhidro granular utilizado fue de grado reactivo (99.8%, marca J.T Baker). El agua desionizada utilizada para preparar la solución sintética fue provisto por Refrigeración de Morelos S.A de C.V. En la Tabla 17 se presentan los valores de la calidad del agua empleada para la preparación se agua sintética en la etapa 1.

Tabla 17 Calidad del agua desionizada utilizada en la etapa 1

Parámetro	Unidades	Resultado
pH	-	6
Aluminio	mg L ⁻¹	0
Cloruros como Cl⁻	mg L ⁻¹	0
Conductividad eléctrica	µS/cm	1.7
Dureza total como CaCO₃	mg L ⁻¹	0
Nitratos	mg L ⁻¹	0
TDS	mg L ⁻¹	0.85
Sulfatos como SO₄	mg L ⁻¹	0
Sílice	mg L ⁻¹	0.34
Metales pesados	mg L ⁻¹	0
Patógenos	UFC/ml	0

3.4 Agua residual pretratada

El agua residual pretratada se obtuvo de la planta de tratamiento llamada ECCACIV (Empresa para el Control de la Contaminación del Agua de Ciudad industrial del Valle de Cuernavaca) ubicada en Jiutepec, Morelos. Esta planta de tratamiento trata una mezcla de agua proveniente de farmacéuticas, industrias de productos de cuidado personal y aguas residuales domésticas siendo esta última aproximadamente el 40% del volumen total tratado. Una vez que esta agua residual llega a la planta, se efectúa un cribado seguido de una sedimentación primaria para la separación de sólidos. Seguidamente para la eliminación de materia orgánica, el agua es llevada a torres biológicas con biomasa en suspensión, la cual es separada en la etapa de sedimentación secundaria. El agua proveniente de la sedimentación secundaria es conducida a un tratamiento de pulimento de sólidos finos realizado por un sistema de flotación de aire disuelto denominado “DAF” (Disolved Air Flotation, por sus siglas en inglés) y por último a una etapa de cloración con gas cloro (Figura 28).

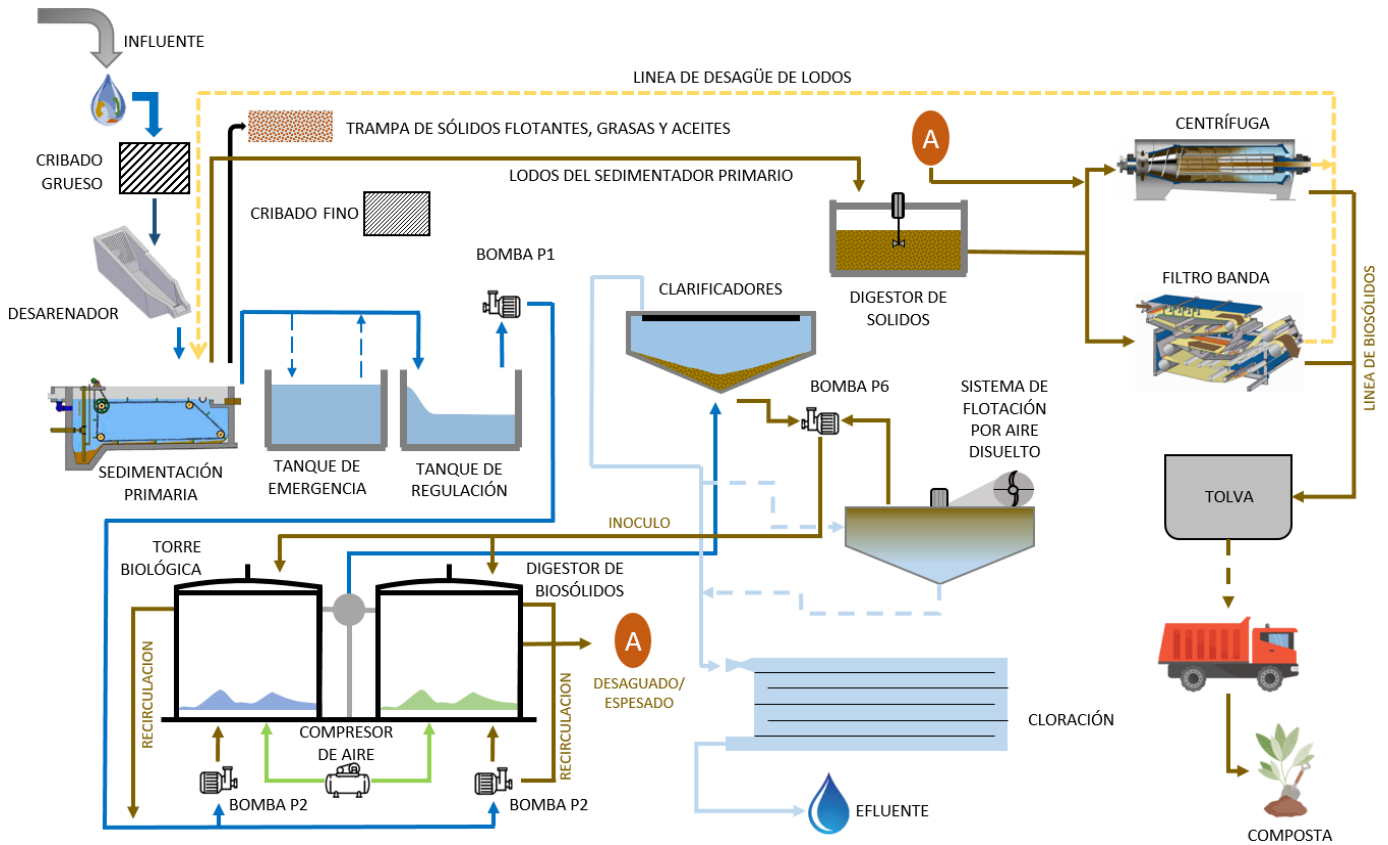


Figura 28 Diagrama de flujo del proceso de ECCACIV

Al tener una mezcla de aguas industriales y municipales se espera que esta agua cuente con concentraciones suficientes de N-NH_4^+ , Cl^- y microorganismos patógenos (*Coliformes* totales y *E.coli*) para ser usada como modelo para la evaluación del proceso de electrooxidación. La muestra de agua residual se tomó después del DAF y antes del tratamiento de cloración, esto con el fin de que el proceso de electrooxidación actué como el tratamiento terciario en vez que el de cloración.

3.5 Procedimiento experimental

Previo a la etapa experimental (etapa 1 y 2), se realizaron pruebas preliminares (ver Figura 20) con el fin de establecer los niveles de las variables de operación. Se prepararon soluciones sintéticas fijando las concentraciones de nitrógeno amoniacal y sulfato en 40.0 y 165.0 mg L⁻¹ respectivamente. El sulfato se empleó como electrolito para mejorar la conductividad del medio. Finalmente, las pruebas se realizaron con el electrodo de Ti/IrO₂ variando el tiempo, la densidad de corriente y la cantidad suministrada de NaCl. Los tiempos de reacción empleados fueron de 300 y 180 minutos, las cantidades de NaCl fueron de 46.84, 291.45, 541.47 mg L⁻¹ y las densidades de corriente fueron de 25.86 y 51.65 mA/cm². Los resultados obtenidos de las pruebas preliminares se presentarán en el Capítulo 4.

3.5.1 Diseño experimental: Diseño factorial 2^K

En la etapa 1 de esta investigación se implementó un diseño factorial 2⁴ con seis puntos centrales con lo que se obtuvo un total de 22 ensayos experimentales (Tabla 18). En la Tabla 19 se presentan las variables estudiadas y los niveles para cada una de estas. Los resultados obtenidos fueron analizados posteriormente utilizando el software estadístico STHATGRAPHICS Centurion XV.

Tabla 18 Diseño experimental factorial 2⁴ codificado con seis puntos al centro

Numero de ensayo	Tiempo	NaCl	Densidad de corriente	Tipo de ánodo
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1

Numero de ensayo	Tiempo	NaCl	Densidad de corriente	Tipo de ánodo
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	0	0	0	-1
18	0	0	0	-1
19	0	0	0	-1
20	0	0	0	1
21	0	0	0	1
22	0	0	0	1

Tabla 19 Variables y niveles decodificados del DF 2⁴

	Nivel -1	Nivel central 0	Nivel 1
NaCl (mg L⁻¹)	415.05	540.00	665.07
Densidad de corriente (mA/cm²)	25.86	38.73	51.65
Tiempo (min)	60	90	120
Ánodo	Ti/IrO ₂		Ti/SnO ₂
Cátodo	Acero Inoxidable		

En la etapa 2, se trabajó con agua residual real y se seleccionó el ánodo que, en la etapa anterior, presentó mejores resultados para la remoción de nitrógeno amoniacal. Para evaluar la remoción de nitrógeno se implementó un diseño factorial 2³ con tres variables (densidad de corriente, tiempo y cantidad de NaCl) y con tres puntos centrales, de manera que se realizaron 11 ensayos experimentales (Tabla 20). En la Tabla 21 se presentan las variables estudiadas y los niveles para cada una de estas. Al igual que en la etapa 1, los resultados obtenidos fueron analizados posteriormente utilizando el software estadístico STHATGRAPHICS Centurion XV.

Tabla 20 Diseño experimental factorial 2³ codificado con tres puntos al centro

Numero de ensayo	Tiempo	Densidad de corriente	NaCl
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Tabla 21 Variables y niveles codificados del DF 2³

	Nivel -1	Nivel central 0	Nivel 1
Tiempo (min)	120	210	300
Densidad de corriente (mA/cm ²)	43.38	50.10	56.81
NaCl (mg L ⁻¹)	0	125	250
Ánodo	Ti/SnO ₂		
Cátodo	Acero Inoxidable		

De igual forma, en la etapa 2 se evaluó la remoción de CT y *E.coli*. Las muestras estudiadas fueron tomadas al final de cada ensayo realizado de la etapa 2 (Tabla 20). Para determinar la densidad de CT Y *E.coli* se utilizó la metodología de la prueba Colilert. Los resultados obtenidos se presentarán en el Capítulo 4.

3.6 Métodos analíticos

Los análisis experimentales se hicieron de acuerdo a la metodología HACH y a las normatividades vigentes. En la Tabla 22 se enlistan los parámetros analizados y los métodos que se utilizaron para su seguimiento.

Tabla 22 Métodos analíticos

Parámetro	Método de análisis	Equipo utilizado
pH	Potenciométrico	Multiparámetro HACH HQ40d
Temperatura	Termométrico	Multiparámetro HACH HQ40d
Conductividad	Potenciométrico	Multiparámetro HACH HQ40d
Nitrógeno amoniacal (N-NH ₃ /N-NH ₄ ⁺)	Método 8038	Espectrofotómetro (HACH/DR2800)
Nitrógeno de nitritos (N-NO ₂ ⁻)	Método 8507	Espectrofotómetro (HACH/DR2800)
Nitrógeno de nitratos (N-NO ₃ ⁻)	Método 8039	Espectrofotómetro (HACH/DR2800)
Cloruro (Cl ⁻)	Método 8113	Espectrofotómetro (HACH/DR2800)
DQO (mg L ⁻¹)	NMX-AA-030-SCFI-2011	Espectrofotómetro (HACH/DR2800)

3.6.1 Determinación de nitrógeno amoniacal

Esta determinación se realizó mediante el método Nessler. Este reactivo reacciona rápidamente con el amonio para formar un compuesto color café amarillento. De acuerdo al método HACH 8038 antes de la adición de este reactivo se adiciona un estabilizador mineral (CAT: 2376626) compuesto de citrato de sodio y tartrato sódico de potasio, lo cual forma complejos evitando así la dureza en la muestra. El alcohol polivinílico que es un agente dispersante (CAT: 2376526) promueve la formación de la coloración del reactivo Nessler con iones amonio. Ocurre una coloración amarillenta proporcional a la concentración de nitrógeno amoniacal (HACH, 2000).

El método HACH considera 425 nm para la medición utilizando el programa 380 en el equipo espectrofotométrico DR2800. Como el intervalo de medición es de 0 – 2.50 mg L⁻¹ de N-NH₄⁺ se realizaron las diluciones correspondientes para la medición.

La dureza del agua no interfiere en la medición. Si esta es muy alta bastara con agregar más gotas del estabilizador mineral. En caso de presentar compuestos como glicina, aminas aromáticas, acetona, aldehídos y alcoholes se puede optimizar la medición de nitrógeno amoniacal destilando la muestra antes de su análisis.

3.6.2 Determinación de nitritos

En la determinación de nitritos el nitrito reacciona con una amina primaria para producir una sal de diazonio. Esta sal se acopla a una amina aromática formando un compuesto azo. Esta reacción es altamente selectiva y sensible por lo que permite detectar en cantidades muy pequeñas el nitrito en la muestra de agua. El método colorimétrico 8507 de HACH utiliza esta base. Los reactivos necesarios para esta medición se encuentran en el paquete HACH NitriVer 3 (CAT: 1406599) para determinación de nitrito.

El nitrito presente en la muestra reacciona con el ácido sulfanilico formando un intermediario de sal de diazonio. Esta sal se acopla con el ácido cromotrópico para producir un complejo color rosa directamente proporcional a la cantidad de nitrito presente (HACH, 2000). La cantidad de compuesto colorido formado se determina midiendo la absorbancia de la muestra de agua. El método HACH considera 507 nm para la medición utilizando el programa 371 en el espectrofotómetro DR2800 el cual incluye una curva de calibración. El rango de medición para este método es de 0 – 0.300 mg L⁻¹ de NO₂⁻.

Sustancias altamente oxidantes (como pergamanato, perclorato y peroxidisulfato) o reductoras (como hierro II, sulfito y tiosulfato) pueden interferir en la medición ocasionando que las mediciones sean menores a las reales. Los Iones

férricos, mercuriosos, cloroplatinos y metavanadatos interfieren causando precipitación.

3.6.3 Determinación de nitratos

El método utilizado para la medición de nitrato fue la reducción de nitrato a nitrito con cadmio como agente reductor y la determinación del nitrito por la formación de un compuesto color ámbar. Las bases de esta determinación son prácticamente las mismas que para la determinación de nitrito. El método colorimétrico 8039 de HACH utiliza esta base. Los reactivos necesarios para esta medición se encuentran en el paquete HACH NitraVer 5 (CAT: 2106169) para determinación de nitrato.

El cadmio metálico reduce el nitrato presente en la muestra a nitrito. Este ion nitrito reacciona en un medio ácido con ácido sulfanílico formando una sal intermedia de diazonio la cual se acopla al ácido gentístico formando un color ámbar proporcional al nitrato en la muestra (HACH, 2000). El método HACH considera 500 nm para la medición utilizando el programa 355 en el espectrofotómetro DR2800. El rango de medición para este método es de 0 – 30 mg L⁻¹ de N-NO₃⁻. Las especies que causan interferencia son las mismas que para el caso de nitritos. Muestras altamente tamponadas o de pH extremo pueden exceder la capacidad de compensación del reactivo NitraVer 5 y requieren un pretratamiento de las muestras.

3.6.4 Determinación de cloruros

La determinación de Cloruros se llevó acabo con el método HACH 8113. En este método los iones cloruro (Cl⁻) reaccionan con tiocianato de mercurio (Hg (SCN)₂) dando cloruro de mercurio (HgCl₂) poco disociado. El tiocianato aquí liberado reacciona con iones hierro para formar tiocianato de hierro el cual se presenta como una coloración naranja. La cantidad de este complejo resulta

proporcional a la concentración de cloruro presente en la muestra de agua (HACH, 2000).

Los reactivos necesarios para esta medición se encuentran en el paquete HACH Cloruro (CAT: 2319800) por el método de Tiocianato de mercurio para determinación de cloruros. El rango de medición de este método es de 0.1 – 25.0 mg L⁻¹ de Cl⁻. El método HACH considera 455 nm para la medición utilizando el programa 70 en el espectrofotómetro DR2800.

3.6.5 Determinación la Demanda Química de Oxígeno

La demanda química de oxígeno del agua, fue determinada a través del método del dicromato según la norma NMX-AA-030-SCFI-2011. Esta técnica puede ser considerada como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno (mg de O₂), por ejemplo: la cantidad de oxígeno consumido en la oxidación química total de constituyentes orgánicos presentes en el agua.

El principio de esta técnica es la oxidación de las muestras mediante digestión (calentamiento de las muestras por 2 horas) con un agente oxidante fuerte, dicromato de potasio. Los agentes orgánicos oxidantes reaccionan, reduciendo el ion dicromato (Cr₂O₇²⁻) a un ion cromico verde (Cr³⁺). Cuando se utiliza el método colorimétrico de 0 – 150 mg L⁻¹ (bajo rango), se determina la cantidad de Cr⁶⁺ remanente, mientras que cuando se utiliza el método colorimétrico de 150 – 1500 (alto rango) o 1500 – 15000 mg L⁻¹ (alto rango plus), se determina la cantidad de Cr³⁺ producido.

En las celdas para determinación de DQO contienen iones de plata y mercurio. La plata actúa como un catalizador para la oxidación de materia orgánica resistente, mientras que el mercurio reduce la interferencia causada por iones cloruro.

Las mediciones de DQO fueron realizadas con el espectrofotómetro HACH modelo DR2800 el cual considera 420 nm para la medición utilizando el programa 430 que corresponde a rango bajo.

3.6.6 Determinación de Coliformes Totales y *E.coli*

La prueba Colilert by IDEXX (Figura 29) mediante el método del sustrato cromogénico detecta o cuantifica simultáneamente tanto los Coliformes totales como la *Escherichia coli*, con resultados en 24 horas. La prueba Colilert tiene un límite de detección de 1 organismo/100ml hasta la presencia de 2 millones de bacterias heterotróficas por cada 100 ml. Esta técnica de cuantificación se ha empleado en Estados Unidos de América y aprobado o aceptado en más de 20 países del mundo.



Figura 29 Prueba Colilert by IDEXX

Algunas de los beneficios y ventajas del uso de esta técnica son:

Fácil

- Su uso fácil simplifica la formación.
- El paquete de mono dosis elimina la preparación de los medios.
- El proceso de control de calidad puede hacerse en 15 minutos.

Rápida

- Menos tiempo de manipulación (1 minuto aproximadamente).
- Detecta coliformes totales y *Escherichia coli* simultáneamente en 24 horas o menos.
- Sin limpieza de elementos de vidrio o recuento de colonias.

Preciso

- Procedimiento preciso ya que identifica *E.coli* específicamente.
- Suprime hasta 2 millones de heterótrofos por cada 100 ml.
- Elimina la interpretación subjetiva de los métodos tradicionales.

Económico

- Minimiza el trabajo.
- Hasta 12 meses de vida útil a temperatura ambiente.

Esta prueba emplea la tecnología del sustrato definido (TSD) patentada con el fin de detectar simultáneamente CT y *E.coli*. Dos indicadores de nutrientes, ONPG (orto-nitrofenil- β -D galactopiranósido) y MUG (4-metilumbeliferil- β -D-glucuronido), son empleados como fuentes principales de carbono y pueden metabolizarse con la enzima coliforme β -galactosidasa y la enzima *E.coli* β -glucuronidasa, respectivamente. Ya que los coliformes crecen en la prueba de Colilert, usan β -galactosidasa para metabolizar ONPG consiguiendo un color de incoloro a amarillo (Figura 30).

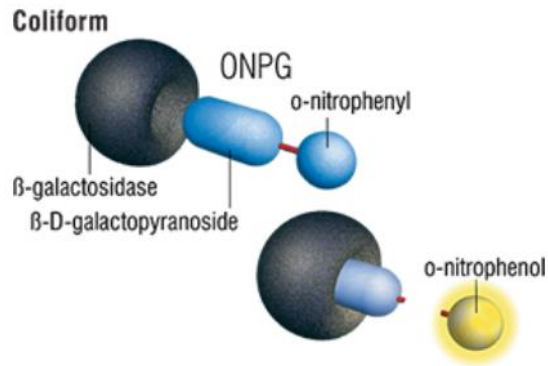


Figura 30 Metabolización de ONPG

A diferencia de los coliformes, las bacterias *E.coli* usan β -glucuronidasa para metabolizar el MUG y crear fluorescencia (Figura 31). Como la mayoría de los no coliformes no poseen estas enzimas, no pueden crecer ni ocasionar interferencias. Los escasos no coliformes que si cuentan con estas enzimas son suprimidos selectivamente por la matriz formulada específicamente para la prueba.

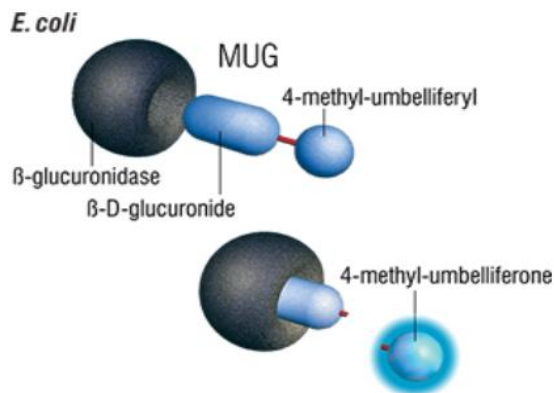


Figura 31 Metabolización de MUG

Las pruebas de enzima sustrato para la detección de Coliformes totales y fecales son de gran ayuda en la identificación de la calidad del agua. En los últimos años se han realizado varias investigaciones por diferentes autores los cuales

indican que la prueba Colilert posee una alta sensibilidad de detección de Coliformes totales y *E. coli*. Chao Kei et al (2006) compararon los métodos de filtración por membrana y la prueba Colilert concluyendo que la prueba Colilert tuvo una mayor cantidad de Coliformes totales y *E. coli* detectados.

Vinueza (2015) comparo el método de tubos múltiples y la prueba del sustrato definido (Colilert) obteniendo como resultado que ambas pruebas poseen reproducibilidad y repetibilidad. De igual forma, en base a los resultados obtenidos en esta investigación, las dos pruebas no tienen diferencias significativas, sin embargo, la prueba Colilert posee mayor sensibilidad y aplicabilidad ya que es una prueba rápida y sencilla, la manipulación de la muestra por el analista es mínima y permite obtener resultados en un corto periodo de tiempo, en comparación con la prueba de tubos múltiples.

La metodología empleada para la determinación de CT y *E.coli* fue realizada de la siguiente manera (Figura 32):

1. Se tomaron muestras del agua residual (AR₁ Y AR₂) en bolsas WHIRL-PAK® estériles.
2. De dichas muestras, se seleccionó una bolsa de agua (AR₂) para la determinación de los Coliformes totales y *E. coli*.
3. De la muestra seleccionada (AR₂) se realizaron distintas diluciones las cuales fueron depositadas y aforadas a 100 ml con agua desionizada en frascos estériles.
4. Seguidamente, se añadió y disolvió por completo el reactivo Colilert by IDEXX en cada frasco de vidrio con muestra diluida.
5. El contenido de cada frasco fue transferido a una bolsa Quanti-Tray/2000 (una bolsa por muestra) previamente etiquetada, la cual fue sellada para finalmente incubarla a 35°C ± 2°C por 24 horas.

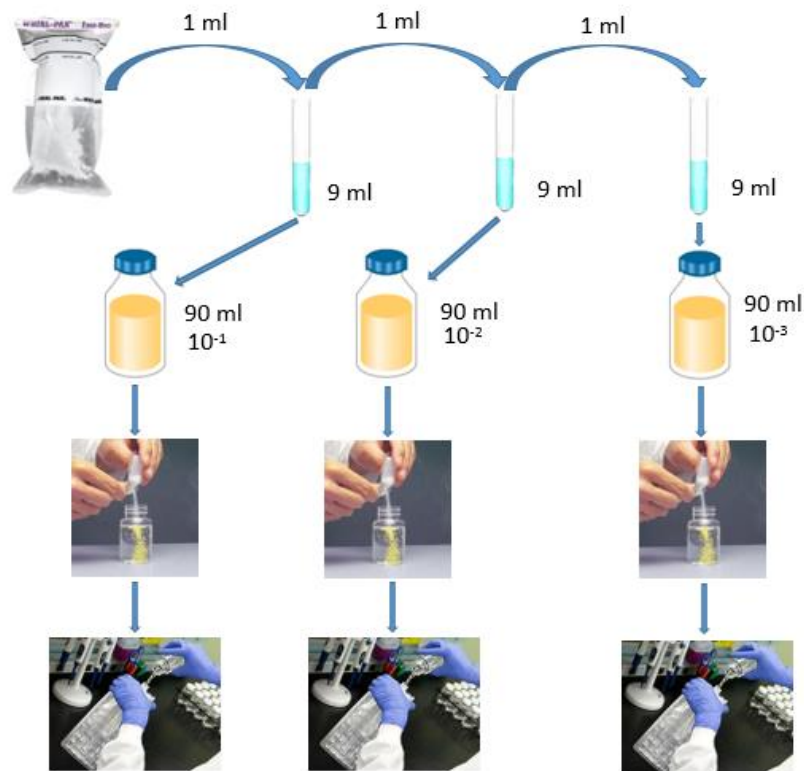


Figura 32 Metodología Colilert para la determinación de Coliformes totales y *E.coli*

Para tener un control de calidad en las determinaciones de los CT y *E.coli*, se realizaron controles (positivo, negativo y blanco) con el fin de tener un criterio de aceptación o rechazo de la muestra analizada (Tabla 23). Todas las determinaciones realizadas se realizaron de manera satisfactoria cumpliendo con el criterio de aceptación.

El enfoque de esta prueba es diferente del medio tradicional (fermentación de lactosa), que ofrece un ambiente rico en nutrientes promoviendo el crecimiento tanto de organismos objeto como de los no objeto teniendo así falsos positivos. Para suprimir estos falsos positivos, los medios tradicionales suelen incluir altos niveles de sales, detergentes u otros agentes selectivos que pueden suprimir organismos objeto de manera inadvertida y dar falsos negativos.

Tabla 23 Criterios y acciones para la aceptación o rechazo de los análisis microbiológicos

Criterio	Lectura	Acción para incumplimiento de criterios
Control Positivo (Cepa de <i>E.coli</i>)	Verificar el crecimiento del control positivo en los pozos pasando de incoloro a amarillo con presencia de fluorescencia al exponerse a la luz UV	Repetir siembra de cepas y repetir el análisis
Control Negativo (Cepa de <i>Enterococcus Faecalis</i>)	No debe presentar cambio de color ni fluorescencia en ningún pozo	Repetir siembra de cepas y repetir el análisis
Blanco (Agua desionizada estéril)	No debe presentar cambio de color ni fluorescencia en ningún pozo	Descartar el agua y realizar la esterilización del agua con los controles adecuados.
Temperatura de incubadoras	Temperatura ajustada a 36°C ± 2°C	Ajustar el control de la temperatura hasta obtener la temperatura deseada
Reactivos vigentes	Vigencia del reactivo dentro de la fecha	Descartar reactivos y adquirir y procesar con reactivos en fechas vigentes

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las distintas etapas de investigación anteriormente mencionadas.

4.1 Evaluación de la remoción del nitrógeno amoniacal utilizando agua sintética (Etapa 1)

4.1.1 Pruebas preliminares empleando el ánodo de Ti/IrO₂

Como se había comentado en el capítulo anterior, se realizaron pruebas preliminares con el fin de determinar el intervalo de variación de las variables independientes. Mediante un cálculo estequiométrico (ecuación 21) se obtuvo que la concentración mínima necesaria de Cl⁻ en el agua para remover 40.0 mg L⁻¹ de nitrógeno amoniacal es de 151.71 mg L⁻¹. Para conocer el tiempo necesario para la remoción del N-NH₄⁺, se realizaron 6 ensayos con el electrodo de Ti/IrO₂ variando la densidad de corriente, dosis de NaCl y tiempo. En todas las pruebas realizadas se mantuvo constante la concentración de (SO₄²⁻) siendo esta 165.0 mg L⁻¹. Adicionalmente se dio seguimiento a los cambios de: conductividad, pH y temperatura.

La Tabla 24 y Tabla 25 representan los valores utilizados en los ensayos preliminares.

Tabla 24 Valores utilizados en las pruebas preliminares con 25.82 mA/cm² y 40.0 mg L⁻¹ de nitrógeno amoniacal

Parámetros	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Ánodo	Ti/IrO ₂	Ti/IrO ₂	Ti/IrO ₂
Cátodo	Acero Inoxidable	Acero Inoxidable	Acero Inoxidable
Densidad de corriente (mA/cm ²)	25.82	25.82	25.82
Na ₂ SO ₄ (mg L ⁻¹)	244.01	244.01	244.01
Dosis de NaCl (mg L ⁻¹)	46.84	291.45	541.47
NH ₄ Cl (mg L ⁻¹)	191.00	191.00	191.00
Cl ⁻ Total (mg L ⁻¹)	155.00	303.40	455.10

Tabla 25 Valores utilizados en las pruebas preliminares con 51.65 mA/cm² y 40.0 mg L⁻¹ de nitrógeno amoniacal

Parámetros	Ensayo 4	Ensayo 5	Ensayo 6
Ánodo	Ti/IrO ₂	Ti/IrO ₂	Ti/IrO ₂
Cátodo	Acero Inoxidable	Acero Inoxidable	Acero Inoxidable
Densidad de corriente (mA/cm²)	51.65	51.65	51.65
Na₂SO₄ (mg L⁻¹)	244.01	244.01	244.01
Dosis de NaCl (mg L⁻¹)	46.84	291.45	541.47
NH₄Cl (mg L⁻¹)	191.00	191.00	191.00
Cl⁻ Total (mg L⁻¹)	155.00	303.40	455.10

Los ensayos fueron llevados a cabo en un lapso de 300 minutos (5 horas) con una densidad de corriente de 25.82 mA/cm² (Figura 33) y en 180 minutos (3 horas) con una densidad de corriente de 51.65 mA/cm² (Figura 34). La toma de muestras para determinar el N-NH₄⁺ fue realizada en el tanque de recepción cada 30 minutos.

En la Figura 33 se presenta la disminución del N-NH₄⁺ en el tiempo y el efecto de la concentración de cloruros en los primeros tres ensayos en los cuales se aplicó una densidad de corriente de 25.82 mA/cm². Con una concentración de 455.15 mg L⁻¹ de Cl⁻ fue posible remover la totalidad del N-NH₄⁺ en 270 min de reacción. Por otra parte, esto no fue posible con las concentraciones menores de cloruro (la estequiométrica y con la igual a dos veces la estequiométrica). Sin embargo, para los ensayos en los cuales se aplicó una densidad de corriente de 51.65 mA/cm² (Figura 34), fue posible alcanzar la completa remoción de N-NH₄⁺ en un tiempo de 180 min cuando la concentración de los cloruros fue de 303.4 mg L⁻¹ y en 150 min cuando la concentración de los cloruros fue de 455.14 mg L⁻¹. Por lo tanto, según los resultados obtenidos, aplicando una mayor densidad de corriente y con mayores concentraciones de Cl⁻ (303.4 y 455 mg L⁻¹ Cl⁻) se obtienen remociones completas del N-NH₄⁺ en un menor tiempo.

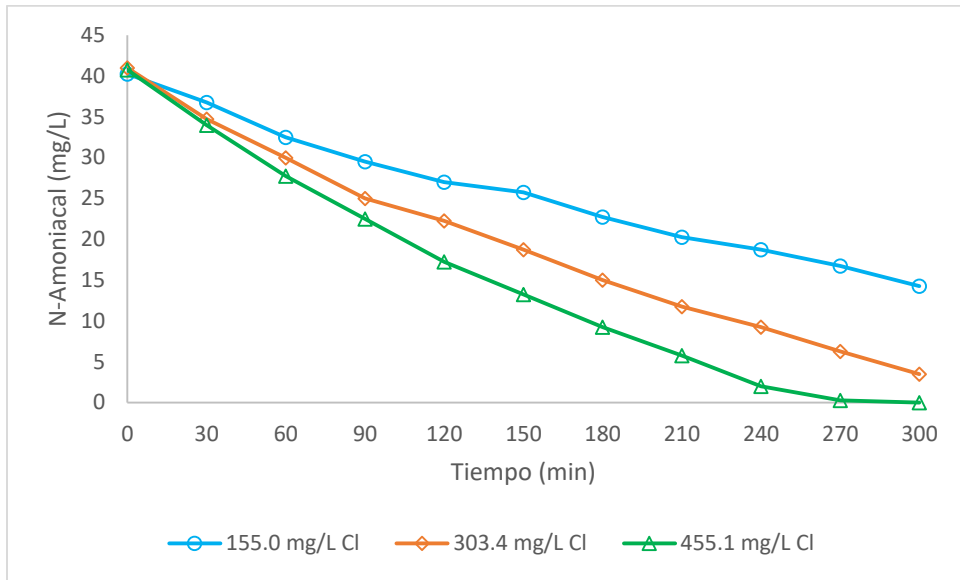


Figura 33 Efecto de la densidad de corriente (25.82 mA/cm^2) y de la concentración de cloruro en la remoción de nitrógeno amoniacaal

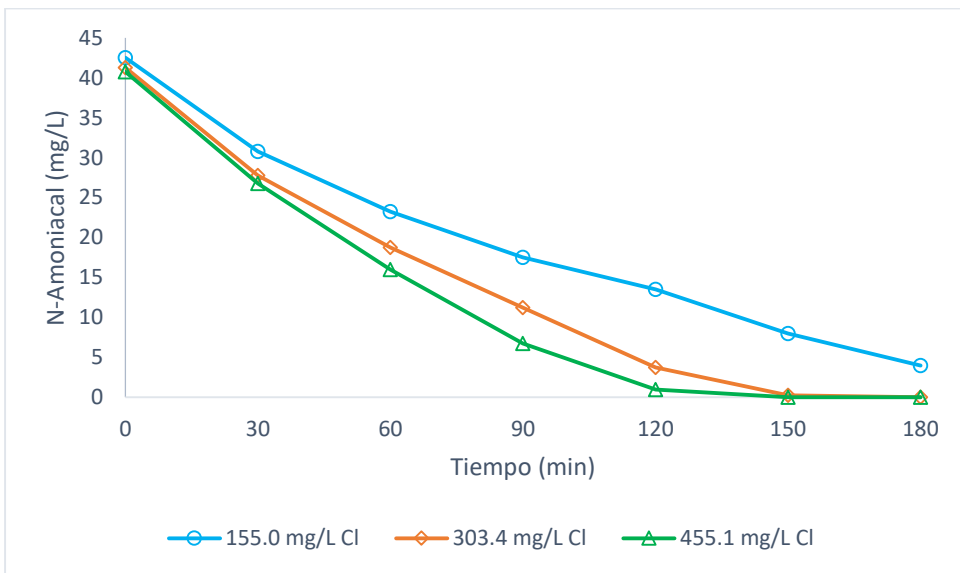


Figura 34 Efecto de la densidad de corriente (51.65 mA/cm^2) y de la concentración de cloruro en la remoción de nitrógeno amoniacaal

El seguimiento del pH en estos experimentos indicó que los valores descendieron rápidamente en el transcurso de los primeros 30 min (de 6.3 a 3.0 unidades) y continuó descendiendo lentamente hasta alcanzar un valor de 2.7

unidades al final de la reacción para los ensayos realizados con 25.82 mA/cm² (Figura 35) y de 5.63 a 2.78 unidades en los primeros 30 min descendiendo lentamente hasta alcanzar un valor de 2.58 unidades al final de la reacción con 51.65 mA/cm² (Figura 36). Este comportamiento, puede ser atribuido a las reacciones electroquímicas (ecuación 29 y ecuación 30) que tienen lugar en la superficie del ánodo. Reacciones electroquímicas como la electrolisis del agua o la oxidación de materia orgánica lidera la formación de iones hidrógeno (H⁺) causando las condiciones ácidas (Hussain et al., 2014). De esta manera, el pH ácido tiene un papel importante en la especiación de los compuestos intermedios y, como un punto clave, ayuda a prevenir la volatilización del nitrógeno amoniacal durante el proceso (Dbira et al., 2019).

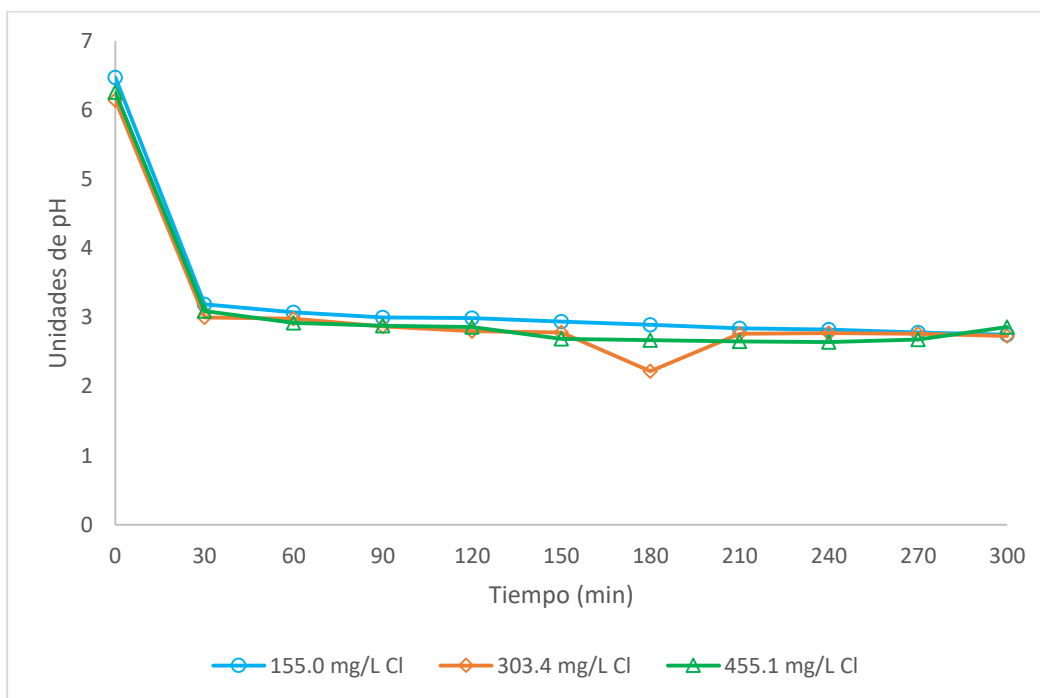
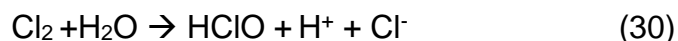


Figura 35 Cambios del pH con respecto al tiempo de operación aplicando 25.82 mA/cm²

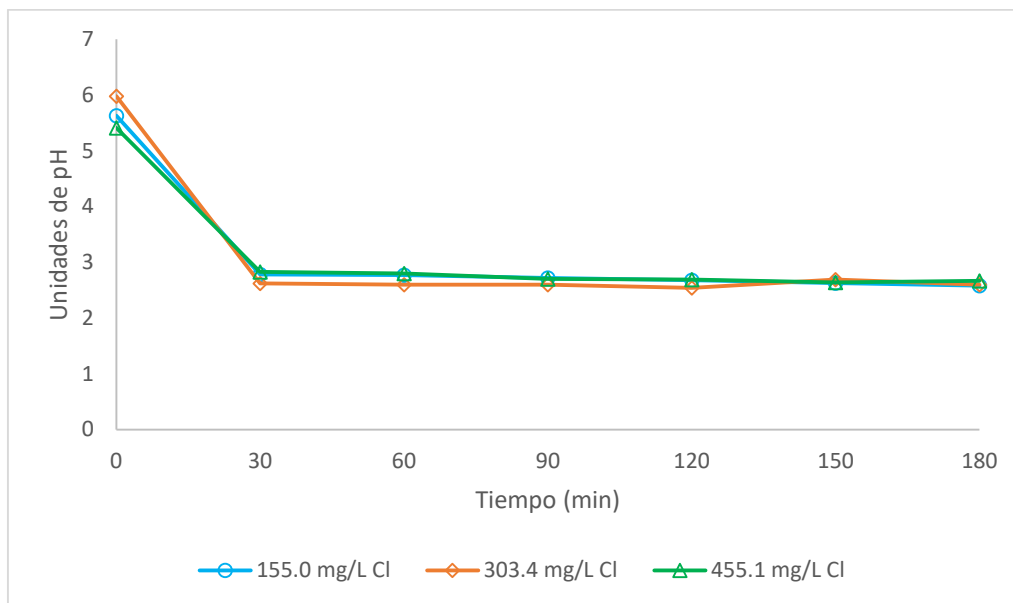


Figura 36 Cambios del pH con respecto al tiempo de operación aplicando 51.65 mA/cm²

En los ensayos con una densidad de corriente de 25.82 mA/cm², la temperatura indicó un incremento en 13°C el cual fue paulatino durante los primeros 9 - 150 min, la cual se mantuvo constante hasta el final de la reacción (Figura 37). En cambio, con una densidad de corriente de 51.65 mA/cm², la temperatura se incrementó considerablemente hasta alcanzar un máximo de 54.3 °C en un tiempo de 180 min (Figura 38). Wang et al. (2018) encontraron que bajo condiciones en el cual no se controla la temperatura, el incremento de esta (25.0 a 41.2 °C) aumentó la velocidad de oxidación del nitrógeno amoniacal presente en una muestra de agua. Este cambio en la temperatura es debido al aumento en la densidad de corriente la cual puede favorecer la velocidad de difusión, conductividad y la capacidad de adsorción, así como las reacciones de oxidación (Wang et al., 2018). Otra posible explicación es que parte de la energía cinética de los electrones que circulan en la corriente eléctrica se transforma en calor debido a los choques que sufren los átomos. Este cambio de temperatura también se encuentra relacionado con la resistividad y la conductividad ya que, a mayor resistividad y menor conductividad, la temperatura tendra a aumentar mientras que, a menor resistividad y mayor conductividad, la temperatura tendra a disminuir.

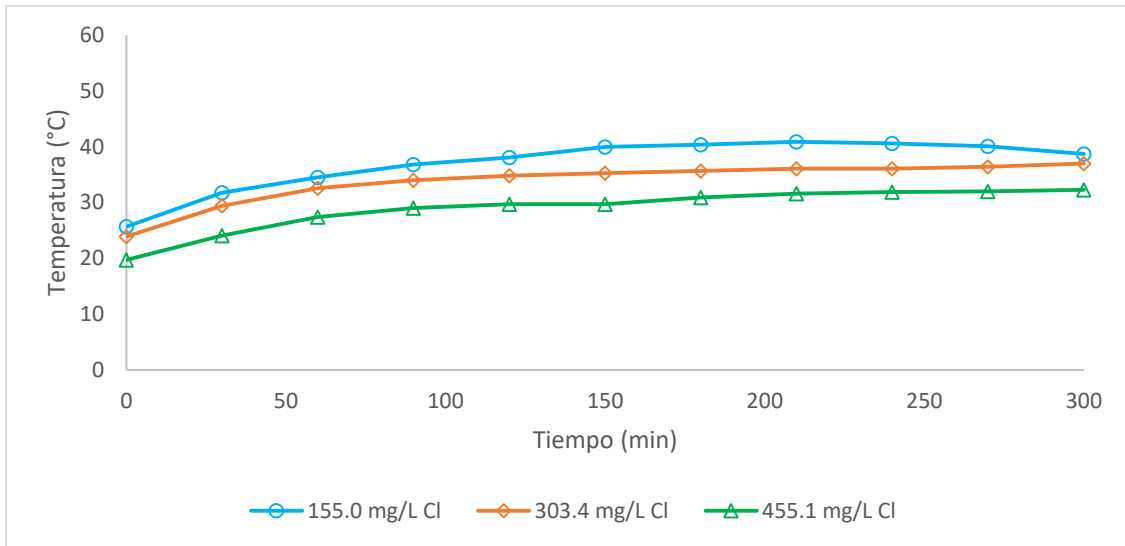


Figura 37 Cambios de la temperatura con respecto al tiempo aplicando 25.86 mA/cm²

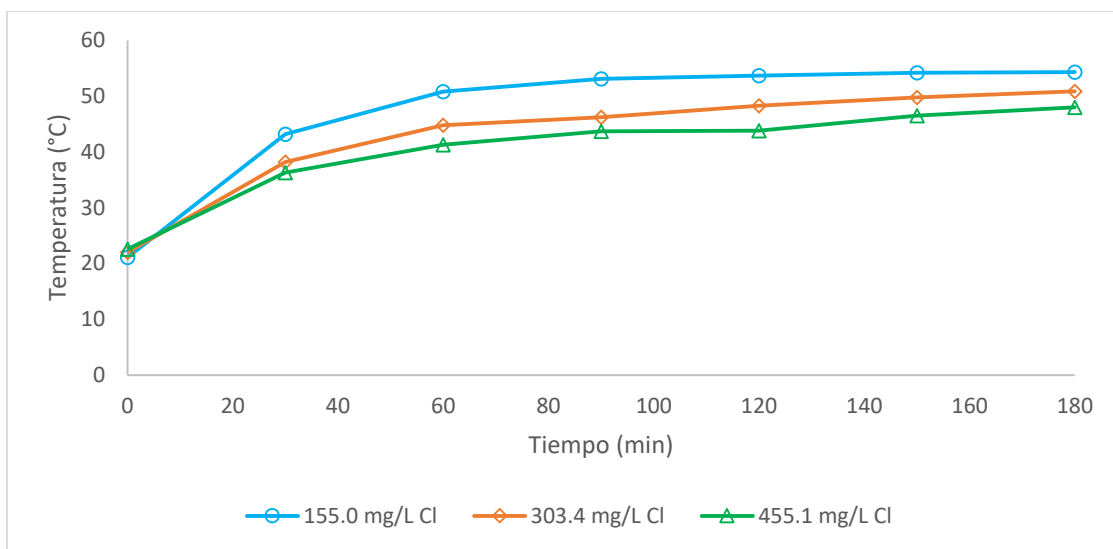


Figura 38 Cambio de la temperatura con respecto al tiempo aplicando 51.65 mA/cm²

La resistividad o conductividad del agua es una medida de la capacidad del agua para resistir o conducir una corriente eléctrica. Esta capacidad de resistir o conducir una corriente eléctrica está relacionada con los iones presentes en el agua. Una mayor concentración de iones implica una mayor conductividad eléctrica del agua (Cid, 2014). Esto puede ser observado en los cambios de la conductividad (Figura 39 y Figura 40) y resistencia (Figura 41 y Figura 42) los cuales sugieren que

con una concentración de $455.1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$, se obtiene una mayor conductividad y por lo tanto una menor resistividad. Este incremento en la conductividad y descenso en la resistividad puede deberse a la liberación de iones inorgánicos en la mineralización del nitrógeno o de la oxidación de las sales presentes en el agua durante el tratamiento electroquímico (Dbira et al., 2019).

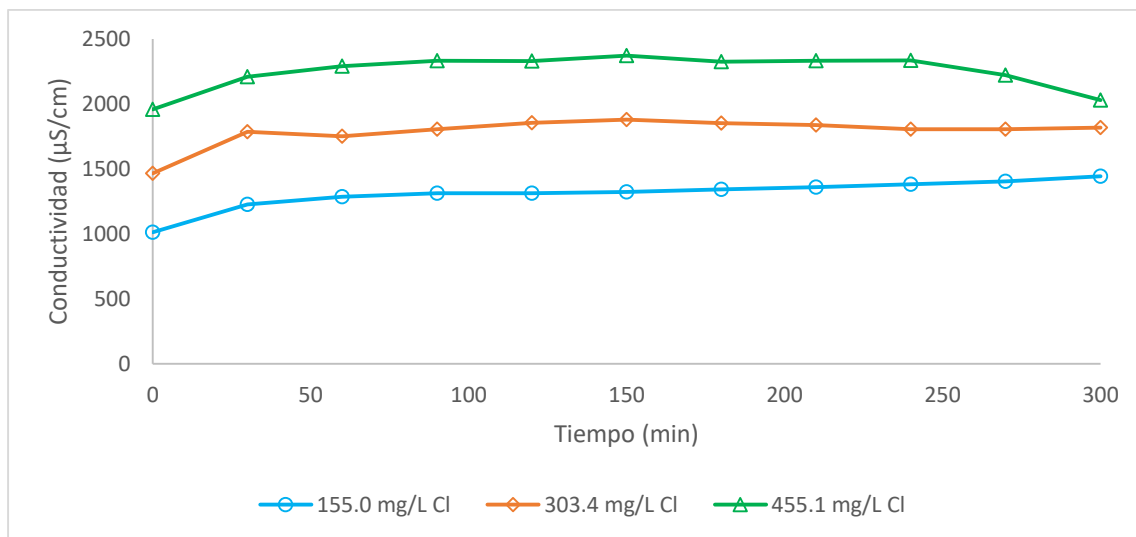


Figura 39 Cambio de la conductividad con respecto al tiempo aplicando 25.86 mA/cm^2

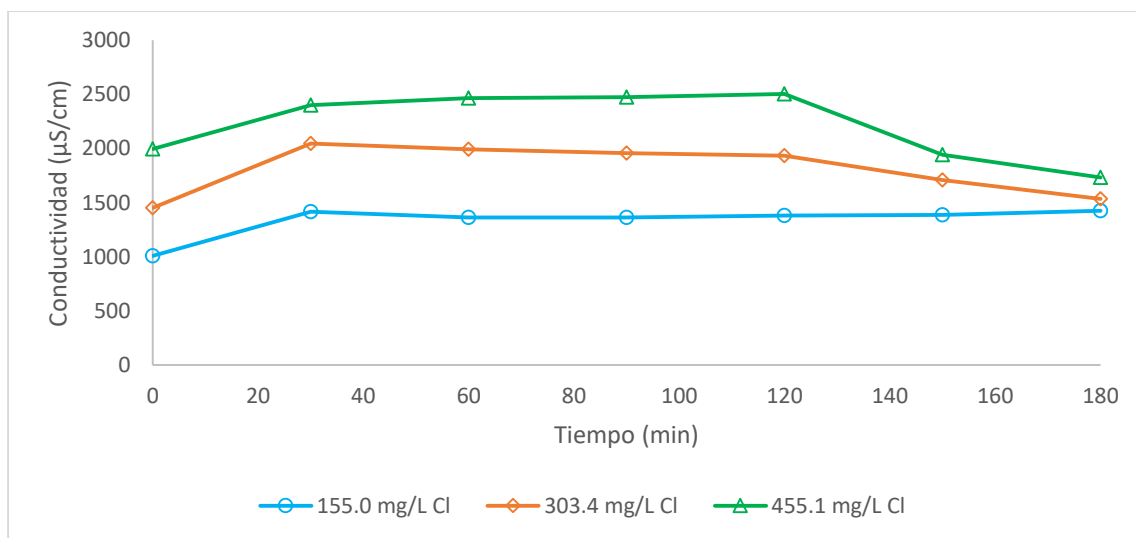


Figura 40 Cambio en la conductividad con respecto al tiempo aplicando 51.65 mA/cm^2

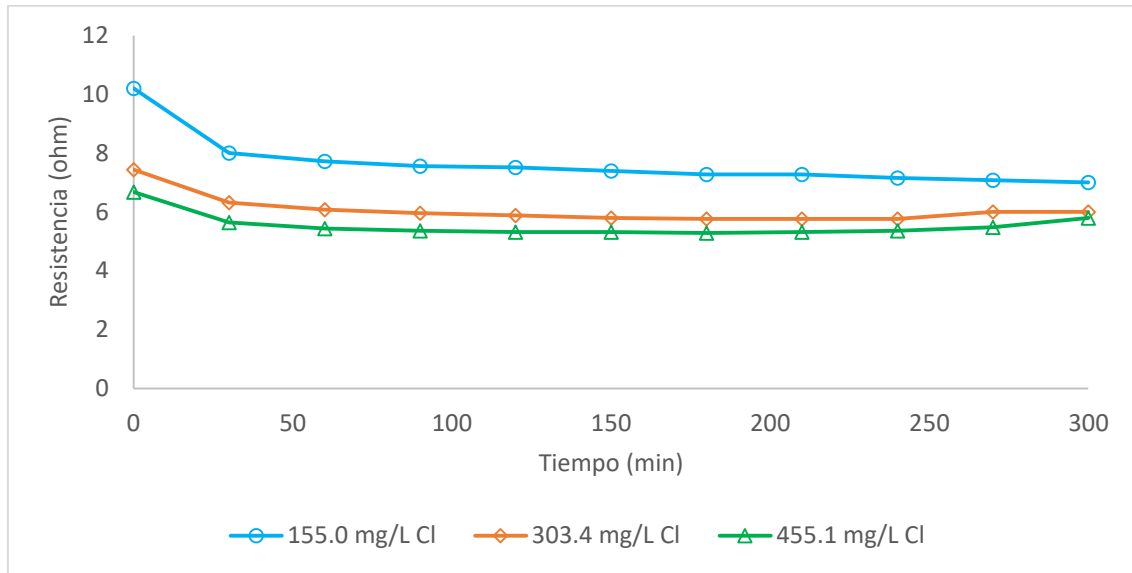


Figura 41 Cambio de la resistencia con respecto al tiempo aplicando 25.86 mA/cm²

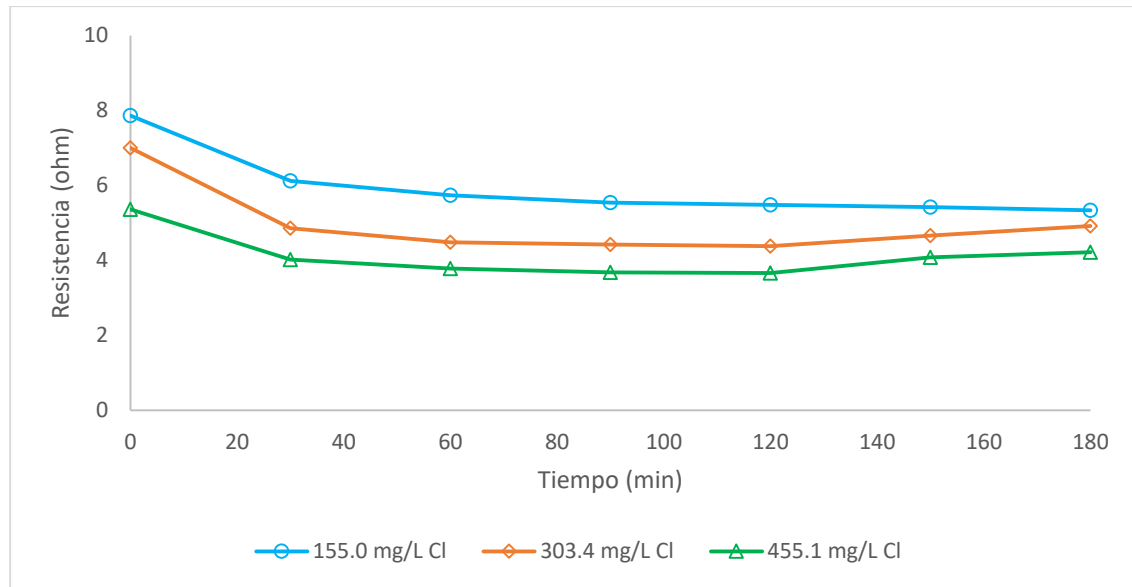


Figura 42 Cambio de la resistencia con respecto al tiempo aplicando 51.65 mA/cm²

Los resultados de las pruebas preliminares permitieron establecer los niveles de operación para las variables independientes, los cuales se presentan en la Tabla 26:

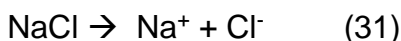
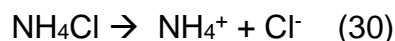
Tabla 26 Niveles bajos y altos de las variables de operación en la etapa 1

Parámetros	Niveles	
	-1	+1
NaCl (mg L ⁻¹)	415.05	665.07
Densidad de corriente (mA/cm ²)	25.82	51.65
Tiempo (min)	60	120

La variable tipo de electrodo se varió en dos niveles: Ti/IrO₂ y Ti/SnO₂.

4.1.2 Preparación de la solución sintética (etapa 1)

El agua residual sintética estuvo compuesta por NH₄Cl como el proveedor de nitrógeno amoniacal (ecuación 30) y NaCl como proveedor de cloruros (ecuación 31).



Mediante un análisis estequiométrico, se encontró que para obtener una concentración fija de N-NH₄⁺ de 40 mg L⁻¹, la cual es una concentración próxima a la frecuentemente determinada en un agua residual municipal, se requiere de 191 mg L⁻¹ de NH₄Cl. Para obtener los distintos niveles de concentración de cloruros, se requieren 415.05, 540.06 y 665.07 mg L⁻¹ de NaCl para obtener concentraciones totales de cloruros en el agua de 251.85, 327.71 y 403.57 mg L⁻¹ de Cl⁻, respectivamente. Para mejorar la conductividad de la solución se adicionaron 244.01 mg L⁻¹ de Na₂SO₄ obteniendo así una concentración de 165 mg L⁻¹ de SO₄²⁻. El Na₂SO₄ se adicionó de manera constante en todas las corridas experimentales.

4.1.3 Evaluación del efecto de las variables independientes y sus interacciones sobre la remoción del nitrógeno amoniacal

El procedimiento electroquímico fue realizado de acuerdo con el orden de los ensayos indicados en la Tabla 18. Como se ha indicado anteriormente, en esta investigación se usó un diseño factorial 2^4 con seis puntos centrales obteniendo un total de 22 ensayos experimentales. Los ensayos en los puntos centrales fueron agregados al diseño con el fin de tener un mejor estimado del error durante el cálculo estadístico obteniendo de esta manera, resultados más confiables en la evaluación del efecto de las variables de estudio sobre las variables de respuesta.

Cada una de las variables se estudió a dos niveles de acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas preliminares (Tabla 26). Todos los ensayos se realizaron en el laboratorio de la Planta piloto del instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) en Jiutepec, Morelos. En cada uno de los ensayos se dio seguimiento a los cambios de conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$), potencial de hidrógeno (pH), temperatura ($^{\circ}\text{C}$), NO_2^- y NO_3^- (mg L^{-1}).

En la Tabla 27 se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los 22 ensayos realizados de forma aleatoria con agua sintética de acuerdo al diseño factorial 2^4 . El nitrógeno amoniacal fue medido al final del tiempo de reacción.

Tabla 27 Resultados del diseño de experimental 2^4 con seis puntos centrales.

Orden aleatorio	Ensayo	Tiempo (min)	NaCl (mg L^{-1})	Densidad de corriente (mA/cm^2)	Tipo de ánodo	mg L^{-1} de N-Amoniacal
5	1	60	415.05	25.82	Ti/IrO ₂	27.5
16	2	120	415.05	25.82	Ti/IrO ₂	18.0
10	3	60	665.07	25.82	Ti/IrO ₂	25.5
4	4	120	665.07	25.82	Ti/IrO ₂	15.0
6	5	60	415.05	51.65	Ti/IrO ₂	16.0
3	6	120	415.05	51.65	Ti/IrO ₂	0.5
11	7	60	665.07	51.65	Ti/IrO ₂	12.7
17	8	120	665.07	51.65	Ti/IrO ₂	0.2
9	9	60	415.05	25.82	Ti/SnO ₂	27.5
8	10	120	415.05	25.82	Ti/SnO ₂	17.5
7	11	60	665.07	25.82	Ti/SnO ₂	25.2
21	12	120	665.07	25.82	Ti/SnO ₂	13.7

Orden aleatorio	Ensayo	Tiempo (min)	NaCl (mg L ⁻¹)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Tipo de ánodo	mg L ⁻¹ de N-Amoniacal
1	13	60	415.05	51.65	Ti/SnO ₂	16.0
20	14	120	415.05	51.65	Ti/SnO ₂	2.5
13	15	60	665.07	51.65	Ti/SnO ₂	13.0
19	16	120	665.07	51.65	Ti/SnO ₂	0
22	17	90	540.06	38.73	Ti/SnO ₂	11.2
15	18	90	540.06	38.73	Ti/SnO ₂	11.5
14	19	90	540.06	38.73	Ti/SnO ₂	12.2
2	20	90	540.06	38.73	Ti/IrO ₂	12.7
12	21	90	540.06	38.73	Ti/IrO ₂	12.5
18	22	90	540.06	38.73	Ti/IrO ₂	14.0

Los ensayos 17, 18, 19, 20, 21 y 22 fueron los puntos centrales del diseño experimental. Entre estos ensayos se puede observar que la variable de respuesta oscila entre 11.2 a 14.0 mg L⁻¹ de nitrógeno amoniacal. Como su nombre lo indica, los puntos centrales son conformados por el valor intermedio entre los niveles (mínimo y máximo) de cada factor y es por esto que los resultados obtenidos en estos ensayos son considerados como un resultado acertado, contribuyendo de esta manera con un análisis estadístico confiable.

De los 22 ensayos realizados, el ensayo 8 y 16 presentaron los mejores valores de remoción de nitrógeno amoniacal (99.36 y 100 % de remoción). Como se aprecia en la Tabla 27, ambos ensayos se realizaron bajo las mismas condiciones de operación (tiempo de 120 min, dosis de NaCl de 665.07 mg L⁻¹ y una densidad de corriente de 51.65 mA/cm²) variando únicamente el tipo de ánodo utilizado.

La relación empírica entre la variable de respuesta y las variables de estudio se expresa mediante la siguiente ecuación (32):

$$\text{Remoción de N-Amoniacal} = 13.875 - 6.0 \cdot \text{Tiempo} - 1.25 \cdot \text{NaCl} - 6.8125 \cdot \text{Densidad de corriente} + 0.193182 \cdot \text{Ánodo} + 0.0625 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{NaCl} - 0.8125 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{Densidad de corriente} + 0.125 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{Densidad de corriente} - 0.1875 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{Ánodo} + 0.25 \cdot \text{Densidad de corriente} \cdot \text{Ánodo} \quad (32)$$

Esta ecuación lineal (ecuación del modelo) puede ser validada evaluando la significancia del coeficiente de determinación (R^2) y el coeficiente de determinación ajustado (R^2_{aj}). Estos coeficientes (R^2 y R^2_{aj}) explican la variabilidad del modelo frente a la variación total, cuantificadas a través de la suma de cuadrados o por el cuadrado medio (Gutiérrez y de la Vara, 2012). Se revisaron los efectos principales, interacciones dobles, triples y cuádruples. Los efectos principales y una doble resultaron tener una mayor significancia. En este diseño experimental, se obtuvo una $R^2 = 98.10$ indicando que el 1.90 % de la variabilidad de los datos, no pueden ser explicados por el modelo (ecuación 32). El valor de R^2_{aj} es de 96.373 %. Se recomienda que la $R^2_{aj} >$ al 70 % (Gutiérrez y de la Vara, 2012), por lo que el modelo ajustado es bueno y explica el 96.37 % de la variabilidad de la remoción de $N-NH_4^+$ en el diseño. Esto significa que los factores estudiados (tiempo de operación, cantidad de NaCl, densidad de corriente y tipo de ánodo) explican un buen porcentaje de la variabilidad observada en la variable de respuesta (remoción de $N-NH_4^+$).

Para el análisis estadístico de los resultados experimentales se aplicó un análisis de varianza (ANOVA). En la Tabla 28 se presenta el ANOVA obtenido para cada variable estudiada.

Tabla 28 ANOVA del diseño factorial 2^4 con seis puntos centrales.

Factores	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo (min)	576.0	1	576.0	241.16	0.0000
B:NaCl (mg L ⁻¹)	25.0	1	25.0	10.47	0.0079
C:Densidad de corriente (mA/cm ²)	742.563	1	742.563	310.90	0.0000
D:Anodo	0.821023	1	0.821023	0.34	0.5695
AB	0.0625	1	0.0625	0.03	0.8744
AC	10.5625	1	10.5625	4.42	0.0593
AD	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
BC	0.25	1	0.25	0.10	0.7524
BD	0.5625	1	0.5625	0.24	0.6370
CD	1.0	1	1.0	0.42	0.5309
Error total	26.2727	11	2.38843		
Total (corr.)	1383.09	21			

Se seleccionó un valor de confianza del 95% de manera que los factores que presenten un Valor P < 0.05 (1.0 – 0.95) tendrán un efecto significativo sobre la variable de respuesta. Este valor P, es definido como el factor que determina la significancia observada (Gutiérrez y de la Vara, 2012) e indica que el tiempo, la dosis de NaCl y la densidad de corriente, son los factores con los efectos más significativos en la remoción de N-NH₄⁺. Para mejorar el ajuste del modelo, se seleccionó una ecuación lineal considerando solo las variables estadísticamente significativas y la doble interacción debido a que su valor de probabilidad es cercano al valor de p. Por lo tanto, la ecuación queda de la siguiente manera (ecuación 33):

$$\text{Remoción de N-Amoniacal} = 13.875 - 6.0 \cdot \text{Tiempo} - 1.25 \cdot \text{NaCl} - 6.8125 \cdot \text{Densidad de corriente} - 0.8125 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{Densidad de corriente} \quad (33)$$

El valor de R² para este modelo fue de 97.90 % indicando que un 2.1 % de la variabilidad de los datos no pueden ser explicados. El valor de R²aj es de 97.41 %, lo cual indica que, el modelo elegido explica el 97.41 % de la variabilidad de la remoción de N-NH₄⁺, 1.04 % más que el modelo que consideraba la variable de tipo de ánodo.

El análisis estadístico de los resultados obtenidos (ANOVA) considerando solo las variables estadísticamente significativas se presentan en la Tabla 29.

Tabla 29 ANOVA del diseño factorial 2⁴ con seis puntos centrales considerando solamente las variables estadísticamente significativas

Factores	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo (min)	576.0	1	576.0	338.02	0.0000
B:NaCl (mg L ⁻¹)	25.0	1	25.0	14.67	0.0013
C:Corriente (mA/cm ²)	742.563	1	742.563	435.76	0.0000
AC	10.5625	1	10.5625	6.20	0.0234
Error total	28.9688	17	1.70404		
Total (corr.)	1383.09	21			

En el modelo anterior, los cambios en los valores de tiempo, cantidad de NaCl y densidad de corriente, son los que generan un mayor impacto en los resultados de la variable de respuesta. Con el fin de representar de manera más clara las contribuciones de cada factor y de las interacciones para la remoción de N-NH_4^+ , se recurrió al diagrama de Pareto (Figura 43).

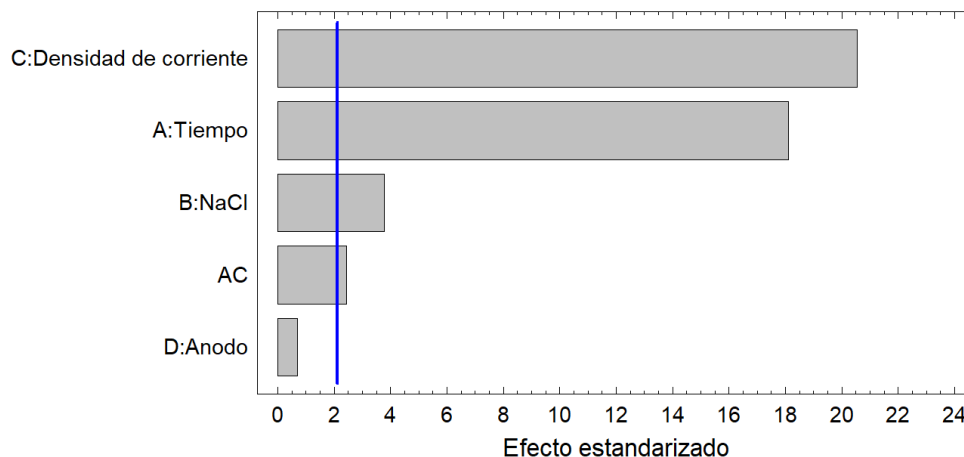


Figura 43 Diagrama de Pareto estandarizado para el diseño 2^4 con seis puntos al centro

Como este grafico indica, la densidad de corriente, el tiempo y la cantidad de NaCl tienen un efecto significativo en la remoción de N-NH_4^+ . Sin embargo, el tipo de ánodo no. De igual forma, esto puede ser observado en el gráfico de probabilidad normal de los efectos estandarizados el cual permite determinar la magnitud, la dirección y la importancia de los efectos. En la Figura 44, los efectos que están más distantes de 0 son estadísticamente significativos (C, A y B).

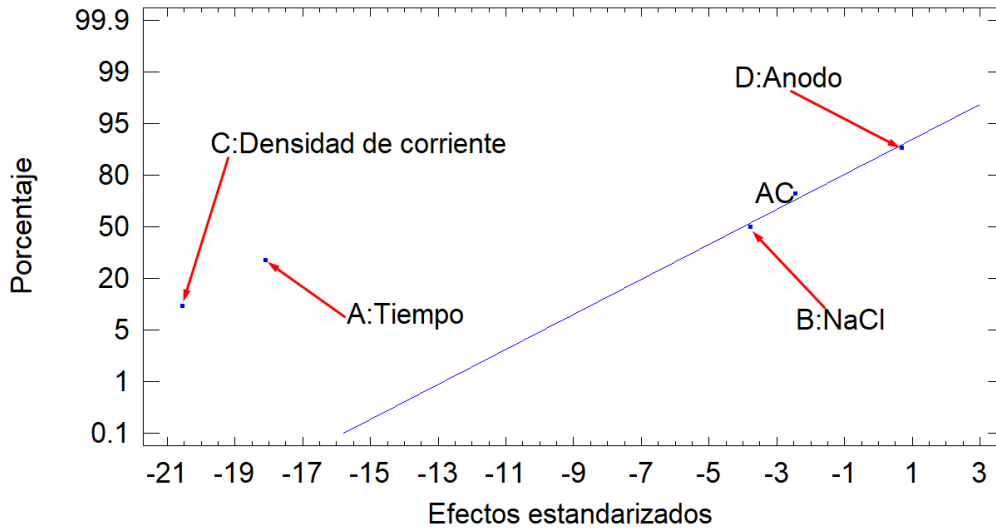


Figura 44 Grafica de probabilidad normal de los efectos estandarizados

En la Figura 45 se observa que ocurre una mayor disminución del N-NH_4^+ cuando se utilizan niveles altos de los valores de los parámetros de operación. La densidad de corriente (51.65 mA/cm^2) tiene un mayor efecto en la disminución del N-NH_4^+ , seguido del tiempo de operación (120 min) y de la cantidad de NaCl (665.07 mg L^{-1}).

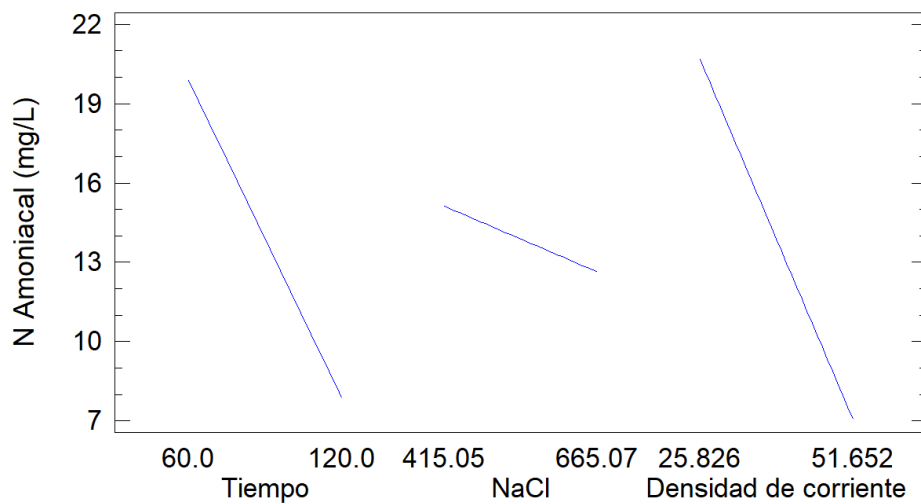


Figura 45 Efecto de los factores significativos sobre la remoción de nitrógeno amoniacal en agua sintética

Estos resultados obtenidos concuerdan con lo mencionado por Li et al (2011) los cuales mencionan que la densidad de corriente, el tiempo de electrolisis y la concentración de iones cloruro son los factores más importantes en un proceso de electrooxidación. El incremento en la eliminación del N-NH_4^+ por aumento de la densidad de corriente es debido casi en su totalidad por la reacción con cloro libre.

El tipo de ánodo utilizado no representó un efecto significativo sobre la variable de respuesta (Figura 46). Por esta razón, se puede decir que la aplicación de un electrodo u otro no muestra gran diferencia en el resultado final del proceso. Sin embargo, es recomendable el uso del ánodo de Ti/SnO_2 ya que tiene un valor más alto de sobre potencial para la evolución de oxígeno (pobre generación de oxígeno) comparado con el Ti/IrO_2 , lo cual reduce la competencia entre el proceso de electrooxidación y evolución de oxígeno favoreciendo los mecanismos de oxidación (López et al., 2015).

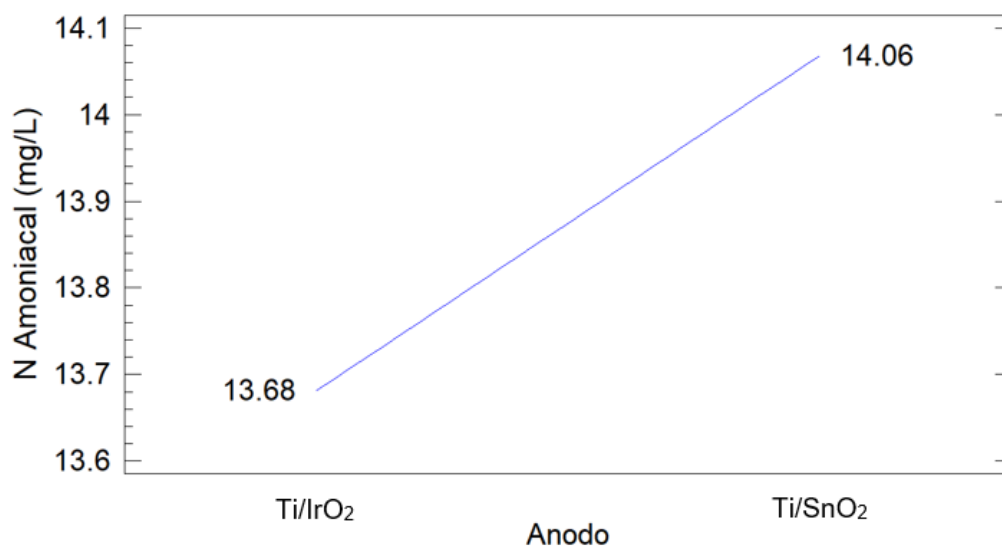


Figura 46 Efecto del tipo de ánodo sobre la remoción de nitrógeno amoniacal en agua sintética

4.1.3.1 Superficies de respuesta y mejores condiciones de operación para la remoción de nitrógeno amoniacal en agua sintética

En la Figura 47 se presentan las superficies de respuesta que ilustran los efectos de los factores de densidad de corriente, tiempo y cantidad de NaCl. Como se ha mencionado con anterioridad, los mejores valores obtenidos se encuentran a niveles altos. Esto concuerda con el gráfico de respuesta de tipo cubo (Figura 48) para $N-NH_4^+$. Los mejores valores de los factores significativos para obtener el mayor rendimiento de remoción de nitrógeno amoniacal se muestran en la Tabla 30.

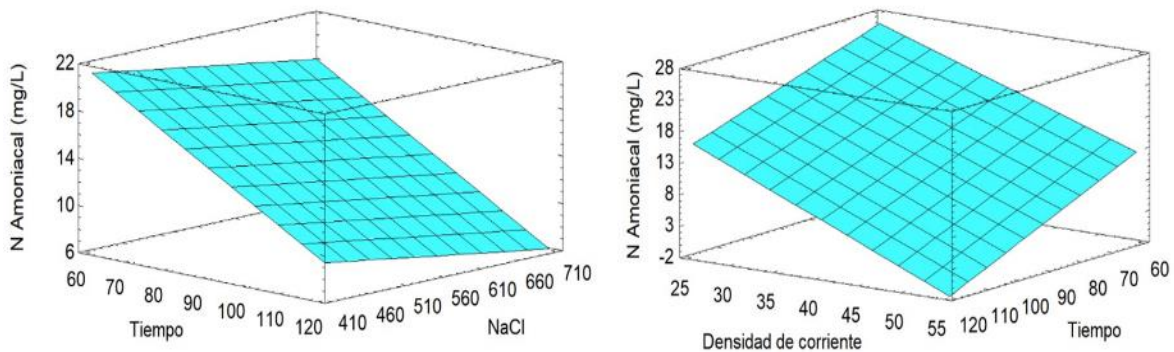


Figura 47 Superficie de respuesta que ilustra la correlación entre los factores significativos y la concentración del nitrógeno amoniacal en el agua sintética tratada

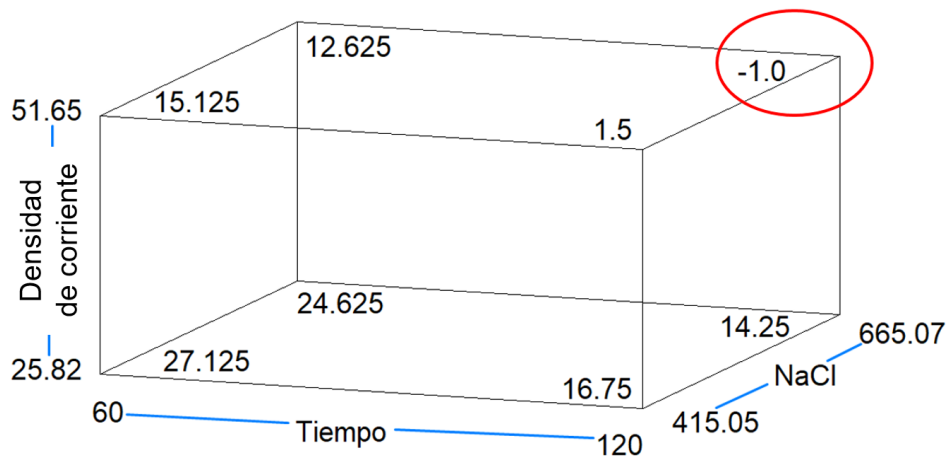


Figura 48 Grafico tipo cubo de los factores más significativos en los ensayos con agua sintética

Tabla 30 Mejores valores para los factores significativos evaluados en la remoción de nitrógeno amoniacal obtenidos mediante STHATGRAPHICS Centurion XV

Factor	Bajo	Alto	Mejores valores
Tiempo (min)	60	120	120
Cantidad de NaCl (mg L ⁻¹)	415.05	665.07	665.07
Densidad de corriente (mA/cm ²)	25.82	51.65	51.65
Ánodo	Ti/IrO ₂	Ti/SnO ₂	Ti/SnO ₂

Estos factores fueron obtenidos mediante el uso del software estadístico STHATGRAPHICS Centurion XV e indicaron que con niveles altos de operación (tiempo, cantidad de NaCl y densidad de corriente), se consigue minimizar la concentración de N-NH₄⁺. Sin embargo, los electrodos de Ti/IrO₂ y Ti/SnO₂ no representan un efecto significativo en la reducción del N-NH₄⁺ siendo posible elegir cualquiera de los dos.

Concentración inicial de N-NH₄⁺ en el influente: 40 mg L⁻¹

Concentración de N-NH₄⁺ en las mejores condiciones de operación: 0 mg L⁻¹

4.1.3.2 Valores estimados calculados para el agua sintética

La Tabla 31 representa los valores observados y estimados (ajustados) resultantes del cálculo estadístico usando el modelo ajustado (ecuación 33). En esta tabla se puede observar que en la fila 16 (ensayo 16) en donde se utilizó el ánodo de Ti/SnO₂, una dosis de 665.07 mg L⁻¹ de NaCl, un tiempo de 120 minutos y una densidad de corriente de 51.65 mA/cm² se obtiene el valor observado y estimado más bajo. Estos estimados coinciden con los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos ya que en poco menos de 120 minutos se obtuvo la completa remoción de N-NH₄⁺. Por lo tanto, los resultados son congruentes con lo reportado por otros autores los cuales alegan que, bajo una mayor densidad de corriente, se obtiene una mayor velocidad de reacción de oxidación del N-NH₄⁺ (Li y Liu., 2009).

El gráfico de dispersión de los valores predichos vs observados (Figura 49) muestra que existe una cercanía a la línea de tendencia, lo cual indica que el modelo no representa un sesgo en sus pronósticos ($R^2 = 0.98$). Estos estimados concuerdan con los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos ya que en poco menos de 120 minutos se obtuvo la completa remoción de $N-NH_4^+$.

Tabla 31 Resultados estimados para la remoción de nitrógeno amoniacal en agua sintética

<i>Fila</i>	<i>Valores observados</i>	<i>Valores ajustados</i>
1	27.5	27.125
2	18.0	16.75
3	25.5	24.625
4	15.0	14.25
5	16.0	15.125
6	0.5	1.5
7	12.75	12.625
8	0.25	-1.0
9	27.5	27.125
10	17.5	16.75
11	25.25	24.625
12	13.75	14.25
13	16.0	15.125
14	2.5	1.5
15	13.0	12.625
16	0.0	-1.0
17	11.25	13.875
18	11.5	13.875
19	12.25	13.875
20	12.75	13.875
21	12.5	13.875
22	14.0	13.875

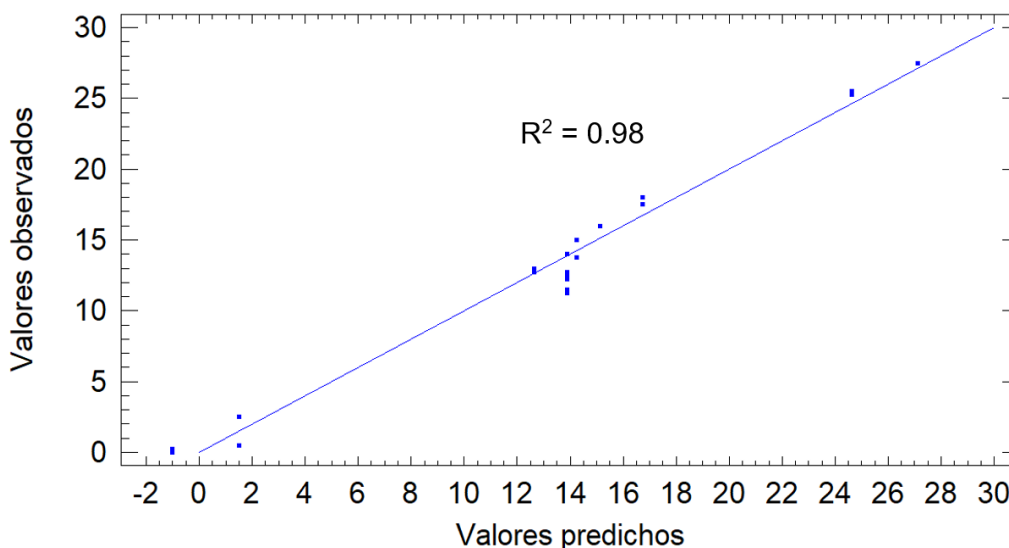


Figura 49 Relación entre los valores observados vs predichos de los ensayos con agua sintética ($R^2 = 0.98$)

El valor estimado en la fila 16, fue comprobado realizando un experimento (por triplicado) con los mejores valores para las variables de operación descritas en la Tabla 30. Estas pruebas tienen como finalidad demostrar que, aplicando los mejores valores para cada variable de operación, se obtiene una completa remoción del $N-NH_4^+$ en el agua a tratar.

4.1.3.3 Cinética de la remoción de nitrógeno amoniacal en agua sintética

Una cinética química estudia la velocidad a la que se producen reacciones, es decir, el modo en que la concentración de algunas especies varía en función del tiempo (Brown et al., 2004).

La cinética de la remoción de $N-NH_4^+$ se realizó con el ánodo de Ti/SnO_2 aplicando las mejores condiciones de operación: cantidad de 665.07 mg L^{-1} de $NaCl$, una densidad de corriente de 51.65 mA/cm^2 en un tiempo de 120 minutos. Las remociones del $N-NH_4^+$ determinadas en diferentes momentos del tiempo de la reacción se presentan en la Tabla 32 y se ilustran en la Figura 50a y Figura 50b. Se observa como a medida que transcurre el tiempo, se obtiene un descenso en la

concentración de N-NH₄⁺ dando como respuesta, un mayor porcentaje de degradación hasta alcanzar la completa remoción a los 100 minutos (0.1036 moles o 2.53 L de N₂ generados).

Tabla 32 Concentración de nitrógeno amoniacal respecto al tiempo de electrooxidación

Tiempo (min)	N-Amoniacal (mg L ⁻¹)	% de remoción de N-Amoniacal
0	39.00	0
20	28.00	28.20
40	20.00	48.71
60	12.25	68.58
80	5.25	86.53
100	0	100

Con la finalidad de predecir el comportamiento del proceso, los datos se ajustaron a modelos matemáticos de orden 0, 1 y 2. Se obtuvieron los siguientes coeficientes de determinación R² para los datos ajustados a modelos de orden 0, 1 y 2: 0.987, 0.954 y 0.785 respectivamente. Se observa que los resultados se ajustan mejor al modelo de orden cero, es decir la cinética de la reacción es de orden cero. Cuando una reacción es de orden cero, la velocidad de la reacción es constante e independiente de la concentración. La descripción de la cinética de orden cero se presenta mediante las ecuaciones (34) de forma diferencial y (35) de forma integrada.

$$\frac{d[\text{N-NH}_4^+]}{dt} = -k \quad (34)$$

$$[A_t] = -kt + [A_0] \quad (35)$$

Donde:

[A₀] es la concentración inicial de N-NH₄⁺ (mg L⁻¹),

[A_t] es la concentración de N-NH₄⁺ en el tiempo (mg L⁻¹),

t es el tiempo (minutos) y

k (mg N-NH₄⁺ L⁻¹ min⁻¹) es la constante de velocidad.

En la Figura 50 es posible observar que para la cinética de remoción de N-NH_4^+ con el ánodo de Ti/SnO_2 con una cantidad de 665.07 mg L^{-1} de NaCl y una densidad de corriente de 51.65 mA/cm^2 , se obtuvo una constante de velocidad de $0.3871 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}\text{min}^{-1}$ con una R^2 de 0.987 , por lo que se obtiene que un 1.26% de los datos, no se ajustan a la tendencia lineal. El consumo energético se define como la energía eléctrica consumida por cada unidad de peso de contaminante eliminada. El consumo energético obtenido aplicando las mejores condiciones de operación fue de $1.72 \text{ Wh mg}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$ removido.

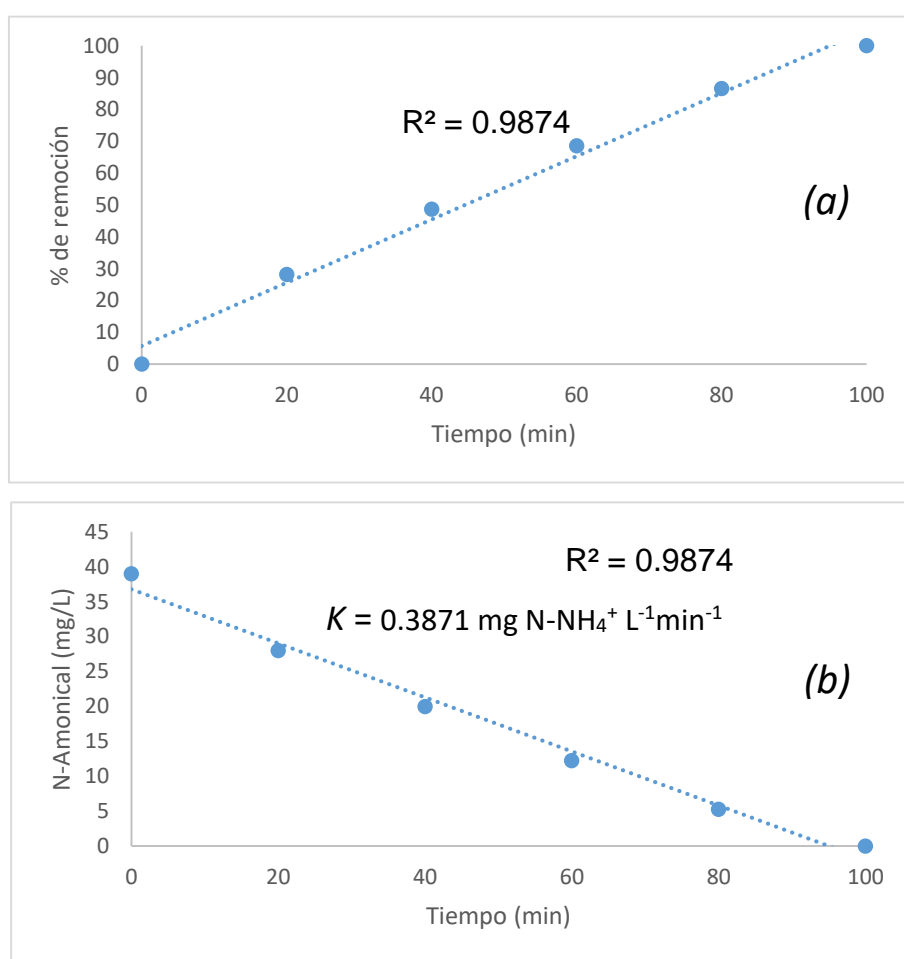


Figura 50 Ajuste cinético de orden cero para la remoción de nitrógeno amoniacal en agua sintética: a) % de remoción de N-NH_4^+ en el tiempo; b) concentración de N-NH_4^+ en el tiempo

4.2 Evaluación de la remoción simultánea de nitrógeno amoniacal y patógenos en efluentes secundarios (etapa 2)

La etapa 2 de esta investigación fue realizada con efluente secundario proveniente de la planta de tratamiento ECACCIV (Empresa para el Control de la Contaminación del Agua de Ciudad industrial del Valle de Cuernavaca) ubicada en Jiutepec, Morelos. La muestra de agua la cual fue caracterizada y sometida al tratamiento electroquímico, fue tomada en el punto de muestreo 4A antes del proceso de desinfección (Figura 51). Dicha muestra se almaceno en un contenedor plástico de 40 L y se mantuvo en un cuarto de baja temperatura para su preservación.



Figura 51 Punto de muestreo 4A de la planta ECACCIV

4.2.1 Caracterización de la muestra del efluente secundario

La muestra del efluente secundario obtenida en la planta de tratamiento ECACCIV fue posteriormente caracterizada en el laboratorio de la planta piloto del IMTA según los métodos descritos en el apartado 3.5. La Tabla 33 indica los valores obtenidos para cada parámetro de caracterización del agua residual a tratar.

Tabla 33 Características del efluente secundario obtenido en el punto de muestreo 4A de la planta de tratamiento de ECCACIV

Parámetro	Valores	Unidades
pH	7.35 ± 0.35	Unidades
Conductividad	1811 ± 176	µS/cm
Nitrito	0.006	mg L ⁻¹
Nitrato	1.0	mg L ⁻¹
Nitrógeno amoniacal	23.5 ± 2.0	mg L ⁻¹
Cloruro	259.0	mg L ⁻¹
Sulfato	108.0	mg L ⁻¹
DQO	343.43	mg L ⁻¹
Color	851	Unidades
Turbidez	40.2	NTU
Coliformes Totales (CT)	2,014,000.00	NMP/100 ml
<i>E.coli</i>	148,000.00	NMP/100 ml

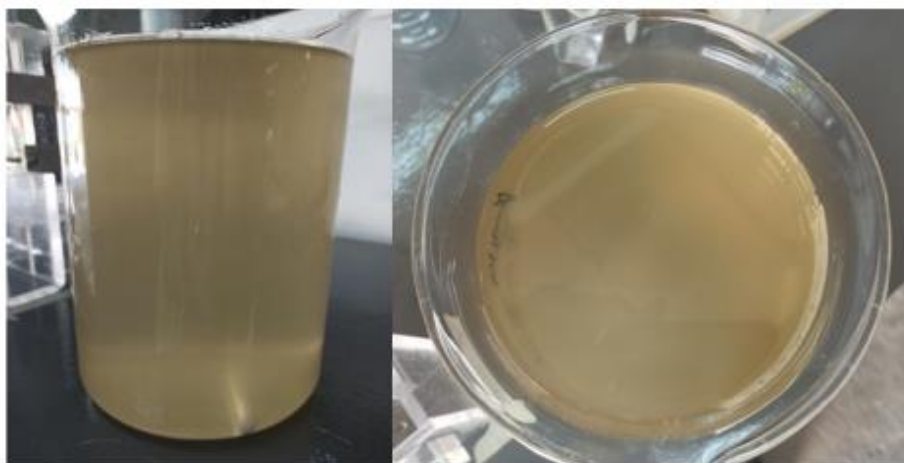


Figura 52 Apariencia del efluente secundario proveniente de la planta de tratamiento ECACCIV

La determinación de los CT y *E.coli* se realizó en el laboratorio de Calidad del Agua del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Para estos parámetros de calidad del agua, se empleó la técnica de Colilert descrita en el punto 3.6.6 Determinación de Coliformes Totales y *E.coli*.

4.2.2 Pruebas preliminares con el efluente secundario

Debido a la complejidad del agua residual, se realizaron pruebas preliminares para conocer el posible comportamiento del agua durante el proceso electroquímico.

Se realizaron 2 ensayos con el ánodo de Ti/SnO_2 variando la densidad de corriente en un tiempo de 300 minutos. La concentración de Cl^- en el agua se mantuvo a 259.0 mg L^{-1} . Los resultados se presentan en la Figura 53 y como se puede observar, la oxidación del N-NH_4^+ presente en el agua no ocurre de la misma manera que la observada en agua sintética (etapa 1). Este comportamiento puede ser debido a que las especies oxidantes generadas en el proceso electroquímico son utilizadas en la oxidación de materia orgánica fácilmente oxidante y otros compuestos en estado reducido presentes en el agua, causando una disminución en la velocidad oxidación del N-NH_4^+ . Sin embargo, al aumentar la densidad de corriente de 31.50 a 50.10 mA/cm^2 se observa un aumento en la velocidad de oxidación del N-NH_4^+ lo cual se puede atribuir al incremento en la transferencia de electrones entre el ánodo y el N-NH_4^+ contenido en la solución (Li et al., 2010).

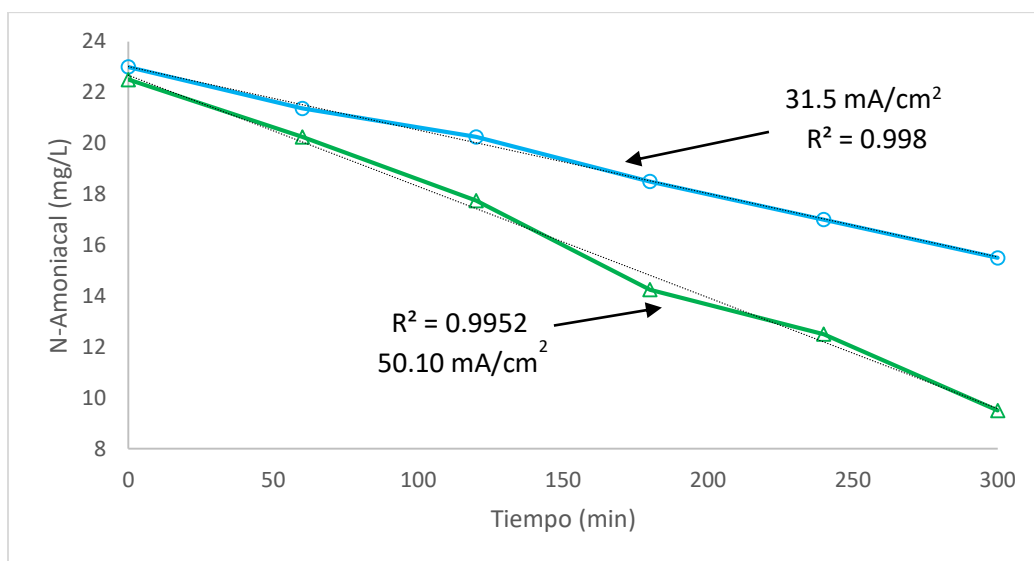


Figura 53 Resultados de los ensayos preliminares con el efluente secundario variando la densidad de corriente ($31.5 \text{ mA/cm}^2 - 51.10 \text{ mA/cm}^2$)

Con base en el comportamiento observado del agua residual durante el proceso electroquímico, se establecieron los niveles de las variables de operación los cuales se describen en la Tabla 34. Los ensayos para este diseño experimental se describen en la Tabla 20.

Tabla 34 Niveles de las variables de operación en la etapa 2

Parámetro	Niveles	
	-1	+1
Tiempo (min)	120	300
Densidad de corriente (mA/cm ²)	43.38	56.82
NaCl (mg L ⁻¹)	0	250
Ánodo	Ti/SnO ₂	
Cátodo	Acero Inoxidable	

4.2.3 Resultados de los ensayos según el diseño experimental propuesto para la evaluación de la remoción del nitrógeno amoniacal y patógenos en el efluente secundario

En esta etapa se utilizó un diseño factorial 2³ con tres puntos al centro obteniendo un total de 11 ensayos experimentales. De acuerdo a lo obtenido en la etapa 1 y en las pruebas preliminares de la etapa 2, en todos los ensayos se utilizó el ánodo Ti/SnO₂ y se consideraron como variables de estudio la cantidad de NaCl añadida (mg L⁻¹), la densidad de corriente (mA/cm²) y el tiempo (min) (Tabla 34). Todos los ensayos se realizaron en el laboratorio de la Planta Piloto del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) en Jiutepec, Morelos. En cada uno de los ensayos se les dio seguimiento a los cambios de conductividad (μS/cm), potencial de hidrógeno (pH), temperatura (°C), nitritos y nitratos (mg L⁻¹) y DQO (mg L⁻¹). También se determinó la concentración de CT y *E.coli* (NMP/100 ml) al final de cada ensayo electroquímico.

En la Tabla 35 y Tabla 36 se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los 11 ensayos realizados con el agua residual de acuerdo al diseño factorial 2^3 .

Tabla 35 Resultados del diseño experimental 2^3 con tres puntos centrales

Ensayo	Tiempo (min)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	NaCl (mg L ⁻¹)	N-Amoniacal (mg L ⁻¹)	% N-Amoniacal removido	DQO (mg L ⁻¹)	% DQO removido
1	120	43.38	0	14.3	38.63	154.87	54.90
2	300	43.38	0	0.78	96.59	125.48	63.46
3	120	56.82	0	6.40	72.53	131.30	61.77
4	300	56.82	0	0.0	100.00	70.76	79.40
5	120	43.38	250	13.00	43.72	160.01	53.41
6	300	43.38	250	0.0	100.00	128.46	62.59
7	120	56.82	250	6.99	70.38	138.60	59.64
8	300	56.82	250	0.0	100.00	89.01	74.08
9	210	50.10	125	3.15	86.54	147.65	57.01
10	210	50.10	125	3.24	86.09	144.33	57.97
11	210	50.10	125	3.75	83.03	145.48	57.64

Tabla 36 Resultados de remoción de CT y E.coli del diseño experimental 2^3

Ensayo	Tiempo (min)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	NaCl (mg L ⁻¹)	CT (NMP/100ml)	E.Coli (NMP/100ml)
1	120	43.38	0	< 1.0	< 1.0
2	300	43.38	0	< 1.0	< 1.0
3	120	56.82	0	< 1.0	< 1.0
4	300	56.82	0	< 1.0	< 1.0
5	120	43.38	250	< 1.0	< 1.0
6	300	43.38	250	< 1.0	< 1.0
7	120	56.82	250	< 1.0	< 1.0
8	300	56.82	250	< 1.0	< 1.0
9	210	50.10	125	< 1.0	< 1.0
10	210	50.10	125	< 1.0	< 1.0
11	210	50.10	125	< 1.0	< 1.0

En la tabla anterior, los ensayos 9,10 y 11 fueron los puntos centrales del diseño experimental. Entre estos, la variable de respuesta del N-NH₄⁺ osciló entre 2.95 y 4.12 mg L⁻¹ y entre 144.33 y 147.67 mg L⁻¹ para DQO. Los resultados de este diseño experimental indican que, en 4 de los 11 ensayos realizados (ensayo 2, 4, 6

y 8) se obtuvieron buenas remociones de N-NH₄⁺ y DQO. Los microorganismos utilizados como indicadores fueron desactivados en todos los experimentos obteniéndose concentraciones menores que el límite de cuantificación de la técnica.

La muestra de agua tratada presentaba una concentración inicial de 343.43 mg L⁻¹ de DQO. Se obtuvieron buenas eficiencias de remoción siendo en el mejor de los casos un 79.40 % de remoción (ensayo 4). La reducción en la DQO corresponde a la degradación de los productos iniciales y a la formación de especies químicas intermedias durante el tratamiento (Dbira et al., 2019). Esto indica que existe una relación con el tipo de compuestos orgánicos presentes en el agua y su afinidad e interacción con especies oxidantes, así como con las condiciones de operación (García, 2018).

La relación empírica entre la variable de respuesta y las variables de estudio se expresa mediante la siguiente ecuación (36):

$$\text{Remoción de N-Amoniacal} = 61.3093 - 0.191352 \cdot \text{Tiempo} - 0.893386 \cdot \text{Densidad de corriente} - 0.0212738 \cdot \text{NaCl} + 0.0027149 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{Densidad de corriente} - 8.22222 \cdot 10^{-7} \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{NaCl} + 0.000398213 \cdot \text{Densidad de corriente} \cdot \text{NaCl} \quad (36)$$

En este diseño experimental, se obtuvo una R² = 97.42 indicando que el 2.58 % de la variabilidad de los datos, no pueden ser explicados por el modelo (ecuación 36). El valor de R²_{aj} es de 93.55 % (mayor de 70%) el cual explica el 93.55 % de la variabilidad de la remoción de N-NH₄⁺ con una incertidumbre del 6.45 %.

De la misma forma que en la etapa 1, se realizó un análisis estadístico de los resultados obtenidos (ANOVA). En la Tabla 37 se presenta el análisis de varianza aplicado a los resultados experimentales de la etapa 2.

Tabla 37 ANOVA del diseño factorial 2³ con tres puntos centrales (etapa 2, con respecto a la remoción de N-NH₄⁺)

Factores	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo (min)	199.061	1	199.061	120.93	0.0004
B:Densidad de corriente (mA/cm ²)	26.9795	1	26.9795	16.39	0.0155
C:NaCl (mg L ⁻¹)	0.279005	1	0.279005	0.17	0.7017
AB	21.5365	1	21.5365	13.08	0.0224
AC	0.0006845	1	0.0006845	0.00	0.9847
BC	0.893785	1	0.893785	0.54	0.5021
Error total	6.58429	4	1.64607		
Total (corr.)	255.335	10			

Se seleccionó un valor de confianza del 95%. El Valor P indica que el tiempo, la densidad de corriente y su interacción, son los factores con los efectos más significativos en la remoción del N-NH₄⁺. Esto coincide con lo obtenido en la etapa 1 con agua sintética, sin embargo, la variable de cantidad de NaCl en este caso no tuvo un efecto estadísticamente significativo como en la etapa 1. Con el fin de mejorar el ajuste del modelo, se seleccionó una ecuación lineal considerando solo las variables estadísticamente significativas quedando la ecuación de la siguiente manera (ecuación 37):

$$\begin{aligned} \text{Remoción de N-Amoniacal} = & 58.6501 - \\ & 0.191455 \cdot \text{Tiempo} - 0.843609 \cdot \text{Densidad de} \\ & \text{corriente} + 0.0027149 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{Densidad de} \\ & \text{corriente} \end{aligned} \quad (37)$$

El valor de R² para este modelo fue de 96.96 % indicando que un 3.04 % de la variabilidad de los datos no pueden ser explicados. El valor de R²aj es de 95.66 %, lo cual indica que, el modelo con las variables estadísticamente significativas explica el 95.66 % de la variabilidad de la remoción de N-NH₄⁺, 2.11% más que el modelo que consideraba la variable de dosis de NaCl. El análisis estadístico de los resultados obtenidos (ANOVA) considerando solo las variables estadísticamente significativas se presentan en la Tabla 38.

Tabla 38 ANOVA del diseño factorial 2^3 con tres puntos centrales (etapa 2, con respecto a la remoción de $N-NH_4^+$ considerando solo las variables estadísticamente significativas)

Factores	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo (min)	199.061	1	199.061	179.62	0.0000
B:Densidad de corriente (mA/cm ²)	26.9795	1	26.9795	24.34	0.0017
AB	21.5365	1	21.5365	19.43	0.0031
Error total	7.75777	7	1.10825		
Total (corr.)	255.335	10			

Como ya se mencionó, el efecto de las variables se puede ilustrar gráficamente mediante el diagrama de Pareto. Los gráficos de Pareto y de probabilidad normal estandarizada se presentan en la Figura 54 y Figura 55 respectivamente. La variable que tiene un mayor efecto en la remoción del $N-NH_4^+$ es el tiempo, seguido de la densidad de corriente.

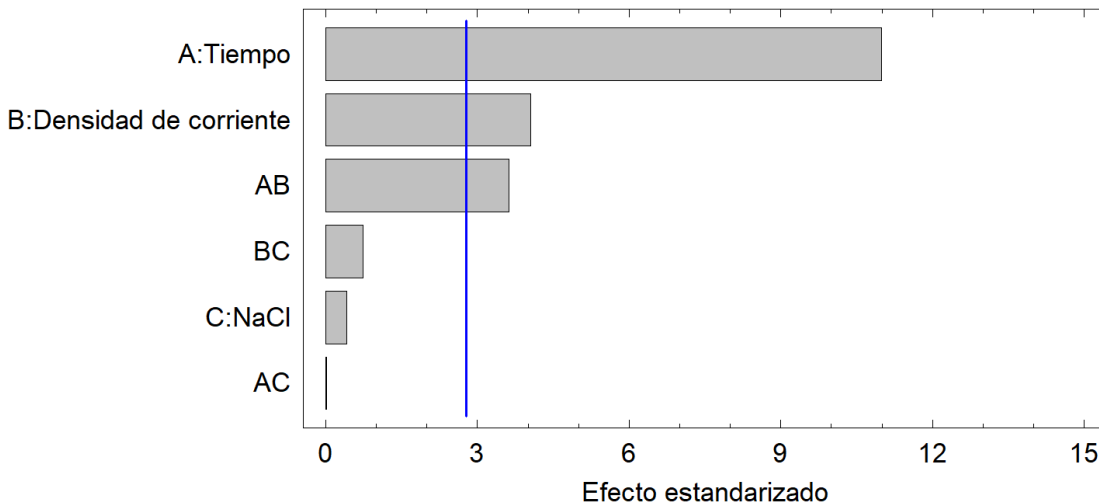


Figura 54 Diagrama de Pareto estandarizado para el diseño 2^3 con tres puntos centrales en la etapa 2

Estos resultados coinciden con el gráfico de probabilidad normal de los efectos estandarizados (Figura 55) el cual indica que la variable que tiene una mayor magnitud y por lo tanto, un mayor efecto en la remoción de $N-NH_4^+$ es el tiempo (A), seguido de la densidad de corriente (B).

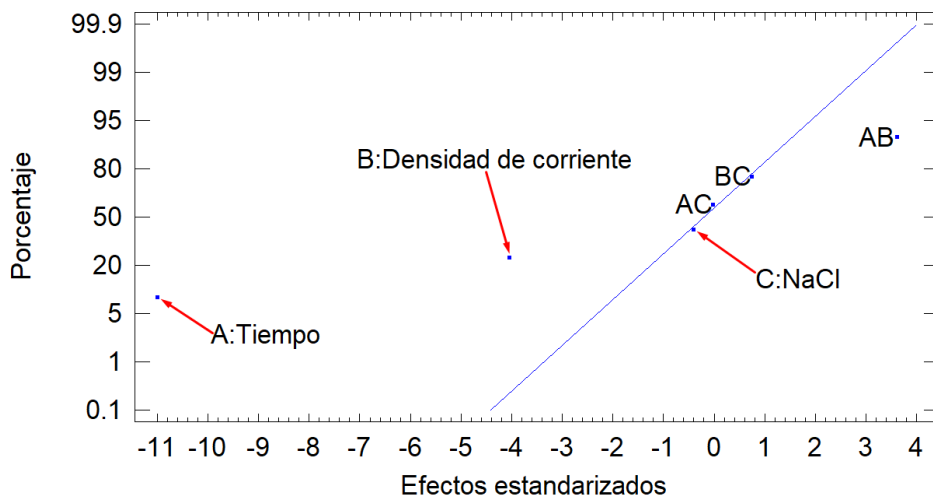


Figura 55 Gráfica de probabilidad normal de los efectos estandarizados en la etapa 2

En la Figura 56 se observa que ocurre una disminución del $N-NH_4^+$ cuando se utilizan niveles altos de operación. El tiempo (300 min) tiene un mayor efecto en la remoción del $N-NH_4^+$, seguido de la densidad de corriente (56.82 mA/cm²).

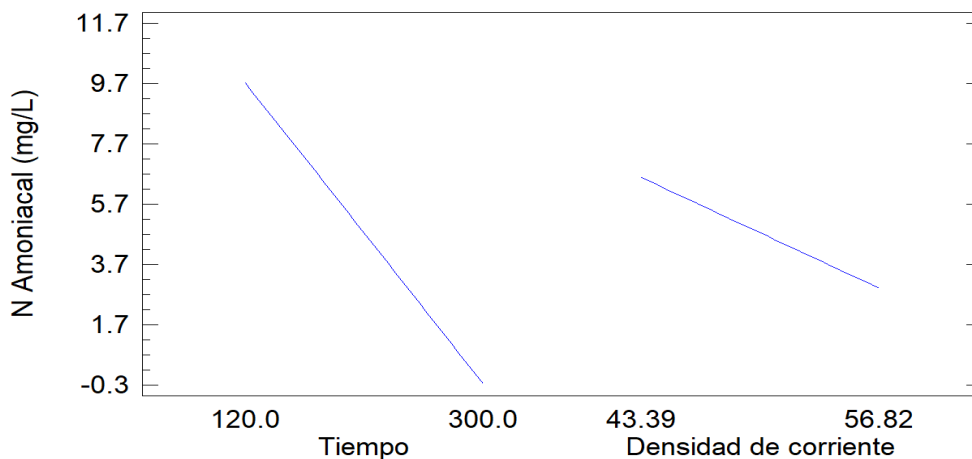


Figura 56 Efecto de los factores sobre la remoción de $N-NH_4^+$ en la etapa 2

Esto concuerda con lo obtenido en las pruebas con agua sintética (etapa 1) siendo el tiempo y la densidad de corriente los factores más significativos en el proceso de electrooxidación. Sin embargo, la variable de cantidad de NaCl no

presento un efecto significativo (diferencia de 0.373 unidades) en la remoción del N-NH_4^+ lo cual es posiblemente debido a que el agua residual contiene iones suficientes para realizar la oxidación (Figura 57). El N-NH_4^+ desciende significativamente con NaCl , lo cual prueba que tiene un papel importante durante el proceso electroquímico de la oxidación del amonio (Deng y Englehardt 2007).

En un estudio (Ding et al., 2017) determinaron que una concentración de 250 mg L^{-1} de Cl^- en el agua puede ser suficiente para la remoción de N-NH_4^+ . La concentración inicial de Cl^- en el efluente de agua residual fue de 259 mg L^{-1} , por lo que, según los resultados obtenidos, fue posible realizar una buena oxidación del N-NH_4^+ comprobando lo encontrado por Ding et al. (2007).

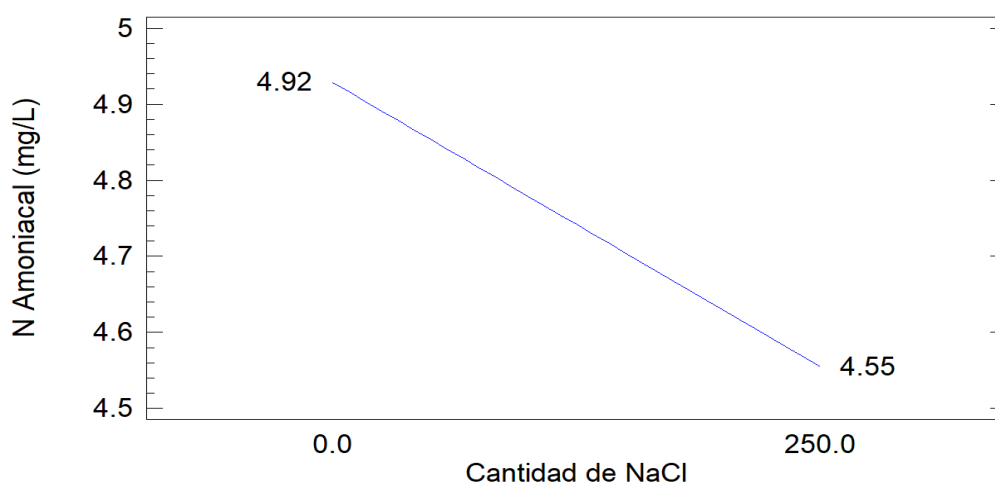


Figura 57 Efecto de la cantidad de NaCl (mg L^{-1}) sobre la remoción de N-NH_4^+ en la etapa 2

4.2.4 Superficies de respuesta y mejores condiciones de operación para la remoción del nitrógeno amoniacal en el efluente secundario

En la Figura 58 se presentan las superficies de respuesta que ilustran los efectos de los factores de tiempo, densidad de corriente y cantidad de NaCl sobre la concentración del N-NH_4^+ en el efluente secundario tratado. Estos diagramas indican que se obtienen mejores resultados en la remoción de N-NH_4^+ cuando el

tiempo y la densidad de corriente se encuentran a niveles altos de operación. Según la Figura 58 y Figura 59, la cantidad de NaCl presenta la misma respuesta para ambos niveles, siendo preferible la no adición de NaCl.

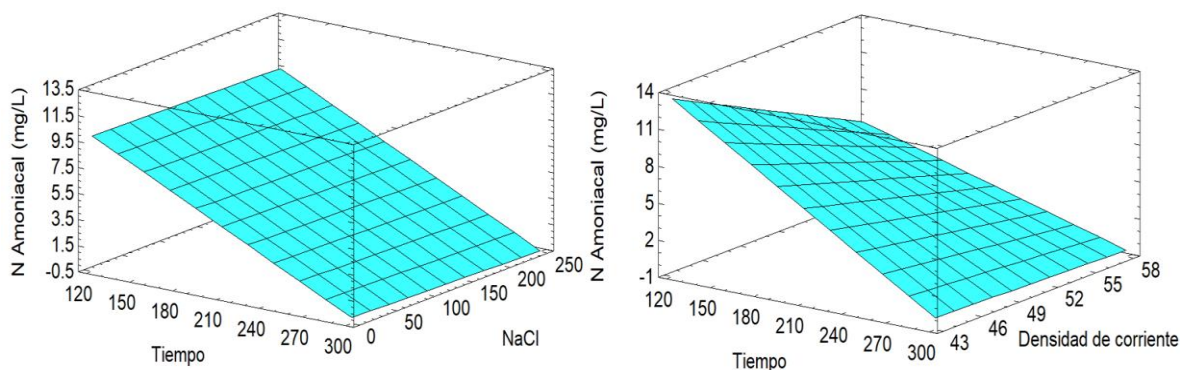


Figura 58 Superficie de respuesta estimada en la remoción de $N-NH_4^+$ de la etapa 2 (tiempo = min, Corriente = mA/cm², cantidad de NaCl = mg L⁻¹)

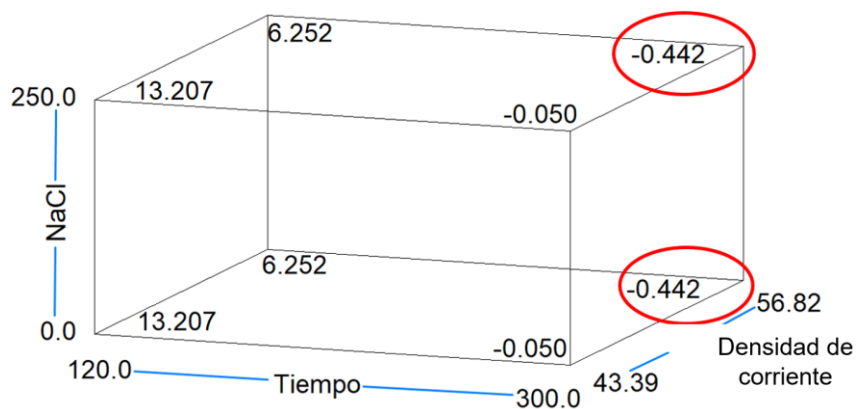


Figura 59 Grafico tipo cubo de las variables de operación de la etapa 2

De acuerdo con el análisis y a interpretación de los resultados obtenidos, es posible establecer las mejores condiciones de operación para obtener la mayor remoción de $N-NH_4^+$ en el efluente secundario, las cuales se presentan en la Tabla 39. Se observa que las mejores condiciones de operación en el efluente secundario son: un tiempo de 300 minutos, una densidad de corriente de 56.82 mA/cm² y sin la

adición de NaCl. El ensayo que cumple con estas características de operación fue el ensayo 4 del diseño experimental 2^3 (Tabla 35).

Tabla 39 Mejores condiciones de operación en la remoción de nitrógeno amoniacal obtenidos mediante STAHTGRAPHICS Centurion XV para la etapa 2

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Tiempo (min)	120	300	300
Cantidad de NaCl (mg L ⁻¹)	0.0	250.0	0.0
Densidad de corriente (mA/cm ²)	43.38	56.82	56.82

Concentración inicial de N-NH₄⁺ en el influente: 23.5 ± 2.0 mg L⁻¹

Concentración de N-NH₄⁺ en condiciones óptimas de operación: 0 mg L⁻¹

4.2.5 Valores estimados calculados para el efluente secundario (etapa 2)

La Tabla 40 representa los valores observados y estimados resultantes del cálculo estadístico usando el modelo ajustado (ecuación 37). Se observa que en la fila 4, 6 y 8 (ensayo 4,6 y 8 respectivamente), se obtuvo la completa remoción de N-NH₄⁺. Sin embargo, el ensayo que cuenta con las mejores características de operación fue el ensayo 4 (tiempo = 300 min, densidad de corriente = 56.82 mA/cm², cantidad de NaCl = 0.0 mg L⁻¹). Los estimados calculados coinciden con los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos ya que en poco menos de 300 minutos se obtuvo la completa remoción de N-NH₄⁺ (Figura 61).

El grafico de dispersión de los valores predichos vs observados (Figura 60) indica que existe una cercanía a la línea de tendencia lo cual indica que el modelo no representa un sesgo en sus pronósticos ($R^2 = 0.97$).

Tabla 40 Resultados estimados para la remoción de $N-NH_4^+$ en la etapa 2

Fila	Valores observados	Valores ajustados
1	14.3	13.20
2	0.784	-0.05
3	6.4	6.25
4	0.0	-0.44
5	13.0	13.20
6	0.0	-0.05
7	6.99	6.25
8	0.0	-0.44
9	4.12	4.74
10	2.95	4.74
11	3.62	4.74

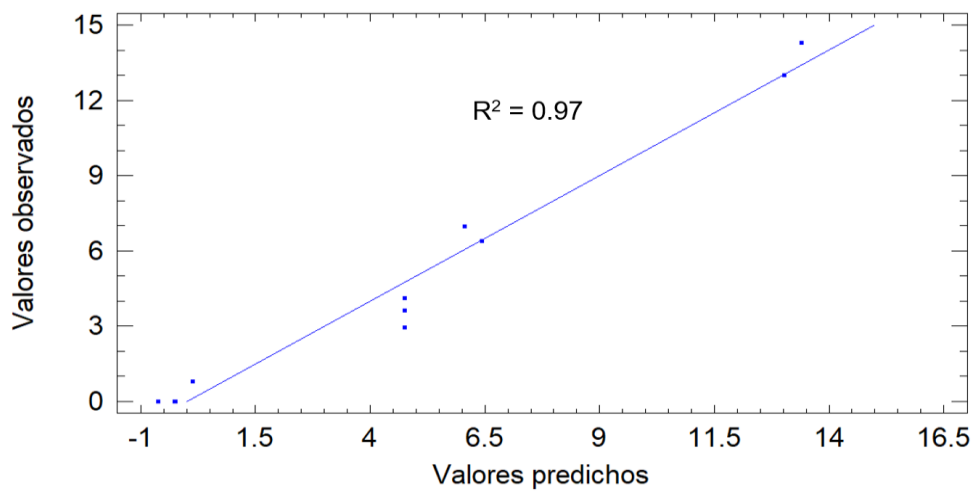


Figura 60 Relación entre los valores observados vs predichos ($R^2 = 0.97$) en la etapa 2

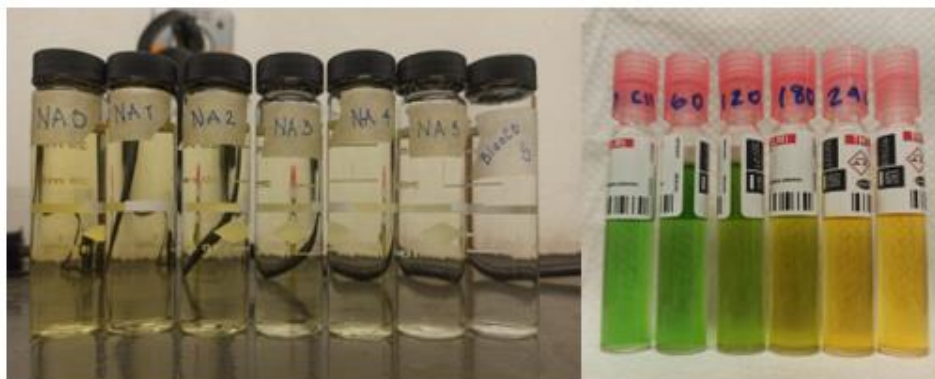


Figura 61 Determinación de nitrógeno amoniacal por el método Nessler (izquierda) y método HACH TNT (derecha) para el ensayo 4 de la etapa 2

4.2.6 Cinética de remoción de nitrógeno amoniacal en el efluente secundario

La cinética de la remoción de N-NH_4^+ en el efluente secundario se realizó con el ánodo de Ti/SnO_2 aplicando las mejores condiciones de operación: un tiempo de 300 minutos, una densidad de corriente de 56.82 mA/cm^2 y sin añadir NaCl . Las remociones del N-NH_4^+ determinadas en diferentes momentos del tiempo de la reacción se presentan en la Tabla 41 y se ilustran en la Figura 62a y Figura 62b. Se observa como a medida que transcurre el tiempo, se obtiene un descenso en la concentración de N-NH_4^+ dando como resultado, un mayor porcentaje de degradación hasta alcanzar casi la completa remoción a los 240 minutos (99.97%) con una concentración de 0.008 mg L^{-1} de N-NH_4^+ (0.2735 moles o 6.68 L de N_2 generados).

Tabla 41 Concentración de nitrógeno amoniacal respecto al tiempo de electrooxidación en la etapa 2

Tiempo (min)	N-Amoniacal (mg L^{-1})	% de remoción de N-Amoniacal
0	23.3	0
60	20	14.16
120	12.8	45.06
180	8.05	65.45
240	0.008	99.97
300	0	100

Con la finalidad de predecir el comportamiento del proceso, los resultados obtenidos se ajustaron a modelos matemáticos de orden 0, 1 y 2 y se obtuvieron valores de R^2 de 0.983, 0.959, 0.500 respectivamente. Se observa que igual que en el caso del agua sintética, los resultados se ajustan mejor al modelo de orden cero. La descripción de la cinética de orden cero se presenta mediante las ecuaciones (34) de forma diferencial y (35) de forma integrada. Se sabe que cuando una reacción es de orden cero la velocidad de remoción es constante e independiente de la concentración inicial. Se obtuvo una constante de velocidad k de $0.097 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ con una R^2 de 0.9837, por lo que se obtiene que el 1.63% de los datos no se ajustan a la tendencia lineal (Figura 62b). Esta constante cinética es casi 4 veces menor que la obtenida en un agua sintética que tiene únicamente N-NH_4^+ y

sales inorgánicas. La oxidación de la materia orgánica (DQO) tiene lugar principalmente por vía directa y no por indirecta como el N-NH_4^+ (Díaz et al., 2011). La menor velocidad de la reacción se atribuye a que la materia orgánica presente en el agua dificulta la operación ya que es oxidable y compite en la utilización de la energía suministrada. El consumo energético obtenido aplicando las mejores condiciones de operación fue de $11.33 \text{ Wh mg}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$ removido lo cual es 6.55 veces mayor que lo obtenido con el agua sintética.

En la Figura 62 se observa como a medida que transcurre el tiempo, se obtiene un descenso en la concentración de N-NH_4^+ dando como resultado, un mayor porcentaje de remoción al minuto 240 aproximadamente. Este resultado concuerda con lo obtenido en la etapa 1 en donde se dice que, a una mayor densidad de corriente, se obtiene una mayor velocidad de oxidación del N-NH_4^+ (Li y Liu, 2009).

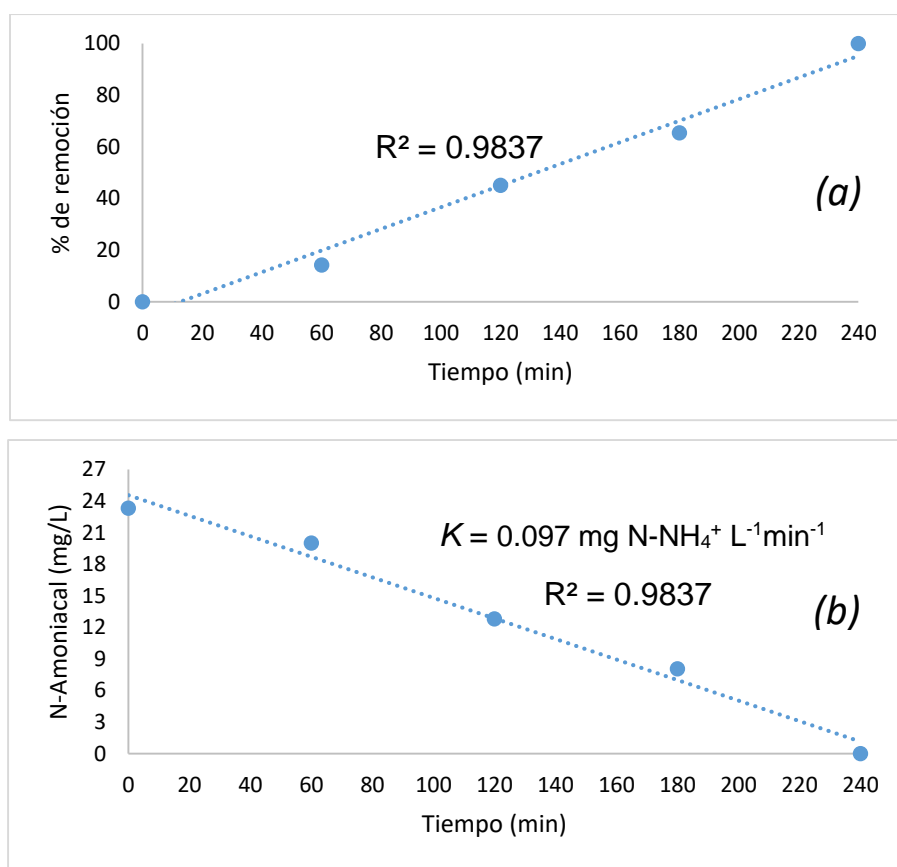


Figura 62 Ajuste cinético de orden cero para la remoción del N-NH_4^+ en el efluente secundario (etapa 2): a) remoción de N-NH_4^+ en el tiempo; b) concentración del N-NH_4^+ en el tiempo

4.2.7 Evaluación de la formación de nitratos y nitritos durante el proceso electroquímico aplicando las mejores condiciones de operación para la remoción de nitrógeno amoniacal en el efluente secundario

Durante el proceso de tratamiento electroquímico para la remoción del N-NH₄⁺, es posible tener reacciones secundarias no deseadas. Una de las más comunes es la reacción de oxidación del ion amonio directamente a NO₃⁻ (Cabeza et al., 2007). La formación de estos compuestos puede ser llevada a cabo por las condiciones de operación utilizadas durante el proceso. En el ensayo 4, la concentración inicial de NO₂⁻ y NO₃⁻ (Figura 63) fue de 0.006 y 1.0 mg L⁻¹ respectivamente mientras que al final del proceso su concentración fue de 0.001 y 1.01 mg L⁻¹ respectivamente, es decir prácticamente sin cambios. La concentración inicial de N-NH₄⁺ fue de 23.3 mg L⁻¹ y fue 0 mg L⁻¹ luego del tratamiento electroquímico. Estos resultados indican que la totalidad del N-NH₄⁺ presente en el agua se oxidó convirtiéndose en N₂.

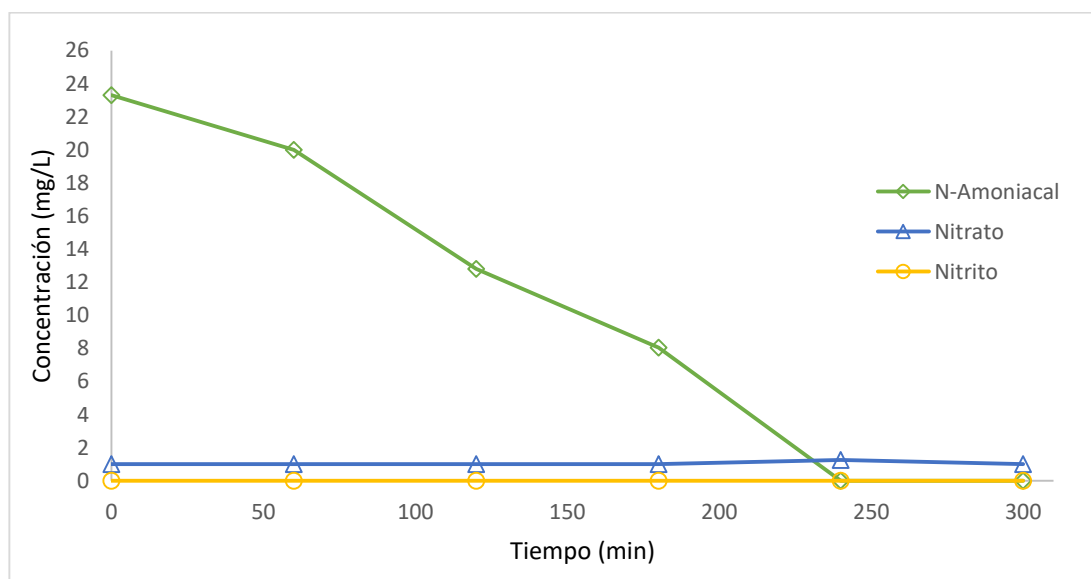


Figura 63 Concentración de nitrógeno amoniacal, nitratos y nitritos durante el proceso electroquímico del ensayo 4 en la etapa 2

4.2.8 Comportamiento del pH en el proceso de electrooxidación del efluente secundario

En la mayoría de los ensayos realizados con el efluente secundario (etapa 2), hubo un descenso del pH durante el proceso electroquímico llegando hasta un intervalo de 4 - 3 unidades en 120 – 180 min y continuó sin cambio hasta el fin del tratamiento. Este descenso en el pH tiene un rol importante en las especies intermediarias y, como punto clave, ayuda a prever la volatilización del nitrógeno amoniacal durante el proceso. En la Figura 64 se ilustra el comportamiento del pH determinado para el ensayo 4.

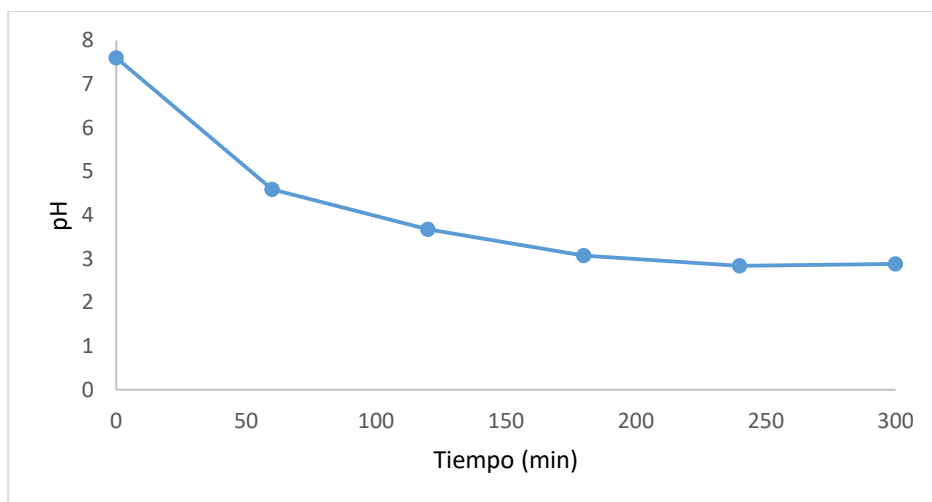


Figura 64 Cambio del pH durante el proceso de electrooxidación en el ensayo 4 de la etapa 2

Un exceso de cloro activo resulta de la oxidación del N-NH_4^+ a N_2 resultando en el descenso del pH. La Figura 65 explica este comportamiento. El cloro es electro generado del cloruro hasta ser hidrolizado a HClO . El amonio, el cual se difunde en la zona de reacción de la solución, reacciona con el HClO hasta N_2 mediante una rápida formación/descomposición de cloraminas en las cercanías del electrodo (Kapalka et al, 2010). Hay que destacar que en la fase entre los electrodos y el agua se producen radicales $\cdot\text{OH}$. Cuando estos grupos hidroxilos generados son consumidos, el agua tiende a disminuir su pH (Min et al., 2004). Esto coincide con

lo obtenido en el ensayo 4 (mejores condiciones de operación), ya que al inicio del proceso se contaba con un pH de 7.60 el cual disminuyo hasta llegar a 2.89 unidades.

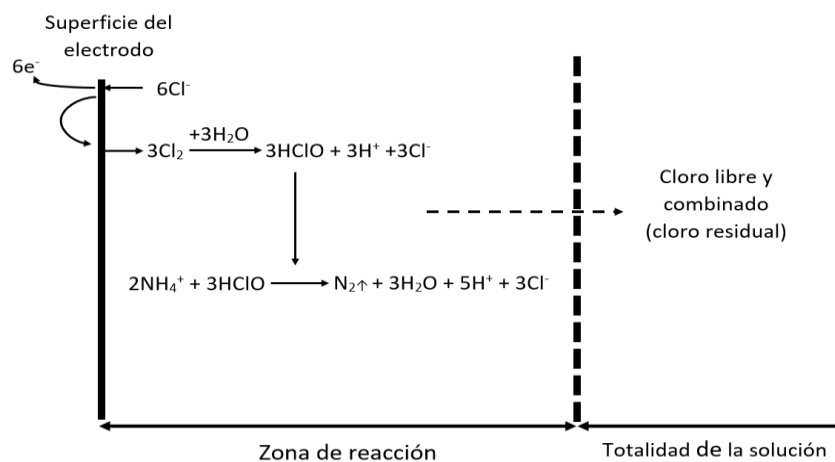


Figura 65 Electrogeneración de cloro libre por la reacción con amonio en la cercanía de la superficie anódica (Kapalka et al., 2010)

4.2.9 Seguimiento de la turbiedad y color en las pruebas electroquímicas con el efluente secundario

La turbiedad junto con el color y el olor afectan la estética del agua. Al término de cada ensayo, se tomó una muestra para poder medir la turbidez y el color aparente. Los valores iniciales de la turbidez y color fueron 40.2 UTN (unidades de turbiedad nefelométricas) y 851 unidades Pt-Co respectivamente. La Agencia de Protección Ambiental (EPA) en sus estándares nacionales de agua potable establece como límite máximo permisible 5 UTN para turbiedad y 15 unidades Pt-Co para color, mientras que la Normatividad mexicana (NOM-127-SSA1-1994) establece un límite máximo permisible de 5 UTN y 20 unidades Pt-Co para turbiedad y color respectivamente. Los resultados obtenidos de turbidez y color para el ensayo 4 (Figura 66) se ubican muy por debajo de los límites establecidos por ambas

normativas (0.79 UTN y 1 Pt-Co respectivamente). Estos parámetros tuvieron un cambio significativo al término del proceso electroquímico ya que la turbidez y el color fueron casi completamente removidos como se muestra en la Tabla 42.

Tabla 42 Valores de color y turbidez al término de cada ensayo electroquímico con el efluente secundario

Ensayo	Color (Pt-Co)	Turbidez (UTN)	Tiempo de retención (min)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	NaCl (mg L ⁻¹)
1	60	4.59	120	43.38	0
2	0	1.16	300	43.38	0
3	45	1.87	120	56.82	0
4	1	0.79	300	56.82	0
5	48	4.33	120	43.38	250
6	0	0.78	300	43.38	250
7	40	5.0	120	56.82	250
8	22	0.9	300	56.82	250
9	0	1.32	210	50.10	125
10	33	1.59	210	50.10	125
11	26	1.93	210	50.10	125

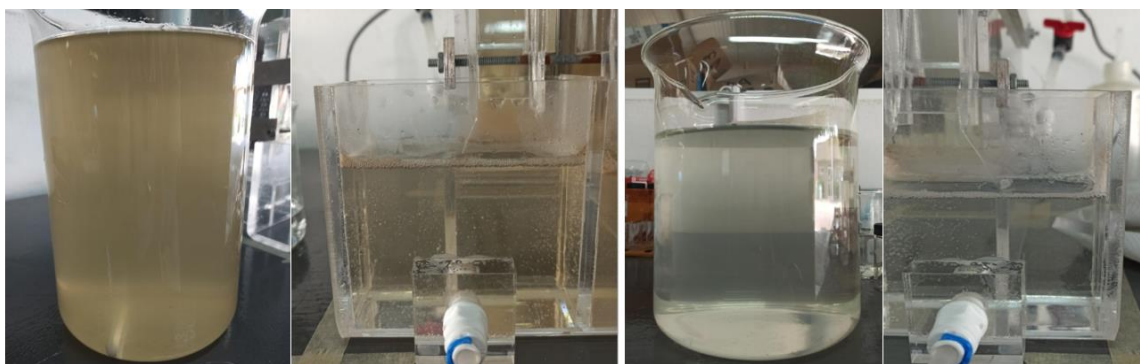


Figura 66 Agua residual proveniente de la planta ECACCIV antes del proceso (izquierda) y después del proceso (derecha) electroquímico (ensayo 4)

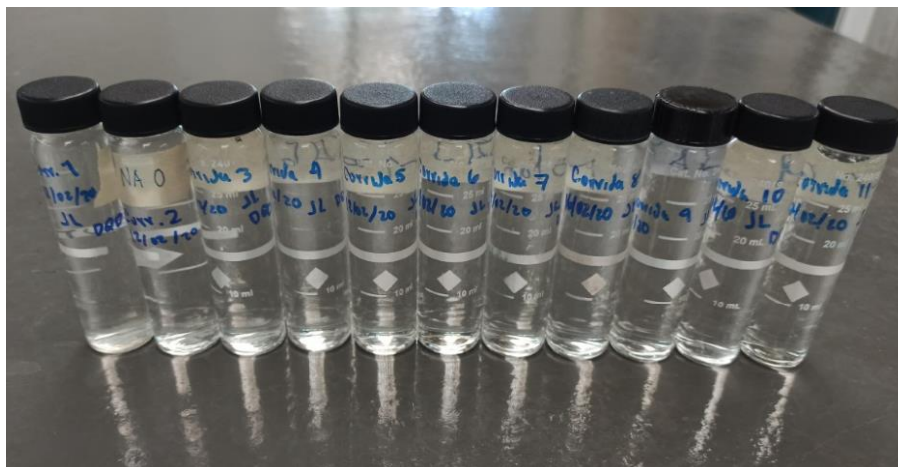


Figura 67 Muestras de agua al finalizar los ensayos electroquímicos de la etapa 2

4.2.10 Desinfección electroquímica del efluente secundario: evaluación de la remoción de Coliformes totales y *E.coli*

Un agua residual municipal contiene grandes cantidades de bacterias coliformes, las cuales, pueden ser un riesgo para la salud pública y el medio ambiente. Como se mencionó anteriormente, la determinación de CT y *E.coli* se realizó con la metodología de la prueba Colilert descrita en el apartado 4.2.1 Caracterización de la muestra la cual fue llevada a cabo en el laboratorio de Calidad del Agua del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Esta prueba permitió obtener resultados en menos de 24 horas y minimizar la manipulación de las muestras mejorando la precisión y calidad de los resultados.

Al inicio de los ensayos electroquímicos, el agua residual contenía 2.01×10^6 NMP/100ml (6.30 unidades Log_{10}) de CT y 1.5×10^5 NMP/100ml de *E.coli* (5.17 unidades Log_{10}).

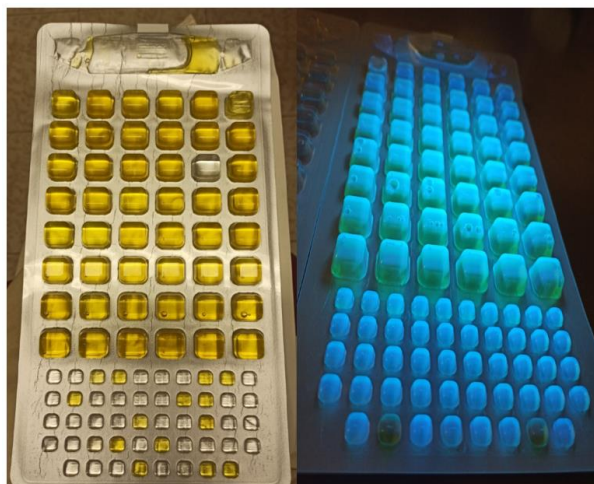


Figura 68 Placa de Colilert Quanti-Tray/2000 con presencia de Coliformes totales (izquierda) y Escherichia Coli (derecha)

Mediante distintas diluciones se trató de determinar la concentración de coliformes que pudiesen estar presentes en el agua al finalizar cada ensayo electroquímico. No obstante, esto no fue posible debido a su baja concentración en la muestra de agua. Por esta razón, se decidió medir su concentración en una muestra sin dilución (100 ml de muestra) para cada ensayo realizado. Los resultados obtenidos en cada ensayo realizado se indican en la Tabla 43.

Tabla 43 Concentración de Coliformes totales y E.coli luego de los ensayos electroquímicos

Ensayo	Coliformes Totales (NMP/100ml)	E.coli (NMP/100 ml)	Tiempo (min)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	NaCl (mg L ⁻¹)
1	< 1.0	< 1.0	120	43.38	0
2	< 1.0	< 1.0	300	43.38	0
3	< 1.0	< 1.0	120	56.82	0
4	< 1.0	< 1.0	300	56.82	0
5	< 1.0	< 1.0	120	43.38	250
6	< 1.0	< 1.0	300	43.38	250
7	< 1.0	< 1.0	120	56.82	250
8	< 1.0	< 1.0	300	56.82	250
9	< 1.0	< 1.0	210	50.10	125
10	< 1.0	< 1.0	210	50.10	125
11	< 1.0	< 1.0	210	50.10	125

Estos resultados indicaron que el proceso electroquímico tiene una alta eficiencia de remoción de CT y *E.coli* ya que en cada uno de los ensayos, se obtuvieron concentraciones menores que el límite de cuantificación de la técnica, es decir, la completa remoción de los microorganismos (Figura 69).



Figura 69 Placas de Colilert Quanti-Tray/2000 sin presencia de Coliformes (ausencia de coloración amarilla) y *E.coli* (fluorescencia)

La inactivación microbiana se considera como una cinética de primer orden suponiendo que los microorganismos tienen la misma probabilidad de morir (Alzamora et al., 2008). La descripción de la cinética de primer orden se presenta mediante las ecuaciones (38) de forma diferencial y (39) de forma integrada.

$$\frac{d[N]}{dt} = -kN \quad (38)$$

$$\text{Log } [N] = -\frac{k}{2.3}t + \text{Log}[N_0] \quad (39)$$

Donde:

$[N_0]$ es la concentración inicial de los microorganismos (NMP/100ml),

$[N]$ es la concentración de microorganismos en el tiempo (NMP/100ml),

t es el tiempo del tratamiento (minutos) y

k (NMP 100ml⁻¹ min⁻¹) es la constante cinética de muerte microbiana.

La constante cinética de muerte microbiana (k) para CT y *E.coli* fue de 0.1817 y 0.1697 Log NMP 100ml⁻¹ min⁻¹ respectivamente. Ya que al termino de los ensayos experimentales la concentración de CT y *E.coli* fue <1 NMP/100 ml, la muestra empleada para la cinética de eliminación de CT y *E.coli* se utilizó sin diluir. Aplicando una densidad de corriente de 43.38 mA/cm² en un tiempo de 60 minutos y sin adicionar NaCl, se examinó la cinética de la remoción de los CT y *E.coli*. Se observó que la concentración de CT y *E.coli* descendió durante los primeros 5 minutos de electrooxidación (Tabla 44). Sin embargo, desde el minuto 5 hasta el minuto 20, no ocurrió un cambio en la concentración de la *E.coli*. Tras haber pasado 30 minutos de electrooxidación, la concentración de los CT comenzó a presentar un descenso en su concentración (Figura 70a), mientras que la concentración de *E.coli* descendió notablemente (Figura 70b). Poco antes de 60 minutos de electrooxidación, la concentración de CT como de *E.coli* descendió hasta su completa inactivación. La lenta inactivación de los coliformes en la ED puede ser debido a la tendencia de agrupación de la *E.coli*, lo cual prolonga el tiempo necesario para la inactivación de todas las células agrupadas (Xiong et al 1999). El consumo energético requerido para reducir completamente una concentración de 6.30 Log₁₀ de CT y 5.17 Log₁₀ de *E.coli* fue un aproximado de 5.46 y 6.65 Wh respectivamente.

Tabla 44 Concentración de Coliformes totales y *E.coli* durante el proceso electroquímico a 43.38 mA/cm²

Tiempo (min)	CT Log (NMP/100ml)	<i>E.coli</i> Log (NMP/100ml)
0	6.30	5.17
5	3.38	3.38
10	3.38	3.38
15	3.38	3.38
20	3.38	3.19
25	3.38	3.15
30	3.19	2.16
60	0	0

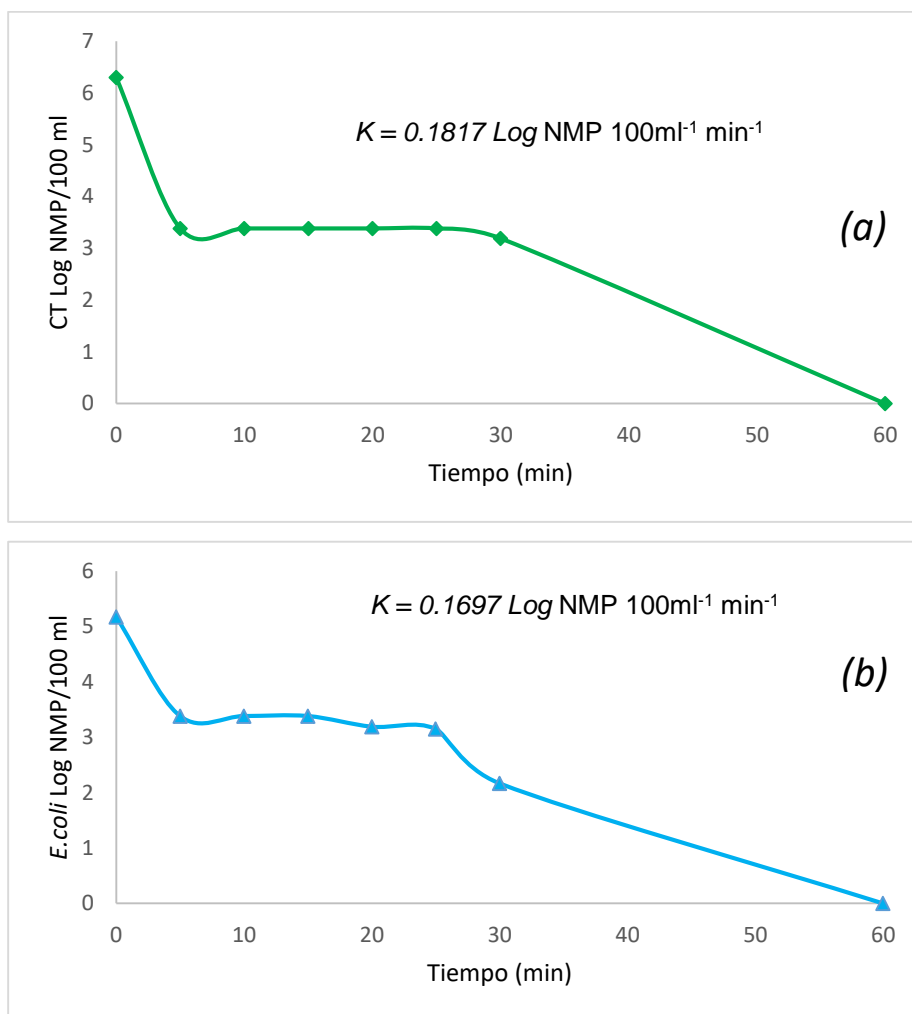


Figura 70 Cinética de eliminación de CT y *E.coli* con una densidad de corriente de 43.38 mA/cm^2 : a) Concentración de CT respecto al tiempo; b) concentración de *E.coli* respecto al tiempo

Resultados similares se pueden encontrar en la literatura. Gusmao et al. (2010) estudiaron la desinfección electroquímica en una agua residual sintética con *E.coli* ($8.8 \times 10^6 \text{ CFU ml}^{-1}$) empleando ánodos de Ti/TiO_2 y Ti/RuO_2 . Los resultados obtenidos indicaron que bajo una densidad de corriente de 25 mA/cm^2 , el 50% de remoción de la *E.coli* fue observado a los 60 minutos y aplicando 50 mA/cm^2 y luego de 60 minutos se observó un 90% de inactivación.

Empleando un agua residual sintética con *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa*, Cotillas et al. (2018) evaluaron la desinfección electroquímica empleando una densidad de corriente en un rango de 5 a 100 A/m^2 . Los resultados

indicaron que en un tiempo menor de 60 minutos y empleando una densidad de corriente superior a los 50 A/m^2 , la *E.coli* fue completamente inactivada, sin embargo, la *P.aeruginosa* requirió un tiempo mayor de 60 minutos para obtener una completa inactivación.

Chen et al. (2016) empleando un ánodo de PbO_2 sobre grafito y evaluando los tiempos de operación y densidad de corriente, estudiaron la inactivación de la *E.coli* en un agua de lastre sintética. Concluyeron que incrementando la densidad de corriente se obtiene un efecto benéfico para la inactivación de la *E.coli* resultando en su completa eliminación en un tiempo menor de 8 minutos aplicando 253 A/m^2 .

Estos resultados indican una clara mejoría en la inactivación de los microorganismos al aplicar una densidad de corriente mayor resultando en una desinfección más rápida, la cual puede ser explicada a la carga eléctrica que atraviesa el medio (Chen et al., 2016). Tolentino-Bisneto y Bidonia (2003) sugieren que la muerte de los microorganismos es debido a una electroporación de la membrana celular ocasionando una lisis celular. Jeong et al. (2007) mencionan que en sus experimentos el mecanismo de desinfección fue similar empleando electrodos de Pt en una solución buffer. Probablemente, ocurre una permeabilidad irreversible en la membrana celular y/o una oxidación electroquímica de los constituyentes vitales de la célula los cuales son inducidos por el campo eléctrico aplicado.

La electro cloración ha sido considerada como la función principal de la desinfección electroquímica. Sin embargo, también hay otras hipótesis que atribuyen la muerte de la bacteria a la destrucción e inactivación de las células en el campo eléctrico formado durante el tratamiento electroquímico (Diao et al., 2004). Adicionalmente, se han propuesto tres posibles mecanismos para la desinfección ocurrida durante el tratamiento electroquímico (Hussain et al, 2014):

- Desinfección electroquímica directa: La oxidación de los microorganismos ocurre en la superficie del electrodo debido a la transferencia de electrones causando la muerte celular.

- Desinfección electroquímica indirecta: El cloruro presente en el agua es oxidado generando cloro libre activo (HClO) causando una degradación de proteínas vitales para la célula.
- Efectos del pH: La oxidación anódica resulta en la formación de iones hidrógenos (H^+) en la superficie del ánodo descendiendo el pH lo cual causa un daño en la pared celular ocasionando la muerte celular.

Por lo tanto, la electrosorción o electroadsorción de la *E.coli* en la superficie del electrodo debido a su carga negativa, seguido por una reacción de transferencia directa de electrones así como las condiciones acidas, pueden ocasionar la muerte de la bacteria. Sin embargo, debido a la complejidad del mecanismo de la ED, es difícil establecer el agente desinfectante que juega el papel más significativo y el mecanismo exacto de desinfección.

CAPITULO 5 CONCLUSIONES

El proceso de electrooxidación ha demostrado ser un proceso con una alta eficiencia en la remoción simultánea de N-NH_4^+ , CT y *E.coli*. Los resultados obtenidos en las pruebas con agua sintética indicaron que utilizando Ti/SnO_2 como ánodo, un tiempo de 120 minutos, una dosis de NaCl de 665.07 mg L^{-1} y una densidad de corriente de 51.65 mA/cm^2 la concentración de N-NH_4^+ desciende de 40 mg L^{-1} a 0.0 mg L^{-1} . La densidad de corriente, el tiempo y la cantidad de NaCl son los factores con mayor contribución en la remoción de N-NH_4^+ , sin embargo, el tipo de ánodo no presentó un efecto estadísticamente significativo. La cinética de remoción de N-NH_4^+ fue orden cero, con una constante de velocidad de $0.3871 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Así mismo, un tiempo de 100 minutos, Ti/SnO_2 como ánodo, 665.07 mg L^{-1} de NaCl y una densidad de corriente de 51.65 mA/cm^2 , es suficiente para remover el 100 % del N-NH_4^+ presente en el agua indicando que, la velocidad de remoción es constante e independiente de la concentración del N-NH_4^+ .

Las pruebas realizadas con el efluente secundario residual indicaron que empleando el ánodo de Ti/SnO_2 , un tiempo de 300 minutos, una densidad de corriente de 56.82 mA/cm^2 y sin la adición de NaCl, la concentración de N-NH_4^+ disminuyó de 23.5 mg L^{-1} a 0.0 mg L^{-1} . De igual forma, estas condiciones de operación permitieron remover la materia orgánica medida como DQO, así como el color y la turbiedad presentes en el agua en un 79.39, 99.88 y 98.03 % respectivamente. El tiempo y la densidad de corriente fueron los factores con mayor efecto en la remoción de N-NH_4^+ . Al igual que con el agua sintética, se determinó la cinética de remoción siendo de $0.097 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ en un tiempo aproximado de 240 minutos. Esta constante es casi 4 veces menor que la obtenida con el agua sintética y es debido a que la materia orgánica presente en el efluente secundario dificulta la operación ya que esta materia es oxidable y compite con la energía suministrada reduciendo de esta forma, la velocidad de oxidación del N-NH_4^+ .

Los resultados en la inactivación de Coliformes totales y *E.coli* indicaron una completa remoción de los microorganismos para todos los ensayos realizados con el agua residual. Aplicando un tiempo de reacción de 60 minutos, una densidad de

corriente de 43.38 mA/cm² y sin la adición de NaCl y siendo las concentraciones de los CT y *E.coli* en el agua residual de 6.30 Log₁₀ y 5.17 Log₁₀, respectivamente, se logró una inactivación de ambos de 99.98 %. Las constantes de velocidad de inactivación para CT y *E.coli* fueron de 0.1817 y 0.1697 Log NMP 100ml⁻¹ min⁻¹ respectivamente.

Como conclusión final, se puede decir que es posible la eliminación simultánea de N-NH₄⁺, Coliformes totales y *E.coli* mediante la oxidación electroquímica empleando Ti/SnO₂ como electrodo anódico. Sin embargo, la velocidad de eliminación dependerá de las características del agua. Los resultados obtenidos en esta investigación apuntan hacia una alta aplicabilidad de la electrooxidación no solamente en la eliminación de N-NH₄⁺, Coliformes totales y *E.coli* sino también en la DQO, color y turbiedad que pueda estar presente en un efluente de agua residual.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abuzaid N., Al-Hamouz Z., Bukhari A. & Essa M. (1999). Electrochemical treatment of nitrite using stainless steel electrodes. *Water Air Soil Pollution*.
- Agladze G. R., Tsursumia G., Jung B., Kim J. & Gorelishvili G. (2007). The In-cell and Ex-cell Fenton treatment of phenol. 4-chlorophenol and aniline. *Journal of Applied Electrochemistry* 37.
- Alan R. Townsend, Robert W. Howarth, Fakhri A. Bazzaz, Mary S. Booth, Cory C. Cleveland, Sharon K. Collinge, Andrew P. Dobson, Paul R. Epstein, Elisabeth A. Holland, Dennis R. Keeney, Michael A. Mallin, Christine A. Rogers, Peter Wayne, & Amir H. Wolfe. (2003). Human Health Effects of a Changing Global Nitrogen Cycle. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 1(5), 240.
- Alan R. Townsend., Robert W. Howarth., Fakhri A. Bazzaz., Mary S. Booth., Cory C. Cleveland., Sharon K. Collinge., Andrew P. Dobson., Paul R. Epstein., Elisabeth A. Holland., Dennis R. Keeney., Michael A. Mallin., Christine A. Rogers., Peter Wayne., & Amir H. Wolfe. (2003). Human Health Effects of a Changing Global Nitrogen Cycle. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 1(5), 240.
- Alzamora, S.M., Guerreri, S.N., Lopez-Malo, A., Palou, E., Char, C.C y Raffellini, S. (2008). Models for microorganism inactivation: Application in food preservation desing, En "Processing effects on safety and quality foods".
- Anantha Subba Rao & Venkatesha Venkatarangaiah. (2014). Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. *Environ Sci Pollut Res*. 21. 3197-3217.
- Anglada A., Urriaga A. & Ortiz I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review applications.
- Ansari S.A., Sattar S.A. & Springthorpe V.S. (1991). Survival and vehicular spread of human rotaviruses: Possible relation to seasinality of outbreaks.
- Aurazo de Zumaeta. (2004). Aspectos Biológicos De La Calidad Del Agua. Tratamiento de agua para consumo humano: Plantas de filtración rápida. Manual I: Teoría tomo 1.

- Barda. J., Stratmann M., Macdonald D. & Schmuki P. (2007). Electrochemical Engineering in Encyclopedia of Electrochemistry. Vol. 5.
- Barrera D. (2014). Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de agua residuales. Reverté Ediciones. México.
- Barrera-Díaz, Linares-Hernández, Roa-Morales G., Bilyeu B. y P. Balderas-Hernández. (2009). Industrial and Engineering Chemistry Research.
- Bayramoglu M., Kobya, M., Taner O. & Sozbir M. (2004) Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. En: Separation and Purification Technology.
- Beer, H. B. (1966). US Patent Appl. 549 194.
- Berks, B., Richardson, Robinson C., Reilly A., A. Willis & S. Ferguson. (1995). The napEDABC gene cluster encoding the periplasmic nitrate reductase system of *Thiosphaera pantotropha*. Biochem.
- Bock, E. I. (1995). Nitrogen loss caused by denitrifying *Nitrosomonas* cells using ammonium or hydrogen as electron donors and nitrite as electron. Archives of microbiology.
- Bolton J.R. (2001). Ultraviolet Applications Handbook, Bolton Photosciences Inc., Canada.
- Boye B., Dieng M. & Brillas E. (2002). Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. Environ. Sci. Technol. 36, 3030–3035.
- Brillas E., Garrido A., Guinea E., Arias C., Cabot P.L., Rodríguez R. & Centellas F. (2008). Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. En: Water Research
- Brillas E., Óbice B. Sirés I. Garrido J. A., Rodríguez R. M., Arias C., Cabot P. L. & Comninellis C. (2004). Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. Electrochimica Acta. 49.

- Brown T., LeMay H., Bursten B. y Burdge J. (2004). Química, la ciencia central. Ciudad de México. Pearson Education.
- Cabeza A., Urtiaga A., Rivero MJ. & Ortiz I. (2007). Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 144(3):715-719.
- Camacho A., M. Giles, A. Ortegón, M. Palao, B. Serrano y O. Velázquez. (2009). Técnicas para el análisis microbiológico de alimentos. 2da. Ed. Facultad de química. UNAM. México.
- Capizzi S. & Schwartzbrod, J. (1998). Helminth egg concentration in wastewater: influence of rainwater. *Water Sci. Technol.* 38 (12), 77-82.
- Cardenas C., Perriolo T., Ojeda M., Chirinos M. y Yabroudi S. (2006). Evaluación del proceso de nitrificación y desnitrificación en el tratamiento de aguas residuales utilizando un reactor por carga.
- Cárdenas C.G.L. y Sánchez O.I.A. (2013). Nitrógeno en aguas residuales: orígenes, efectos y mecanismos de remoción para preservar el ambiente y la salud pública. *Rev. Universidad y Salud*, 15(1), 72-88Univ salud.
- Carvalho R.H., Lemos F., Cabral, J. & Ribeiro R. (2006). Electro-oxidation of phenol on zeolite/graphite composite electrodes Part 2. Influence of zeolite type and composition. En: *Journal of Molecular Catalysis*. Vol. 253.
- Castro G. (1996). Helminths: Structure, Classification, Growth and Development. En Baron S (Ed.), *Medical Microbiology* (4th ed.).
- Centers for Disease Control and Prevention (CDC). (2014). Norovirus. Worldwide.
- Cervantes F. (2009). *Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution. Principles and Engineering*. London.
- Cervantes F., Perez J. y Gómez J. (2000). Avances en la eliminación biológica del nitrógeno de las aguas residuales.
- Chamarro E., Marco A. & Esplugas S. (2001). Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Res.*35.
- Chao K.K., C.C. Chao and W.L. Chao. (2003). Suitability of the traditional microbial indicators and their enumerating methods in the assessment of fecal pollution

- of subtropical fresh water environments. *J. Microbiol. Immunol. Infec.* 36:288-293.
- Chen P., Linden G., Hinton D. E., Kashiwada S., Rosenfeldt E. J. & Kullman S.W. (2006). Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation.
- Chen S., Hu W., Hong J., & Sandoe S. (2016). Electrochemical disinfection of simulated ballast water on PbO₂/graphite felt electrode. *Marine Pollution Bulletin*, 105(1), 319–323.
- Chen, J., Hanchang Shi, & Jinghua Lu. (2007). Electrochemical treatment of ammonia in wastewater by RuO₂-IrO₂-TiO₂/Ti electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(10), 1137–1144.
- Cheng S., Ling J. & Blancheton J. (2006). Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors. *Aquacultural Engineering*.
- Cid Amor Angel. (2014). Estudio de viabilidad de un proceso de eliminación de amonio mediante electrooxidación en la EDAR Valle de Vinalopó. Universidad de Alicante.
- Coeuret, F. (1992). *Introducción a la Ingeniería Electroquímica*, Reverté, Barcelona.
- Comninellis Ch. & Chen G. (2010). *Electrochemistry for the Environment*. Springer. New York.
- Comninellis Ch. & Pulgarin C. (1991). Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 21, 703–708.
- Comninellis Ch. & Pulgarin C. (1993). Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. *J. Appl. Electrochem.* 23, 108–112.
- Comninellis Ch. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment.
- CONAGUA. (2015). *Manual de Agua potable, Alcantarillado y Saneamiento (MAPAS): Procesos Avanzados con Fines de Reúso*.
- CONAGUA. (2019). *Subdirección general de agua potable y saneamiento: Sistema nacional de información del agua (SINA)*.

- Cooper R.C. & Olivieri A.W. (1998). Infectious disease concerns in wastewater reuse. En: Asano, T. (ed.) Wastewater reclamation and reuse. Technomic Publishing Co., Lancaster PA, USA.
- Crites R. & Tchobanoglous G. (1998). Small and decentralized wastewaters management systems. McGraw Hill. New York.
- Crook G., (1998) Water Reclamation and Reuse Criteria. Ed. T. Asano. Wastewater Reclamation and Reuse. Technomic Publishing. Lancaster.
- Dbira S., Bensalah N., Ahmad M.I., & Bedoui A. (2019). Electrochemical Oxidation/Disinfection of Urine Wastewaters with Different Anode Materials. *Materials*, 12.
- Dean R. & Lund E. (1981). *Water Reuse: Problems and Solutions*, NY, Academic Press. London. England. 264 pp.
- Deng Y. & Englehardt J.D. (2007). Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste management (New York, N.Y.)*, 27(3), 380–388.
- Diao, H.F., Li, X.Y., GU, J.D., Shi, H.C., Xie, & Z.M. (2004). Electron microscopic investigation of the bactericidal action of electrochemical disinfection in comparison with chlorination, ozonation and Fenton reaction. *Proc. Biochem.* 39, 1421.
- Díaz V., Ibáñez R., Gómez P., Urtiaga A. M., & Ortiz I. (2011). Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. *Water Research*, 45(1), 125–134.
- Díaz-Delgado C., Fall C., Quentin E., Jiménez-Moleón M.D.C., Esteller-Alberich M. V., Garrido-Hoyos S.E. y García-Pulido D. (2003). Capítulo 20 Indicadores De Contaminación Fecal En Aguas. En *Agua potable para comunidades rurales reúso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas*
- Ding, J., Zhao, Q.-L., Jiang, J.-Q., Wei, L.-L., Wang, K., Zhang, Y.-S. & Yu, H. (2017). Electrochemical disinfection and removal of ammonia nitrogen for the reclamation of wastewater treatment plant effluent. *Environmental Science & Pollution Research*, 24(6), 5152–5158.
- Do J.S. & Yeh W.C. (1995). In situ degradation of formaldehyde with electrogenerated hypochlorite ion. *J. Appl. Electrochem.* 25, 483–489.

- Environmental Protection Agency (EPA). (2000). Parameters of Water Quality: Interpretation and standards.
- EPA. (1975). Process desing manual for nitrogen control. U.S. EPA office technology transfer. Washington DC.
- EPA. (1993). Manual. Nitrogen Control. U.S. EPA office water. Washington DC.
- Espinosa A.C., Mazari M., Espinosa R., Maruri L., Méndez E. & Arias CF. (2008). Infectivity and genome presistence of rotavirus and astrovirus in groundwater and Surface water.
- Feng C., Sugiura N., Shimada S. & Maekawa. (2003). Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. En: Journal of Hazardous Materials
- Ferguson S. (1994). Denitrification and its control. Antonie van Leeuwenhoek
- Fierro S. & Comninellis Ch. (2010). Kinetic study of formic acid oxidation on Ti/IrO₂ electrodes prepared using the spin coating deposition technique. *Electrochimica Acta* 55.7067–7073.
- Flox C., Ammar S., Arias C., Brillas E., Vargas A. & Abdelhedi R. (2006). ElectroFenton and hotoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. En: *Applied Catalysis B: Environmental*.
- Forero J., Ortiz O. y Rios F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. C.T.F. *Ciencia y Tecnología Futuro*, 3.
- Foti G., Gandini D. & Comninellis Ch. (1997). Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. *Current Topics in Electrochemistry*, 5.
- Foti, G., Gandini, D., Comninellis, Ch., Perret, A. & Haenni, W. (1999). Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes. *Electrochem. Solid State Lett.* 2, 228–230.
- Gandini D., Mahé E., Michaud P., Haenni W., Perret A. & Comninellis Ch. (2000). Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 30.
- García M. (2006). Virus en aguas de consumo. *Higiene y sanidad ambiental*, 6:173-189.

- García M., Roa-Morales G., Barrera-Díaz C. & Balderas-Hernández P. (2012). Treatment of soft drink process wastewater by ozonation, ozonation-H₂O₂ and ozonation-coagulation processes. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. Act 47. 22–30.
- García M., Roa-Morales G., Barrera-Díaz C., Bilyeu B. & Rodrigo MA. (2013). Synergy of electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) electrodes and ozone (O₃) in industrial wastewater treatment. *Electrochemistry Communications*. Act 27. 34–37.
- Garrido-Hoyos S.E. y García-Pulido D. (2003). Capítulo 20 Indicadores de contaminación fecal en aguas. En *Agua potable para comunidades rurales reúso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas*.
- Glass C., Silverstein J. & Oh J. (1997). Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite. *Water Environment*.
- Glaze W.H., King J.W. & Chapin D.H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. & Technol.* Act 9. 335-352.
- Goodridge F. & Scott K. (1995). *Electrochemical Process Engineering: A guide to the design of electrolytic plant*. Editorial Plenum press, New York.
- Goretski J. & Hollocher T.C. (1990). The kinetic and isotopic competence of nitric oxide as an intermediate in denitrification.
- Gutiérrez Pulido, H., y Vara Salazar, R. (2012). *Análisis y diseño de experimentos*. (3a ed.). México: Mc Graw Hill.
- HACH. (2000). *Manual de análisis de agua: Procesos fotométricos, de titulación y microbiológicos*. Loveland, Colorado, EE.UU. 2da Edición en español.
- HACH. (2007). *Manual de usuario DR2800*. 1ra edición.
- HACH. (2013). *Manual de usuario: Sonda de conductividad Modelo CDC40101*. 2da edición.
- HACH. (2013). *Manual de usuario: Sonda de pH con relleno de gel: Modelo PHC101*. 2da edición.
- HACH. (2017). *HQ40d portable meter: User Manual*. 6ta edición.

- Havelaar A.H., Wit M.A., Van Koningsveld R. & Van Kempen E. (2000). *Campylobacter* spp. *Epidemiol. Infect.* 125, 505-522.
- Henry J., Glynn & Heinke, Gary W. (1999). *Ingeniería Ambiental*. 2^{da} ed. Prentice Hall. México.
- Henze M., Van Loosdrecht M., Ekama G., & Brdjanovic D. (2011). *Biological Waste Water Treatment - Principles, Modelling and Design*.
- Hu W., Gong B., & Feng C. (2009). Electrochemical oxidation of ammonia-containing wastewater using Ti/RuO₂-Pt electrode. *Water Science and Engineering*, 2(4), 103–109.
- Hurley & Masterton W. (1997). *Chemistry Principles and Reaction*. Ed. Saunders Golden Sunburst Series. 498-525.
- Hussain, S.N., de las Heras, N., Asghar, H.M.A., Brown, N.W., & Roberts, E.P.L. (2014). Disinfection of water by adsorption combined with electrochemical treatment. *Water Research*, 54, 170–178.
- Jafarian M., Mahjani M., Heli H., Global F., Khajehsharifi H. & Hamed M. (2003). A study of the electro-catalytic oxidation of methanol on a cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode.
- Jara Carlesi D., Fino V., Specchia G., Saracco P. & Spinelli. (2007). Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*. Act 70. 479-487.
- Jiménez B. (2007). Helminth ova removal from wastewater for agriculture and aquaculture reuse. *Water Science and Technology*, 55(1-2).
- Jiménez E. (2010). *Modelación Matemática del proceso de nitrificación en dos etapas. Desarrollo de metodologías de calibración del modelo para un reactor SHARON y proceso de fangos activados.*, 8. Valencia, Valencia, España.
- Jin R.C., Zheng P., Hu A.H., Mahmood Q., Hu B.L. & Jilani G. (2008). Performance comparison of two anammox reactors: SBR and UBF. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 138, 224-230.
- Jofre J. y Lucena F. (2006). Los bacteriófagos, un instrumento útil en la gestión de la calidad microbiológica del agua regenerada. *Tecnol. Agua* 272, 56-68.

- Juttner K., U. Galla, & H. Schmidier. (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*. 45. 2575-2594.
- Kapikian A.Z, Hoshino Y. & Chanock R.M. (2001). Rotaviruses. En: Knipe DM, Howley PM, eds. *Fields virology*. 4th ed. Philadelphia.
- Kim K.W., Kim, Y.J., Kim, I.T., Park, G.I., & Lee, E.H. (2005). The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode. *Electrochimica Acta*, 50(22), 4356–4364.
- Kim Kwang-Wook, Kim oung-Jun, Kim In-Tae, Park Gun-II & Lee Ei-Hee. (2006). Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen. *Water research*. 40. 1431-41.
- Koby M., Bayramoglu M. & Eyvaz M. (2007). Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials*.
- Kotz R., Stucki S. & Carcer B. (1991). Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21.
- Lanza M.R.V. & Bertazzoli R. (2002). Cyanide oxidation from wastewater in a flow electrochemical reactor.
- Lema J. (1998). Eliminación biológica de nitrógeno en aguas residuales.
- Levine M. & Vial P. (1988). *Escherichia Coli* that cause diarrhea. *Indian Journal of Pediatrics*.
- Li Miao, Feng Chuanping., Zhang Zhenya., Liu Xiang., Ma Weifang., Xue Qiang. & Sugiura Norio. (2011) Optimization of electrochemical ammonia removal using Box-Behnken desing. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 657. Elsevier.
- Li Miao, Feng Chuaping, Hu Weiwu, Zhang Zhenya & Sugiura Norio. (2009). Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt. *Journal of hazardous materials*. 162. 455-462.
- Liang Li, & Yan Liu. (2009). Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, (2–3).

- Lipp L. & Pletcher D. (1997). Preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes.
- Liu Yan, Li Liang, & Goel, R. (2009). Kinetic study of electrolytic ammonia removal using Ti/IrO₂ as anode under different experimental conditions. *Journal of Hazardous Materials*, (1–3), 959.
- Lloret J. (2014). Estudio de alternativas para la ampliación de la depuradora de aguas residuales Alzira - Carcaixent mediante simulación con software DESASS. 16. Valencia, Valencia, España.
- López Ojeda, G. C., Gutiérrez Lara, M. R., y Durán Moreno, A. (2015). Efecto del pH sobre la oxidación electroquímica de fenol empleando un ánodo dimensionalmente estable de SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. *Revista Mexicana de Ingeniería química* Vol. 14, No. 2. México D.F.
- Lopmam B.A., Reacher M.H., Van Duijnhoven Y., Hanon, F.X., Brown D. & Koopmans M. (2003). Viral gastroenteritis outbreaks in Europe, 1995–2000. *Emerging Infect. Diseases* 9, 90-96.
- Maier R., Pepper I. & Gerba C. (2000) *Environmental Microbiology*. Academic Press. San Diego CA.
- Malpass G.R.P., Neves, R.S. & Motheo, A.J. (2006). A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru_{0.3} Ti_{0.7} O₂ DSA electrodes: “In situ” and “ex situ” surface characterisation and organic oxidation activity. *Electrochim. Acta* 52, 936–944.
- Marincic L. & Leite F.B. (1978). Electro-oxidation of ammonia in waste water. *Journal of Applied Electrochemistry* 8.
- Marselli b., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.A., Rodrigo, M.A. & Comninellis, Ch. (2003). Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, D79-D83.
- Masteron W., Slowinski E. & Stanitski C. (1989). *Química General Superior* 6° Edición. México. Editorial McGraw-Hill.
- Mena K.D., Gerb C.P., Haa C.N. & Rose J.B. (2003). Risk assessment of waterborne coxsachievirus. *J. American Water Works Assoc.* 95, 122-131.

- Mesquita M., Testezlaf R. & Ramirez J.C.S. (2012). The effect of media bed characteristics and internal auxiliary elements on sand filter head loss. *Agricultural Water Management*. Act 115. 178–185.
- Metcalf & Eddy. (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. McGraw Hill. New York.
- Metcalf y Eddy. (1996). *Ingeniería de las aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización*. México, D.F. McGraw Hill.
- Mijaylova N., Estrada A. y Ramírez C. (2014). Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes, nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para cuencas hidrográficas del estado de Morelos. TC1204.1.
- Mohan N., Balasubramanian C. & Ahmed Basha. (2007). Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of Hazardous Materials*. 147. 644-651.
- Mollah M. Yousuf., R. Schennach., J.R. Parga. & Cocke D.L. (2001). *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 84. 29-41.
- Mollah M., Morkovsky P., Gomes J., Kesmez M., Parga J. & Cocke D. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 114. 199-210.
- Mollah M., Pargamol J.P. & Cocke D.L. (2001). Electrocoagulation (EC)- science and applications.
- Murray P., Baran E., Jorgensen J., Pfaller R. & Yolken R. (2003) *Manual of Clinical Microbiology*, 8va. Ed. ASM Press. Washington, D.C.
- Nachamkin I., Engberg J., Gutacker M., Meinersman R.J., Li C.Y., Arzate P., Teeple E., Fussin V., Ho T.W., Asbury A.K., Griffin J.W., McKhann G.M. & Piffaretti J.C. (2001). *Campylobacter jejuni* HS:19 associated with Guillain–Barre syndrome and gastroenteritis. *J. Infect. Diseases* 184, 221-226.
- Naumczyk J., Szpyrkowicz L., Faveri M.D. & Zilio f. (1996). Electrochemical treatment of tannery wastewater containing high strength pollutants. *Trans. IChemE B*.74, pp. 59-68.

- Naumczyk, Szpyrkowicz L. & Grandi F.Z. (1996). Electrochemical treatment of textile wastewater. *Water Sci. Technol.* 34, pp. 17-24.
- Núñez N., Lafuente I. y Rivero D. (2017). Microorganismos patógenos del agua. Estudio de Molinao Erreka
- Organización Mundial de la Salud (OMS). (2006). Guías para la calidad del agua potable. 3ra edición.
- Panizza M. & Cerisola, G. (2001). Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent.
- Panizza M. & Cerisola, G. (2009). Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. Vol. 12. 6541-6569
- Pérez Gabriela. (2014). Método Fenton para el tratamiento de aguas residuales de una industria Textil. Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ingeniería Química. Quito, Ecuador.
- Pérez S., Niño Z., Hernández V. y Hernández C. (2007). Uso de enzimas de tipo ureasa en el tratamiento de aguas residuales con alto contenido en nitrógeno orgánico.
- Perez-Estrada L.A., Malato S., Gernjak W., Aguera A., Thurman E.M. & Ferrer I. (2005). PhotoFenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway. *Environ Sci Technol.*
- Ping Gao, Xueming Chen, Feng Shen & Guohua Chen. (2005). Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter. *Separation y Purification Technology.*
- Pletcher d. & Walsh F. (1993). *Industrial Electrochemistry*. 2da ed. Blackie Academic & Professional, Londres.
- Polcaro A.M., S. Palmas, F. Renoldi & M. Mascia. (1999). On the performance of Ti/SnO₂ an Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for waste water treatment. *Journal of Applied Electrochemical* 29.
- Polcaro A.M., Vacca A., Mascia M. & Palmas S. (2005). Oxidation at boron doped diamond electrodes: An effective method to mineralize triazines. *Electrochim. Acta* 50, 1841–1847.

- Poyatos J.M., Muño M., M.C. Almecija, J.C. Torres & Hontoria F. (2010). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water Air Soil Pollut.* 205:187–204
- Pulgarin C., Adler N., Peringer P. & Comninellis C. (1994). Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Res.* 28, 887–893.
- Racaniello VR. (2001). Picornaviridae: The viruses and their replication. En: Knipe DM, Howley PM, eds. *Fields Virology*. 4ta Ed.
- Raghu S., Chang Woo Lee, S. Chellammal, S. Palanochamy, A. & Ahmed Basha. (2009). Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents - A comparative approach. *Journal of Hazardous Materials*. 171. 748-754.
- Rajeshwar K. (1986). Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution, *Chemistry and Industry Act* 12. 454-458.
- Rajeshwar K. and Ibanez J. G. (1997). *Environmental Electrochemistry. Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Academic, London.
- Rajeshwar K., Ibanez J.G., Swain G.M. (1994). Electrochemistry and the environment, *J. appl. Electrochem. Act* 24. 1077-1091.
- Ramalho S. (1996). *Tratamiento de aguas residuales*. Barcelona, España: Reverte.
- Reyes López. (2016). *Uso de cloro en plantas de tratamiento de aguas residuales domesticas: desinfección y formación de subproductos*. IPN.
- Reyter David, Bélanger Daniel & Lionel Roué. (2010). Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO₂ coupled electrodes- influence of anode/catode surface area ratio. *Water research*. 44. 1918-26.
- Rodrigo M., Michaud P., Duo I., Panizza M., Cerisola G. & Comninellis Ch. (2001). "Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment", *Journal of Electrochemical Society* Vol. 148(5).
- Rose J.B. & Gerba C.P. (1991). Use of risk assessment for development of microbial standards. *Water Sci. Technol.* 24 (2), 29-34.
- Rose J.B., Hass C.N. & Regli S. (1991). Risk assessment and control of waterborne giardiasis. *American J. Public Health* 1, 709-713.

- Rowe D.R. & Abdel-Magid I.M. (1995). Handbook of wastewater reclamation and reuse. CRC Lewis, Boca Raton, Florida, USA.
- Sawyer C., McCarty P. & Parkin G. (2001). Química para Ingeniería Ambiental. (4^a ed.). McGraw Hill.
- Scott k. (1995). Electrochemical Process for Clean Technology. Ed. Royal Society of Chemistry. Cambridge.
- Sedlak R. (1991). Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater: Principles and practice. Lewis Publishers. 2nd ed.
- Shammas N. (1986). Interactions of temperature, pH, and biomass on the nitrification process. Journal (Water Pollution Control Federation). Vol. 58, No. 1. Pp 52-59 (8 pages).
- Simond O., Schaller V. & Comninellis C. (1997). Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. Electrochim. Acta 42, 2009–2012.
- Singh R. K., Philip L., & Ramanujam S. (2016). Disinfection of water by pulsed power technique: a mechanistic perspective. RSC Advances, 6(15), 11980–11990.
- Szpyrkowicz L., Juzzolino C. & Kaul S. N. (2001). A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical processes: Ozone, hypochlorite and Fenton reagent. Water Research 35 No.9.
- Szpyrkowicz I., Naumczyk J. & Zilio-Grandi F. (1994). Application of electrochemical processes for tannery wastewater treatment. Toxicol. Environ. Chem.44.
- Tarr M. (2003). Chemical degradation Methods for Wastes and Pollutants. Editorial Marcel Dekker, Inc. New York.
- Tchobanoglous G., Trusell R., Hand D., Crittenden J. & Howe K. (2012). Principles of water treatment. London: Wiley.
- Teunis P., Chappell C.L. & Okhuysen P.C. (2002). Cryptosporidium dose response studies: variation between isolates. Risk Analysis 22 (1), 175-183.
- Teunis P., Takumi K. & Shinagawa K. (2004). *Escherichia Coli* O157:H7 from outbreak data. Risk Analysis 24 (2), 401-407.

- Thomsen J., T. Geest & R. Cox. (1994). Mass spectrometric studies of the effect of pH on the accumulation of intermediates in denitrification by *Paracoccus denitrificans*.
- Timmons M. & Ebeling J. (2010). Recirculating aquaculture. Northeastern regional aquaculture center. New York.
- 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®. *Electrochimica. Acta* 45. 15-16.
- UNICEF. (2008). Agua, medio ambiente y saneamiento. Enfermedades comunes relacionadas con el agua y el saneamiento.
- Usucachi P., y Víctor, E. (2016). Evaluación técnica económica de alternativas para eliminación de los nutrientes fósforo y nitrógeno, de la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) Camp de Turia II Comunidad Valenciana.
- Van der Gast, B. Jefferson, E. Reid, T. Robinson, M.J. Bailey, S.J. & Judd, I.P. Thompson (2006). *Environmental Microbiology*. Vol. 8.
- Van der Graaf, J.H.J.M. (2001). What do after nutrient removal? *Water Science and Technology*, 44(1), 129 – 135.
- Van Loosdrecht, M.C.M. & Jetten, M.S.M. (1998). Microbiological conversions in nitrogen removal. *Water Science and Technology*, 38, 1-7.
- Van Rijn J., Tal Y. & Schreier H. (2006). Denitrification in recirculating systems: Theory and applications.
- Vanlangendonck, Yves., Corbisier, Dominique., & Van Lierde, André. (2005). Influence of operating conditions on the ammonia electro-oxidation rate in wastewaters from power plants (ELONITATM technique). *Water Research* 39: 3028 – 3034.
- Vinueza B. (2015). Comparación entre las pruebas enzima-sustrato definido “Colilert” y tubos múltiples “Fluorocult” para el diagnóstico de *Escherichia coli* y Coliformes totales en aguas tratadas.

- Vlyssides A.G. & Israilidesc J. (1997). Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. *Environ. Pollut.* 97 (1–2), pp. 147-152.
- Vlyssides A.G. & Israilidesc J. (1998). Electrochemical oxidation of a textile dye and finishing wastewater using a Pt/Ti electrode. *J. Environ. Sci. Health A.33*, pp. 847-862
- Vlyssides A.G., Karlis, P.K., Rori, N., & Zorpas, A.A. (2002). Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 95(1–2), 215–226.
- Vlyssides A.G., Papaioannou D., Loizidoy M., Karlis P.K., & Zorpas A.A. (2000). Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater. *Waste Manage.* 20, 569–574.
- Vlyssides G. & Israilidesc J. (1998). Electrochemical oxidation of a textile dye and finishing wastewater using a Pt/Ti electrode. *J. Environ. Sci. Health A.33*, pp. 847-862
- Vlyssides G., & Israilidesc J. (1997). Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. *Environ. Pollut.* 97 (1–2), pp. 147-152.
- Wang Y., Song W., Ji L., Guo J., Cai L., & Zhang Y. (2018). Efficient Electrochemical Ammonia Removal System. *Applied Ecology & Environmental Research*, 16(5), 5665–5680.
- Water Environment. Federation. (2010). *Nutrient Removal, WEF MOP 34. Water resources and environmental engineering.* McGraw Hill.
- Yates M.V. (2007). Classical indicators in the 21st century - far and beyond the coliform. *Water Environ. Res.* 79(3), 279-286.
- Ye Z., Wang F., Bi H., Wang Z. & Liu G. (2012). Denitrification of nitrate contaminated groundwater using a simple immobilized activated sludge biorreactor. *Water Science & Technology*.
- Zhao Xu., Jihui Qu., Huijuan Liu., Zhimin Qian., Ruiping Liu. & Chengzhi Hu. (2009). Photoelectrochemical degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at Bi₂MoO₆-borondoped diamond hybrid electrode under visible light irradiation. *Applied catalysis B: Environmental.* 91. 539-545.

- Zhao Xu., Yining Hou., Huijuan Liu., Zhimin Qiang. & Jiu-hui Qu. (2009). Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism. *Electrochimica Acta* 54 4172–4179.
- Zhu S. & Chen S. (2002). The impact of temperature on nitrification rate in fixed film biofilters. *Aquacultural Engineering*.
- Zumdahl S. (2000). *Chemistry 5^o Edition*. Boston. Editions Houghton Mifflin Company.