



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

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA COSMÉTICA  
MEDIANTE BIODEGRADACIÓN AEROBIA SEGUIDA POR OXIDACIÓN  
ELECTRO-QUÍMICA

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

PRESENTA:  
**NÉSTOR DANIEL MACÍAS ACOSTA**

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA  
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

COMITÉ TUTOR  
DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA  
M. C. GLORIA MORENO RODRÍGUEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA

JIUTEPEC, MORELOS. AGOSTO 2021



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. Oscar González Barceló

Secretario: Dr. Ignacio Monje Ramírez

Vocal 1: Dra. Georgina Fernández Villagómez

Vocal 2: M. C. Gloria Moreno Rodríguez

Vocal 3: Dra. Petia Mijaylova Nacheva

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)

### **TUTOR DE TESIS:**

Dra. Petia Mijaylova Nacheva



---

**FIRMA**

*A mis padres*  
*A mis hermanas*

*La actividad más importante  
que un ser humano puede lograr  
es aprender para entender,  
porque entender es ser libre.*

*Baruch Spinoza*

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), por brindarme todos los recursos necesarios para llevar a cabo este estudio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico otorgado.

Desde luego, mi más sincero agradecimiento a la Dra. Petia Mijaylova Nacheva, por dirigir la presente tesis y por sus invaluable aportaciones para el desarrollo de la misma.

Agradezco a los demás integrantes del jurado: Dr. Ignacio Monje Ramírez, M.C. Gloria Moreno Rodríguez, Dra. Georgina Fernández Villagómez y Dr. Oscar González Barceló, por todo su apoyo y acertados consejos.

Mi profundo agradecimiento a todas aquellas personas con distintos cargos en los sectores público y privado que me apoyaron en diversas tareas administrativas y de carácter técnico.

A mis familiares, amigos, compañeros y profesores, por ayudarme a cumplir esta meta y contribuir en mi formación académica.

Y, por último, quiero agradecer a todas las personas que de forma directa e indirecta colaboraron en la realización de este trabajo.

## Resumen

En la presente tesis se propuso el uso de un sistema compuesto por un biorreactor con membranas sumergidas (BRMS) y un reactor electroquímico, para el tratamiento de las aguas residuales de la industria cosmética.

El agua residual modelo se recolectó de una planta industrial dedicada a la fabricación de shampoos, desodorantes y cremas. Inicialmente se llevó a cabo una caracterización global, mediante la cual se observó que el agua contenía una gran cantidad de sólidos y grasas que, por su naturaleza, podrían inhibir la actividad biológica y, además, acelerar la colmatación de la membrana. Así pues, se optó por aplicar un pretratamiento por coagulación-sedimentación. Para tal efecto, se realizaron pruebas de jarras usando una solución de sulfato de aluminio  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$  al 5 % p/v y probando distintos valores del pH (6, 7 y 8) a diferentes tiempos de agitación (1 y 5 min). En todos los ensayos, se aplicó una dosis de  $40.4 \text{ mgAl}^{3+} \text{ L}^{-1}$ , una velocidad de agitación de 300 rpm y un tiempo de sedimentación de 30 min. Las mayores eficiencias de remoción obtenidas fueron: 46.2 %, 90.5 %, 90.6 % y 91.2 % para demanda química de oxígeno (DQO), color aparente, turbiedad y sólidos suspendidos totales (SST), respectivamente. Esto se logró utilizando un pH neutro y 5 min de agitación.

La fase inicial del proceso biológico fue la aclimatación de los microorganismos a los sustratos industriales. Para ello, dos reactores biológicos secuenciales (SBR, por sus siglas en inglés) con capacidad de 6 y 12 L fueron inoculados con biomasa proveniente de un reactor de lodos activados perteneciente a la planta de tratamiento de aguas residuales del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). Estos reactores se operaron manualmente en ciclos de 24 h, durante 138 d. Con la biomasa previamente aclimatada se inoculó el BRMS, cuya configuración experimental consistió en un tanque de 5 L y un módulo de membranas de ultrafiltración (UF) sumergido en lo que se conoce como licor mezclado. El BRMS se operó de forma continua durante 152 d, considerando tres etapas en las que el tiempo de residencia hidráulica (TRH) y el tiempo de retención de sólidos (TRS) fueron variados entre 1 y 2.8 d y entre 27.5 y 20.7 d, respectivamente. Las mejores condiciones de operación fueron: TRH de 2.8 d, TRS de 27.5 d y cargas orgánicas de  $2.06 \pm 0.16 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  y  $0.27 \pm 0.02 \text{ kgDQO kgSSVLM}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ; removiéndose hasta el 93.6% de la DQO y 89.3 % del color.

Por otro lado, el proceso de electrooxidación se evaluó en un reactor cilíndrico de 1.4 L, dentro del cual se instalaron tres electrodos tipo malla: dos cátodos de Ti (3.3 y 6.4 cm de diámetro) y un ánodo de Ti/PbO<sub>2</sub> (4.7 cm de diámetro), con un espaciado de 0.5 cm. El reactor fue operado por lotes, usando como solución electrolítica el permeado del

BRMS. Los rangos de las variables de operación fueron: intensidad de corriente entre 3 y 5 A; tiempo de reacción entre 60 y 120 min; y pH entre 5 y 9. Se llevaron a cabo un total de 51 corridas electroquímicas. Los resultados se analizaron estadísticamente mediante un diseño central compuesto (DCC), partiendo de un diseño factorial (DF)  $2^3$ , siendo las variables de respuesta %R DQO y %R color. Con ayuda del análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés), diagramas de Pareto, y gráficos de efectos principales y de superficie de respuesta, fue posible determinar el efecto de cada variable, así como las mejores condiciones de operación. Los mayores rendimientos conseguidos de forma experimental fueron %R DQO= 57.2% y %R color= 94.7 %, siendo la intensidad de corriente y el tiempo de reacción las variables con mayor efecto significativo sobre las respuestas. A grandes rasgos, se lograron mejores resultados cuando se operó bajo las siguientes condiciones: intensidad de corriente de 5 A, tiempo de reacción de 120 min y pH 5.

A partir de las condiciones de operación seleccionadas para cada tecnología de tratamiento, se obtuvieron eficiencias de remoción globales del 97.4 % y 99.9 % para la DQO y el color aparente, respectivamente. En términos de concentración, la DQO se redujo de 10,110 a 261 mg L<sup>-1</sup>; mientras que el color aparente disminuyó desde 11,450 hasta 9 UPt-Co. De igual modo, según la NOM-001-SEMARNAT-1996, el efluente final es apto para descargarse en ríos destinados al uso en riego agrícola, cumpliendo con los límites máximos permisibles de temperatura, grasas y aceites (G y A), materia flotante, sólidos sedimentables, SST, demanda bioquímica de oxígeno (DBO), nitrógeno total y fósforo total. Por lo anterior, el sistema propuesto puede considerarse como una alternativa eficaz para tratar las aguas residuales de la industria cosmética.

**Palabras clave:** agua residual cosmética, biorreactores con membrana, oxidación electroquímica.

## **Abstract**

This thesis proposed the use of a system composed of a submerged membrane bioreactor (SMBR) and an electrochemical reactor for the treatment of wastewater from the cosmetics industry.

The wastewater was collected from an industry dedicated to the manufacture of shampoos, deodorants and creams. Initially, a global characterization was carried out, through which it was observed that the water contained a large amount of solids and fats that, due to their nature, could inhibit biological activity and also accelerate membrane fouling. Therefore, it was decided to apply a coagulation-sedimentation pretreatment. For this purpose, jar tests were performed using a solution of aluminum sulfate  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$  at 5% w/v and testing different pH values (6, 7 and 8) at different agitation times (1 and 5 min). In all tests, a dose of  $40.4 \text{ mgAl}^{3+} \text{ L}^{-1}$ , an agitation speed of 300 rpm and a sedimentation time of 30 min were applied. The highest removal efficiencies were 46.2%, 90.5%, 90.6% and 91.2% for chemical oxygen demand (COD), apparent color, turbidity and (total suspended solids (TSS), respectively. This was achieved using a neutral pH and 5 min of agitation.

The first phase of the biological process was the acclimatization of the microorganisms to the industrial substrates. For this purpose, two sequential biological reactors (SBR) with a capacity of 6 and 12 L were inoculated with biomass from an activated sludge reactor belonging to the wastewater treatment plant of the Mexican Institute of Water Technology (IMTA). These reactors were manually operated in 24-h cycles during 138d. The SMBR was inoculated with the acclimatized biomass. The experimental configuration consisted of a 5 L tank with an ultrafiltration (UF) membrane module submerged in the mixed liquor. The SMBR was operated continuously for 152 d, considering three stages in which the hydraulic residence time (HRT) and solids retention time (SRT) varied from 1 to 2.8 d and from 27.5 to 20.7 d, respectively. The best operating conditions were: HRT of 2.8 d, SRT of 27.5 d, and organic loading rates of  $2.06 \pm 0.16 \text{ kgCOD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  and  $0.27 \pm 0.02 \text{ kgCOD kgVSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ; removing up to 93.6% of COD and 89.3% of color.

On the other hand, the electro-oxidation process was evaluated in a 1.4 L cylindrical reactor, inside which three mesh-type electrodes were placed: two Ti cathodes (3.3 and 6.4 cm in diameter) and one Ti/PbO<sub>2</sub> anode (4.7 cm in diameter), with a spacing of 0.5 cm. The reactor was batch operated, using BRMS permeate as the electrolyte solution. The operating variables varied as follow: current intensity 3 - 5 A; reaction time 60 - 120 min; and pH 5 - 9. A total of 51 electrochemical experiments were carried out. The



results were statistically analyzed using a central composite design (CCD), starting from a factorial design (FD)  $2^3$ , with the response variables being %R COD and %R color. Using analysis of variance (ANOVA), Pareto diagrams and main effects and response surface plots, it was possible to determine the effect of each variable, as well as the best operating conditions. The highest yields achieved experimentally were %R COD= 57.2% and %R color= 94.7%, with current intensity and reaction time being the variables with the greatest significant effect on the responses. Broadly speaking, better results were achieved when operating under the following conditions: current intensity of 5 A, reaction time of 120 min and pH of 5.

From the operating conditions selected for each treatment technology, overall removal efficiencies of 97.4% and 99.9% were obtained for COD and apparent color, respectively. In terms of concentration, COD was reduced from 10,110 to 261 mg L<sup>-1</sup>; while color removal ranges from 11,450 to 9 UPt-Co. According to NOM-001-SEMARNAT-1996, the final effluent is suitable for discharge into rivers used for agricultural irrigation, complying with the maximum permissible limits for temperature, fats and oils, floating matter, settleable solids, TSS, biochemical oxygen demand (BOD), total nitrogen and total phosphorus. Therefore, the proposed system can be considered as an effective alternative for treating wastewater from the cosmetics industry.

**Keywords:** cosmetic wastewater, membrane bioreactors, electrochemical oxidation.

# Índice

<b>Resumen</b> .....	<b>v</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>vii</b>
<b>Índice de tablas</b> .....	<b>xi</b>
<b>Índice de figuras</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Lista de abreviaturas, siglas y acrónimos</b> .....	<b>xvi</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>18</b>
<b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>20</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
Objetivo general.....	20
Objetivos específicos.....	20
<b>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>21</b>
1.1 La industria cosmética.....	21
1.2 Aguas residuales de la industria cosmética.....	23
1.2.1 Surfactantes .....	24
1.2.2 Conservadores .....	26
1.2.3 Emolientes.....	27
1.2.4 Fragancias.....	29
1.2.5 Filtros UV .....	30
1.2.6 Colorantes.....	31
1.3 Tecnologías aplicadas en el tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética .....	32
1.3.1 Tratamiento fisicoquímico.....	33
1.3.2 Tratamiento biológico.....	37
1.4 Biorreactor con membranas sumergidas (BRMS).....	41
1.4.1 Tipos y materiales de membranas.....	42
1.4.1.1 Configuraciones de membrana.....	45
1.4.2 Proceso de operación.....	47
1.5 Reactor electroquímico .....	52
1.5.1 Tipos y materiales de electrodos.....	54
1.5.2 Parámetros de operación .....	57
1.6 Sistema integral biológico-electrooxidación.....	59
1.7 Diseño factorial (DF) y metodología de superficie de respuesta (MSR).....	61
<b>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA</b> .....	<b>65</b>

---

2.1 Muestreo y caracterización del agua residual cosmética.....	65
2.2 Coagulación-sedimentación como pretratamiento.....	66
2.3 Aclimatación de la biomasa .....	67
2.4 Biorreactor con membranas sumergidas (BRMS).....	69
2.4.1 Configuración experimental.....	69
2.4.2 Condiciones críticas y subcríticas de operación.....	71
2.4.3 Procedimiento experimental y parámetros de seguimiento.....	71
2.5 Monitoreo de la actividad biológica .....	72
2.6 Reactor electroquímico .....	73
2.6.1 Configuración experimental.....	73
2.6.2 Procedimiento experimental .....	74
2.7 Diseño de experimentos.....	75
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>76</b>
3.1 Análisis del agua residual .....	76
3.2 Coagulación-sedimentación como pretratamiento.....	78
3.3 Aclimatación de la biomasa a los sustratos del efluente industrial.....	82
3.3.1 Evaluación y control del proceso.....	82
3.3.2 Desarrollo de la biomasa .....	85
3.4 Biodegradación aerobia en un BRMS.....	87
3.4.1 Remoción de materia orgánica y color.....	87
3.4.2 Seguimiento de la biomasa .....	91
3.4.3 Consumo de nutrientes .....	92
3.4.4 Otros parámetros.....	95
3.5 Metabolismo microbiano .....	98
3.6 Oxidación electroquímica de materia orgánica y color .....	102
3.6.1 Delimitación de la región experimental.....	102
3.6.2 Análisis estadístico del proceso electroquímico - efluente de la primera etapa del BRMS .....	104
3.6.3 Análisis estadístico del proceso electroquímico - efluente de la segunda etapa del BRMS. ....	111
3.6.4 Análisis estadístico del proceso electroquímico - efluente de la tercera etapa del BRMS.....	116
3.6.5 Interpretación y análisis comparativo de los resultados obtenidos .....	121
3.7 Evaluación del sistema integral de tratamiento .....	123
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>127</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>129</b>

# Índice de tablas

<b>Tabla 1.1.</b> Cosméticos por categoría .....	21
<b>Tabla 1.2.</b> Especificaciones del agua purificada .....	22
<b>Tabla 1.3.</b> Especificaciones del agua utilizada en la industria cosmética.....	23
<b>Tabla 1.4.</b> Funciones de los surfactantes y sus aplicaciones en cosmética.....	25
<b>Tabla 1.5.</b> Principales tipos de emolientes .....	28
<b>Tabla 1.6.</b> Colorantes y pigmentos .....	32
<b>Tabla 1.7.</b> Etapas del tratamiento de aguas residuales .....	32
<b>Tabla 1.8.</b> Características del agua residual cosmética cruda y las diferentes tecnologías físicoquímicas aplicadas para su tratamiento .....	36
<b>Tabla 1.9.</b> Características del agua residual cosmética y las diferentes tecnologías biológicas aplicadas para su tratamiento.....	40
<b>Tabla 1.10.</b> Comparación de los valores típicos de MWCO y presión en los diferentes tipos de membranas .....	44
<b>Tabla 1.11.</b> Resumen de las configuraciones de membranas y módulos .....	47
<b>Tabla 1.12.</b> Rangos de parámetros operacionales en los biorreactores con membranas .....	51
<b>Tabla 1.13.</b> Ejemplos de procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.....	52
<b>Tabla 1.14.</b> Poder oxidante de ánodos en medio ácido .....	57
<b>Tabla 1.15.</b> Principales parámetros operacionales en los procesos de EO y su influencia en la eficiencia de degradación.....	57
<b>Tabla 1.16.</b> Matriz experimental del DF 2 <sup>3</sup> .....	62
<b>Tabla 1.17.</b> ANOVA para el DF 2 <sup>3</sup> .....	62
<b>Tabla 2.1.</b> Métodos analíticos para la determinación de los parámetros de calidad del agua. ....	65
<b>Tabla 2.2.</b> Variables consideradas en la prueba de jarras .....	66
<b>Tabla 2.3.</b> Condiciones iniciales y finales de operación en la etapa de aclimatación de la biomasa.....	68
<b>Tabla 2.4.</b> Propiedades del módulo de membranas.....	69
<b>Tabla 2.5.</b> Condiciones de operación del BRMS.....	71
<b>Tabla 2.6.</b> Determinación de parámetros en el sistema BRMS.....	72
<b>Tabla 3.1.</b> Características del agua residual cosmética cruda.....	76
<b>Tabla 3.2.</b> Valores de los parámetros evaluados durante el proceso de coagulación-sedimentación en las diferentes condiciones de operación.....	78

---

<b>Tabla 3.3.</b> Promedios de los valores de DQO y de sus porcentajes de remoción en el BRMS.....	88
<b>Tabla 3.4.</b> Promedios de los valores del color y sus porcentajes de remoción en el BRMS.....	89
<b>Tabla 3.5.</b> Promedios de los SSTLM y SSVLM en el BRMS.....	92
<b>Tabla 3.6.</b> Parámetros operacionales considerados en las respirometrías correspondientes a la fase de aclimatación.....	100
<b>Tabla 3.7.</b> Parámetros operacionales considerados en las respirometrías realizadas en el BRMS.....	101
<b>Tabla 3.8.</b> Intervalo experimental y niveles de las variables independientes.....	104
<b>Tabla 3.9.</b> Porcentajes de remoción experimentales y predichos de materia orgánica (DQO) y color - efluente de la etapa 1 del BRMS. ....	105
<b>Tabla 3.10.</b> ANOVA de los modelos cuadráticos en la degradación de materia orgánica (DQO) y color - efluente de la etapa 1 del BRMS. ....	106
<b>Tabla 3.11.</b> Mejores condiciones de operación obtenidas en el DCC - efluente de la etapa 1 del BRMS.....	110
<b>Tabla 3.12.</b> Porcentajes de remoción experimentales y predichos de materia orgánica (DQO) y color - efluente de la etapa 2 del BRMS .....	111
<b>Tabla 3.13.</b> ANOVA de los modelos cuadráticos en la degradación de materia orgánica (DQO) y color - efluente de la etapa 2 del BRMS .....	112
<b>Tabla 3.14.</b> Mejores condiciones de operación obtenidas en el DCC - efluente de la etapa 2 del BRMS.....	116
<b>Tabla 3.15.</b> Porcentajes de remoción experimentales y predichos de materia orgánica (DQO) y color - efluente de la etapa 3 del BRMS .....	117
<b>Tabla 3.16.</b> ANOVA de los modelos cuadráticos en la degradación de materia orgánica (DQO) y color - efluente de la etapa 3 del BRMS .....	118
<b>Tabla 3.17.</b> Mejores condiciones de operación obtenidas en el DCC - efluente de la etapa 3 del BRMS.....	121
<b>Tabla 3.18.</b> Eficiencias de remoción de DQO y color por tecnología de tratamiento y globales .....	124
<b>Tabla 3.19.</b> Características del agua residual cosmética antes y después de cada tratamiento y su cumplimiento con la normatividad vigente .....	125

# Índice de figuras

<b>Figura 1.1.</b> Estructura y clasificación de los surfactantes.....	25
<b>Figura 1.2.</b> Estructura química general de los parabenos.....	26
<b>Figura 1.3.</b> Estructura química del triclosán .....	27
<b>Figura 1.4.</b> Ejemplos de estructuras de terpenos .....	29
<b>Figura 1.5.</b> Almizcles .....	30
<b>Figura 1.6.</b> Estructura química del octocrileno .....	31
<b>Figura 1.7.</b> Configuración general de un BRMS .....	42
<b>Figura 1.8.</b> Diagrama conceptual de las diferentes partículas rechazadas según el tipo de membrana.....	43
<b>Figura 1.9.</b> Esquemas que muestran el flujo a través de la membrana.....	45
<b>Figura 1.10.</b> Módulo de membranas sumergidas de FH .....	46
<b>Figura 1.11.</b> Modos de operación en BRM.....	48
<b>Figura 1.12.</b> Reactor electroquímico y sus principales elementos .....	53
<b>Figura 1.13.</b> Estrategia de selección de la mejor opción de tratamiento de agua residual .....	60
<b>Figura 1.14.</b> Esquema general de los sistemas integrados con BRM .....	61
<b>Figura 1.15.</b> Representación de los puntos experimentales que se evalúan en un DCC con tres variables a dos niveles.....	63
<b>Figura 1.16.</b> Representación de la región de operabilidad, región experimental, mejor tratamiento y punto óptimo .....	63
<b>Figura 2.1.</b> Ciclo de operación de los RBS.....	67
<b>Figura 2.2.</b> Diagrama esquemático del sistema experimental biológico. ....	70
<b>Figura 2.3.</b> Diagrama esquemático del sistema experimental electroquímico. ....	74
<b>Figura 2.4.</b> Diseño experimental y su representación geométrica.....	75
<b>Figura 3.1.</b> Promedios diarios de la DQO y color en el agua residual cosmética.....	77
<b>Figura 3.2.</b> Eficiencias de remoción de SST obtenidas en el pretratamiento mediante coagulación-sedimentación. ....	79
<b>Figura 3.3.</b> Eficiencias de remoción de turbiedad obtenidas en el pretratamiento mediante coagulación-sedimentación.....	80
<b>Figura 3.4.</b> Eficiencias de remoción de DQO obtenidas en el pretratamiento mediante coagulación-sedimentación.....	81
<b>Figura 3.5.</b> Eficiencias de remoción de color obtenidas en el pretratamiento mediante coagulación-sedimentación.....	81
<b>Figura 3.6.</b> Valores de la DQO y porcentajes de remoción en R1 y R2.....	83

<b>Figura 3.7.</b> Incrementos sucesivos de la carga orgánica durante la etapa de aclimatación.....	84
<b>Figura 3.8.</b> Concentraciones de sólidos suspendidos durante la etapa de aclimatación. ....	86
<b>Figura 3.9.</b> Valores de la DQO en el influente y efluente del BRMS y porcentajes de remoción. ....	87
<b>Figura 3.10.</b> Valores del color en el influente y efluente del BRMS y porcentajes de remoción. ....	89
<b>Figura 3.11.</b> Evolución de la carga orgánica durante la operación del BRMS. ....	90
<b>Figura 3.12.</b> Concentración de sólidos suspendidos durante la operación del BRMS. ....	91
<b>Figura 3.13.</b> Concentración del nitrógeno amoniacal en el influente y efluente del BRMS.....	93
<b>Figura 3.14.</b> Concentraciones de nitritos y nitratos en el efluente del BRMS. ....	94
<b>Figura 3.15.</b> Concentración de fosfatos en el influente y efluente del BRMS.....	95
<b>Figura 3.16.</b> Valores del pH en los puntos monitoreados.....	95
<b>Figura 3.17.</b> Valores de la temperatura en los puntos monitoreados. ....	96
<b>Figura 3.18.</b> Valores de la conductividad en los puntos monitoreados. ....	97
<b>Figura 3.19.</b> Valores del OD en el licor mezclado. ....	98
<b>Figura 3.20.</b> Degradación de compuestos difícilmente biodegradables. ....	99
<b>Figura 3.21.</b> Perfiles de la TCO y TR durante la fase de aclimatación.....	100
<b>Figura 3.22.</b> Perfiles de la TCO y TR durante las fases de evaluación del BRMS. ....	101
<b>Figura 3.23.</b> Perfil de degradación de la DQO mediante EO a pH 7 .....	102
<b>Figura 3.24.</b> Perfil de degradación del color mediante EO a pH 7.....	103
<b>Figura 3.25.</b> Matriz y representación geométrica del DCC. ....	104
<b>Figura 3.26.</b> Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de la DQO - efluente de la etapa 1 del BRMS.....	107
<b>Figura 3.27.</b> Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción del color - efluente de la etapa 1 del BRMS.....	107
<b>Figura 3.28.</b> Gráfico de efectos principales para la remoción de la DQO - efluente de la etapa 1 del BRMS .....	108
<b>Figura 3.29.</b> Gráfico de efectos principales para la remoción del color - efluente de la etapa 1 del BRMS .....	109
<b>Figura 3.30.</b> Remoción de la DQO en función de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción - efluente de la etapa 1 del BRMS.....	109
<b>Figura 3.31.</b> Remoción del color en función de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción - efluente de la etapa 1 del BRMS.....	110
<b>Figura 3.32.</b> Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de la DQO - efluente de la etapa 2 del BRMS.....	113
<b>Figura 3.33.</b> Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción del color - efluente de la etapa 2 del BRMS.....	113

---

<b>Figura 3.34.</b> Gráfico de efectos principales para la remoción de la DQO - efluente de la etapa 2 del BRMS .....	114
<b>Figura 3.35.</b> Gráfico de efectos principales para la remoción del color - efluente de la etapa 2 del BRMS .....	114
<b>Figura 3.36.</b> Remoción de la DQO en función de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción - efluente de la etapa 2 del BRMS.....	115
<b>Figura 3.37.</b> Remoción del color en función de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción - efluente de la etapa 2 del BRMS.....	115
<b>Figura 3.38.</b> Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de la DQO - efluente de la etapa 3 del BRMS.....	118
<b>Figura 3.39.</b> Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción del color - efluente de la etapa 3 del BRMS.....	119
<b>Figura 3.40.</b> Gráfico de efectos principales para la remoción de la DQO - efluente de la etapa 3 del BRMS .....	119
<b>Figura 3.41.</b> Gráfico de efectos principales para la remoción del color - efluente de la etapa 3 del BRMS .....	120
<b>Figura 3.42.</b> Remoción de la DQO en función de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción - efluente de la etapa 3 del BRMS.....	120
<b>Figura 3.43.</b> Remoción del color en función de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción - efluente de la etapa 3 del BRMS.....	121
<b>Figura 3.44.</b> Esquema del tren de tratamiento para aguas residuales de la industria cosmética .....	124
<b>Figura 3.45.</b> Evolución del agua residual cosmética antes y después de cada método de tratamiento.....	126



---

# Lista de abreviaturas, siglas y acrónimos

•OH	Radical hidroxilo
ABR	Reactor anaerobio con deflectores ( <i>anaerobic baffled reactor</i> )
A/M	Alimento/microorganismo
ANOVA	Análisis de varianza ( <i>analysis of variance</i> )
BRM	Biorreactor con membranas
BRMFL	Biorreactor con membranas de flujo lateral
BRMS	Biorreactor con membranas sumergidas
COT	Carbono orgánico total
COV	Carga orgánica volumétrica
DBB	Diamante dopado con boro
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DCC	Diseño central compuesto
DF	Diseño factorial
DQO	Demanda química de oxígeno
DQO <sub>efl</sub>	Demanda química de oxígeno en el efluente
DQO <sub>inf</sub>	Demanda química de oxígeno en el influente
DQO <sub>s</sub>	Demanda química de oxígeno soluble
DSA	Ánodo dimensionalmente estable ( <i>dimensionally stable anode</i> )
EO	Electrooxidación
FAD	Flotación por aire disuelto
FH	Fibra hueca
FOD	Flotación con ozono disuelto
G y A	Grasas y aceites
HP	Hoja plana
LMP	Límite máximo permisible
MF	Microfiltración
MSR	Metodología de superficie de respuesta
MWCO	Corte de peso molecular ( <i>Molecular weight cut-off</i> )
NF	Nanofiltración
OD	Oxígeno disuelto
OI	Ósmosis inversa
PCP	Productos farmacéuticos y de cuidado personal
PM	Placa y marco
POA	Proceso de oxidación avanzada
PTM	Presión transmembrana
Q	Caudal

---

$Q_{inf}$	Caudal de entrada
$R^2$	Coefficiente de determinación
$R^2_{aj}$	Coefficiente de determinación ajustado
RAFA	Reactor anaerobio de flujo ascendente
RBS	Reactor biológico secuencial
SST	Sólidos suspendidos totales
SSTLM	Sólidos suspendidos totales en el licor mezclado
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
SSVLM	Sólidos suspendidos volátiles en el licor mezclado
TB	Tubular
TCO	Tasa de consumo de oxígeno
TR	Tasa de respiración
TRH	Tiempo de residencia hidráulica
TRS	Tiempo de retención de sólidos
UBAF	Filtro biológico aireado de flujo ascendente ( <i>upflow biological aerated filter</i> )
UF	Ultrafiltración
UV	Ultravioleta

# INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso indispensable para todos los seres vivos (Moeller *et al.*, 2011). En especial, los seres humanos dependemos de su disponibilidad y buena calidad, no sólo para el consumo doméstico, sino también para el funcionamiento y continuidad de las actividades agrícolas, recreativas e industriales (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT], 2013).

La industria es uno de los principales motores de crecimiento social y económico (Comisión Nacional del Agua [CONAGUA], 2017). Dado que en los últimos años la actividad industrial ha aumentado considerablemente, la cantidad de agua requerida para la fabricación de artículos y productos diversos, también es mayor (Perdigón-Melón *et al.*, 2010). En el caso particular de la industria cosmética, el agua juega un papel crucial en el proceso de producción, pues se utiliza como solvente y emulsionante (Fukui, 2017). Por desgracia, toda industria genera residuos (González, 2013). Las aguas residuales cosméticas son el resultado tanto de los desechos generados en las diferentes etapas de manufactura como de los procesos de enfriamiento y lavado de equipos (Naumczyk *et al.*, 2017; Friha *et al.*, 2014).

La composición de las aguas residuales de la industria cosmética está en función del perfil productivo (Naumczyk *et al.*, 2014); no obstante, es común que presenten elevadas concentraciones de materia orgánica, colorantes, sólidos suspendidos, grasas, aceites y detergentes (Tobajas *et al.*, 2014). Asimismo, se ha demostrado que contienen compuestos clasificados como contaminantes emergentes (Bello *et al.*, 2018), lo que significa que han sido poco estudiados y en su mayoría no se encuentran regulados; sin embargo, por ser persistentes y bioacumulables, pueden ocasionar severos daños a la salud y al entorno ecológico (Brausch y Rand, 2011; Gil *et al.*, 2012). Por lo anterior, los efluentes cosméticos no deben ser descargados al ambiente sin un tratamiento previo (Bello *et al.*, 2018). Algunos métodos fisicoquímicos y biológicos convencionales se han aplicado satisfactoriamente en el tratamiento de este tipo de efluentes (Zhang *et al.*, 2015). A pesar de ello, los requisitos cada vez más estrictos en materia de agua, instan la aplicación de tecnologías más innovadoras y capaces de remover incluso aquellos contaminantes recalcitrantes, de la forma más económica posible (Monsalvo *et al.*, 2014; Awad y Abdel, 2013).

Los biorreactores con membranas (BRM) son considerados una tecnología prometedora que combina los procesos de biodegradación y filtración en una misma unidad, razón por la cual, representan un gran avance con respecto a los procesos biológicos convencionales (Friha *et al.*, 2014). Empero, debido a la fluctuación de las

concentraciones de contaminantes y la presencia de compuestos poco biodegradables en las aguas residuales industriales, los métodos biológicos no siempre son suficientes para obtener un agua que cumpla con los criterios de descarga o reúso, por lo que es necesario un tratamiento adicional (Bogacki *et al.*, 2011; Monsalvo *et al.*, 2014; Tobajas *et al.*, 2014; Oller *et al.*, 2011). Los procesos de oxidación avanzada (POA) son un conjunto de métodos ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas. Dentro de estos, se encuentra la oxidación electroquímica, técnica que es apta para remover compuestos orgánicos tóxicos y recalcitrantes (Ameta, 2018; Awad y Abdel, 2013). Dicho esto, la oxidación electroquímica puede ser ese tratamiento adicional.

Dadas las conocidas ventajas de los procesos biológicos con membranas y de oxidación electroquímica, ya sea de manera independiente o integral, en el presente trabajo se propone el uso de un sistema compuesto por un BRMS y un reactor electroquímico, para el tratamiento de las aguas residuales de la industria cosmética.

## HIPÓTESIS

El uso de un sistema integrado por un biorreactor con membranas sumergidas (BRMS) y un reactor electroquímico es una alternativa viable para remover las grandes cantidades de materia orgánica y color presentes en el agua residual proveniente de la industria cosmética, permitiéndole alcanzar la calidad requerida para ser descargada en ríos destinados al uso en riego agrícola o reusada en la misma industria.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Evaluar la remoción de materia orgánica y color presentes en aguas residuales de la industria cosmética mediante biodegradación aerobia en un reactor con membranas sumergidas, seguida por un proceso de oxidación electroquímica, logrando la calidad requerida para descargas a cuerpos de agua o reúso.

### Objetivos específicos

- Determinar la eficiencia del proceso de coagulación-sedimentación como pretratamiento del agua residual de la industria cosmética a través de la prueba de jarras y comparando los valores de DQO, color, turbiedad y SST.
- Estudiar el efecto del TRH, el TRS y la carga orgánica sobre la remoción de DQO y color en el BRMS considerando tres etapas experimentales y definiendo las mejores condiciones para su operación;
- Analizar estadísticamente mediante un DCC el efecto de la intensidad de corriente eléctrica, el tiempo de reacción y el pH sobre la remoción de DQO y color en el sistema de oxidación electroquímica, obteniendo los valores óptimos de operación.

# CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 La industria cosmética

La industria cosmética, tal y como su nombre lo indica, es el sector encargado de la fabricación de productos cosméticos. De acuerdo con la Ley General de Salud en México, los cosméticos son sustancias o formulaciones destinadas a ser puestas en contacto con las partes superficiales del cuerpo humano con el fin exclusivo de limpiarlo, perfumarlo, ayudar a modificar su aspecto, protegerlo, mantenerlo en buen estado, corregir los olores corporales y atenuar deficiencias o alteraciones en el funcionamiento de la piel sana (Ley General de Salud, 2021, p. 114).

La importancia de la industria cosmética radica en que sus productos se han vuelto indispensables en la vida cotidiana (Bello *et al.*, 2018), tanto para el cuidado de la imagen como de la salud e higiene personal (Munguía, 2018). Este sector se divide en cinco categorías: cuidado de la piel, cuidado del cabello, maquillaje, fragancias y otros (desodorantes, protectores solares, etc.) (Dias de Melo *et al.*, 2013). En la Tabla 1.1 se dan a conocer algunos ejemplos de cosméticos.

**Tabla 1.1.** Cosméticos por categoría (Adaptado de: Cámara Nacional de la Industria de Productos Cosméticos [CANIPEC], 2009).

Categoría	Ejemplos de cosméticos
Cuidado de la piel	Crema facial y corporal, tónico, aclarador de piel, serum facial, autobronceador, decolorante de vello superfluo, crema de afeitado, talco, repelente de insectos, esmalte, removedor de cutícula, exfoliante facial y corporal, sales para baño, mascarilla y dermolimpiador.
Cuidado del cabello	Acondicionador, shampoo, máscara o mascarilla, serum capilar, tratamiento o protector.
Maquillaje	Ojos y cejas: adhesivo para uñas postizas, brillo, gloss, delineador, máscara, sombras y desmaquillante. Labios: brillo, gloss, delineador y labial. Facial y corporal: maquillaje (líquido, polvo compacto o suelto), rubor, iluminador y corrector.
Fragancias	Agua de colonia, agua de tocador, colonia, perfume y loción.
Otros	Antitranspirante, desodorante, protector solar, bronceador, tinte, colorante, desvanecedor de canas, gel, jabón, dentífrico, enjuagues bucales y refrescantes del aliento.

Actualmente, el sector cosmético representa una de las actividades económicas más relevantes y de mayor tradición en México (López, 2019). Tal es así, que en el año 2016 se reafirmó como el tercer mercado más grande de todo el continente americano. Por otro lado, a nivel Latinoamérica, ocupó el noveno lugar en el consumo per cápita, el

segundo mercado más grande y el primer lugar en exportaciones de cosméticos (CANIPEC, 2017). Por todo lo anterior, México es un país atractivo para la inversión y el establecimiento de nuevas plantas industriales (Munguía, 2018).

Uno de los mayores desafíos que enfrenta la industria cosmética hoy en día, es la limitada oferta de recursos. En el pasado, se utilizaban materiales baratos y de fácil adquisición; sin embargo, los requisitos ambientales cada vez son más estrictos, por lo que es necesario modificar la fórmula química de los productos para integrar ingredientes más sustentables. Además, el uso de los cosméticos se encuentra en expansión y, por consiguiente, la demanda de materiales será mucho mayor en el futuro (Hayase, 2017).

Independientemente del tipo y formulación química de los cosméticos, el agua es un recurso indispensable para su fabricación (Cosmetics Europe, 2018), pues se utiliza como solvente de la gran variedad de ingredientes que componen al producto final e incluso, con las sustancias que son insolubles forma emulsiones, las cuales son requeridas en la elaboración de lociones y cremas (Fukui, 2017). Ahora bien, existen al menos cinco grados de agua pura: desionizada, purificada, estéril, de alta pureza y ultrapura. En la elaboración de productos cosméticos generalmente se emplea agua purificada, que de acuerdo con las farmacopeas de Europa (EP) y Estados Unidos (USP), debe cumplir con los siguientes criterios (Bennett, 2010):

**Tabla 1.2.** Especificaciones del agua purificada (Adaptado de: Bennett, 2010).

Parámetro	EP	USP
Conductividad ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ a $25^{\circ}\text{C}$ )	<5.1	<1.3
Carbono orgánico total ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<0.5	<0.5
Bacterias (orientativo) ( $\text{UFC mL}^{-1}$ )	<100	<100
Nitratos ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<0.2	-
Metales pesados ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<0.1	-

Es importante que además de cumplir con los valores mostrados en la Tabla 1.2, el agua sea incolora, inodora e insabora, sin precipitados, y además las impurezas como microbios, iones metálicos y sustancias orgánicas también deben estar ausentes en el agua por razones de seguridad e higiene. Recientemente, también se ha empleado el agua de las profundidades marinas y de varios manantiales termales (Fukui, 2017). Del mismo modo, en la Tabla 1.3 se presentan las características que debe tener el agua para que pueda utilizarse en la industria cosmética, específicamente en la elaboración del producto y en el lavado de los equipos.

**Tabla 1.3.** Especificaciones del agua utilizada en la industria cosmética (I. Herrera, comunicación personal, 08 de abril de 2020).

Parámetro	Agua clorada	Agua desmineralizada
Apariencia	Líquido claro	Líquido claro
Color	Sin color	--
Olor	Sin olor	Sin olor
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	20-500	<20
pH	7.0	4.0–8.0
Cloro libre ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.5–2.5	1.5–2.5
Dureza ( $^{\circ}\text{FH}$ )	--	<1
Arsénico ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<5	<5
Cobalto ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<1	<1
Cadmio ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<2	<2
Cromo ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<1	<1
Cobre ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<1	<0.5
Hierro ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<1	<0.5
Mercurio ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<1	<1
Níquel ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<1	<1
Plomo ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<5	<5
Antimonio ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<5	<5
Microorganismos ( $\text{UFC g}^{-1}$ )	<10	<10
Bacterias gram negativas ( $\text{UFC g}^{-1}$ )	0	0

## 1.2 Aguas residuales de la industria cosmética

La Ley de Aguas Nacionales en México define a las aguas residuales como: “las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos público urbano, doméstico, industrial, comercial, de servicios, agrícola, pecuario, de las plantas de tratamiento y en general, de cualquier uso, así como la mezcla de ellas” (Ley de Aguas Nacionales, 2020, p. 2). En relación a lo anterior, los principales constituyentes del agua residual derivan de fuentes domésticas, municipales e industriales: heces fecales, agua de ducha, productos de mantenimiento personal y doméstico; además de una gran variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas (Metcalf y Eddy, 2014).

En el siglo pasado, los efluentes industriales no estaban lo suficientemente regulados. Las aguas generadas eran vertidas al ambiente sin un tratamiento previo, ocasionando graves daños a los ecosistemas y a la salud humana (Perdigón-Melón *et al.*, 2010). Si bien es cierto, que el volumen de agua residual generado en las industrias es menor que el proveniente de fuentes domésticas, también es cierto que las aguas industriales representan un mayor impacto, debido a que contienen compuestos tóxicos y recalcitrantes (Bautista, 2008). Los países desarrollados y en vías de desarrollo comenzaron a preocuparse por esta problemática, lo que condujo a la formulación de regulaciones más estrictas con respecto a la remoción de contaminantes del agua. Hasta



nuestros días, el tratamiento de efluentes industriales sigue siendo un tema de gran preocupación. Un sector de especial interés es la industria cosmética (Perdigón-Melón *et al.*, 2010), cuyas aguas residuales son producto de los procesos de fabricación, enfriamiento y lavado de equipos (Naumczyk *et al.*, 2017; Friha *et al.*, 2014).

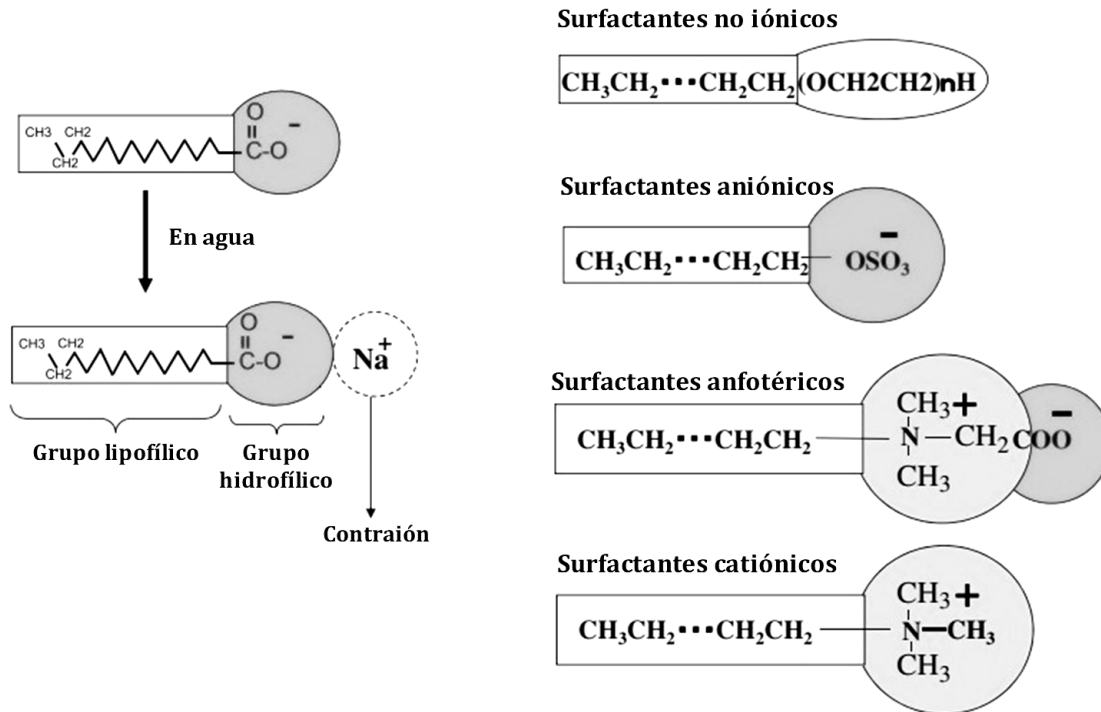
Las aguas residuales de la industria cosmética contienen sustancias consideradas como contaminantes emergentes, las cuales pertenecen al grupo de los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PFCP) (Bogacki *et al.*, 2011; Esplugas *et al.*, 2007). Por ser ambientalmente persistentes, bioactivos y bioacumulables (Brausch y Rand, 2011), los PFCP pueden repercutir negativamente en los organismos vivos (Esplugas *et al.*, 2007). La composición y las concentraciones de dichas sustancias en el agua residual dependen de la cantidad y variedad de los cosméticos producidos (Naumczyk *et al.*, 2017); no obstante, los PFCP más usados y de mayor preocupación son los surfactantes, los conservadores, los emolientes, las fragancias, los filtros ultravioleta (UV) y los colorantes (Brausch y Rand, 2011; Bom *et al.*, 2019; Juliano y Magrini, 2017).

### **1.2.1 Surfactantes**

Los surfactantes son sustancias químicas capaces de reducir la tensión superficial de un líquido y permitir una mayor capacidad de esparcimiento cuando actúa como agente humectante. Se utilizan en muchos lubricantes, herbicidas, adhesivos, emulsionantes, tintas, líquidos antivaho y suavizantes de telas (Lasky, 2019). De igual forma, son esenciales para los cosméticos, ya que suelen utilizarse para controlar las características sensoriales y las funciones de los productos durante su proceso de desarrollo (Bom *et al.*, 2019).

Las moléculas surfactantes están conformadas por un grupo hidrofóbico, es decir, que no muestra afinidad con el agua (se denominan grupos hidrofóbicos por el hecho de que los surfactantes se utilizan más a menudo en mezclas acuosas; pero cuando se utilizan en los sistemas de lípidos, se denominan grupos lipofílicos), y un grupo hidrofílico, que si es afín a ella. A este tipo de estructura con dos funciones opuestas, se le denomina estructura anfifílica (Nakama, 2017).

Basándose en la naturaleza específica de su estructura molecular, los surfactantes pueden dividirse de manera general en surfactantes iónicos y no iónicos. Los primeros, a su vez, se subclasifican en: aniónicos, los cuales poseen un grupo hidrófilo que se disocia en aniones en soluciones acuosas; catiónicos, que se disocian en cationes; y surfactantes anfotéricos, que se disocian en aniones y cationes. Por otro lado, los surfactantes no iónicos son aquellos que no se disocian en iones en soluciones acuosas, y son subclasificados según el tipo de su grupo hidrofílico (Nakama, 2017; Bom *et al.*, 2019; Lasky, 2019).



**Figura 1.1.** Estructura y clasificación de los surfactantes (Fuente: Nakama, 2017).

Los grupos hidrofílicos comunes de surfactantes iónicos son: el carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ), el sulfato ( $-\text{OSO}_3^-$ ), el sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ), la carboxibetaina ( $-\text{NR}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), la sulfobetaina ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$ ) y el amonio cuaternario ( $-\text{R}_4\text{N}^+$ ). Por mencionar un ejemplo, una molécula de jabón tiene una cadena de hidrocarburos como componente de su grupo funcional lipófilo (grupo lipófilo) y un anión carboxilato como su grupo funcional que tiene afinidad con el agua (grupo hidrofílico). En solución acuosa, el anión carboxilato forma una estructura con contraiones como el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , o  $\text{Mg}^{2+}$ . El grupo hidrofílico de surfactantes no iónicos suele ser un grupo polioxietileno; pero también existen algunos con grupos glicéricos o sorbitoles (Nakama, 2017).

La adsorción en interfases es una cualidad fundamental y vital de los surfactantes que les confiere sus diversas funciones (ver Tabla 1.4). Existen muchos tipos de interfases; no obstante, las más vistas en cosméticos son: líquido/gas, líquido/aceite y líquido/sólido (Nakama, 2017).

**Tabla 1.4.** Funciones de los surfactantes y sus aplicaciones en cosmética (Fuente: Nakama, 2017).

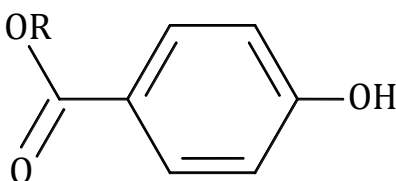
Interfase	Función	Aplicaciones en cosmética
Líquido/gas	Espumado y desespumado	Shampoos, limpiadores faciales y jabones.
Líquido/aceite	Emulsificación	Lociones y cremas para la piel.
	Humectación	Tónicos para la piel, lociones para la piel y lociones de belleza.
Líquido/sólido	Esparcimiento	Base de maquillaje, lápiz labial, rímel, protector solar.

Existe una gran preocupación por los efectos adversos derivados del uso de surfactantes, en particular aquellos efectos relacionados a su biodegradabilidad y toxicidad. Aunque la mayoría de los surfactantes utilizados en los PFCEP poseen grupos hidrofóbicos lineales que los hacen fácilmente biodegradables, también existen surfactantes con grupos ramificados cuya biodegradabilidad es mínima (Vita *et al.*, 2018; Rosen y Kunjappu, 2012). Teniendo en cuenta su ecotoxicidad y las grandes cantidades utilizadas, los surfactantes son, sin duda, la categoría de ingredientes más importante relacionada al posible impacto ambiental de la industria cosmética (Vita *et al.*, 2018).

### 1.2.2 Conservadores

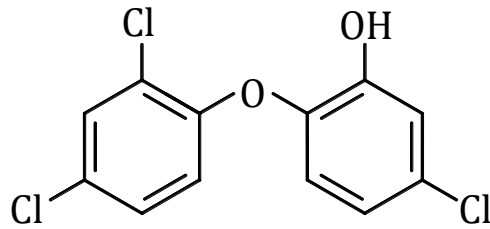
Los conservadores son indispensables para la mayoría de los productos cosméticos, ya que estos últimos se utilizan durante un largo período después de ser abiertos, y son vulnerables a la contaminación microbiana (Bom *et al.*, 2019). Cabe mencionar que el objetivo por el cual se usan los conservadores no es eliminar los microorganismos, sino evitar su multiplicación para asegurar la calidad microbiológica del cosmético durante su uso (López, 2019).

Entre los conservadores más utilizados en la industria cosmética se encuentran los parabenos, los donadores de formaldehído y los derivados del fenol. Los parabenos son ampliamente usados debido a su alta eficacia a bajas dosis y a que relativamente no son irritantes (Bom *et al.*, 2019). Actualmente hay siete tipos diferentes de parabenos en uso: bencilo, butilo, etilo, isobutilo, isopropilo, metilo y propilo; siendo estos dos últimos los de mayor presencia en cosméticos (Brausch y Rand, 2011; Juliano y Magrini, 2017).



**Figura 1.2.** Estructura química general de los parabenos (Adaptado de: Yang *et al.*, 2018).

Después de los parabenos, los donadores de formaldehído, como el dimetilodimetil hidantoína, imidazolidinil urea y glutaraldehído son los siguientes conservadores más comunes y se utilizan a menudo como sustitutos. Los derivados fenólicos como el triclosán, también son ampliamente usados en los productos para el cuidado personal; principalmente en jabones, shampoos, lociones, protectores solares y cremas dentales (Vita *et al.*, 2018; Hopkins y Blaney, 2016).



**Figura 1.3.** Estructura química del triclosán (Adaptado de: Lee *et al.*, 2019).

Los parabenos pueden ser detectados en el aire, suelo y agua. Una forma en la que se introducen en el medio ambiente es a través de las descargas de efluentes industriales (Juliano y Magrini, 2017). A pesar de que durante mucho tiempo se consideró que los parabenos tenían una baja toxicidad y un excelente historial de confiabilidad, recientemente han surgido inquietudes sobre su inocuidad, debido a su potencial de alteración endocrina (Juliano y Magrini, 2017; Bom *et al.*, 2019). En lo que respecta a la especie humana, se han publicado varios estudios que relacionan la interrupción endocrina ocasionada por los parabenos y el cáncer de mama; sin embargo, el conocimiento científico actual aún es insuficiente para demostrarlo (Juliano y Magrini, 2017). El triclosán también impacta negativamente al ambiente por su elevada toxicidad para el medio acuático (Vita *et al.*, 2018); de tal suerte que provoca daños en las especies de algas, altera la composición de las comunidades bacterianas bentónicas, presenta respuestas teratogénicas y ocasiona alteraciones endocrinas en los peces (Juliano y Magrini, 2017). En humanos, la exposición al triclosán puede producir los siguientes efectos negativos: deterioro de la función tiroidea, alteración endocrina, estrés oxidativo y carcinogénesis hepática. Todos los datos disponibles en la literatura sobre la presencia ambiental del triclosán y sus implicaciones en la salud humana sugieren que este compuesto debe ser considerado como contaminante prioritario (Juliano y Magrini, 2017).

### 1.2.3 Emolientes

Al efecto fisiológico de crear una capa delgada en la superficie de la piel para mantener la humedad y generar una sensación de flexibilidad, se le conoce como el efecto emoliente, y, por ende, las sustancias que causan tal efecto se denominan emolientes (Miyahara, 2017).

Los emolientes son una de las clases más importantes y amplias de ingredientes utilizados en las formulaciones de los PFCP. El término "emoliente" en ocasiones se usa como sinónimo de humectante, no obstante, además de sus efectos hidratantes, los emolientes se utilizan específicamente para ajustar la consistencia, las propiedades de distribución y la sensación en la piel, de las fórmulas cosméticas. Dado que no son componentes acuosos, juegan un papel determinante en las características y el rendimiento del producto (Douguet *et al.*, 2017; Bom *et al.*, 2019).

Los emolientes comúnmente se clasifican según su estructura química en ésteres, siliconas, alcoholes grasos e hidrocarburos (Chao *et al.*, 2018). En cada grupo, existe una gran variedad de propiedades sensoriales, fisicoquímicas y funcionales (Dougnet *et al.*, 2017).

- **Ésteres:** Estos emolientes están compuestos por un ácido carboxílico y un alcohol. Dependiendo de la estructura química del ácido y el alcohol, la familia de ésteres se subdivide en ésteres simples, ésteres de alcohol y ésteres complejos. Pueden también subclasificarse según su origen en ésteres naturales (triglicéridos vegetales y animales) y sintéticos (Bom *et al.*, 2019).
- **Siliconas:** Las siliconas se sintetizan a partir de silicio, oxígeno y distintos hidrocarburos, presentando una estructura de siloxano inorgánico unida a un grupo orgánico, lo cual justifica su destacada combinación de propiedades, por ejemplo: inercia química; resistencia a la oxidación y a la humedad; y una baja tensión superficial, que les proporciona la capacidad de esparcimiento y propiedades de formación de película. La capacidad de formar películas uniformes y resistentes al agua, pero permeables, es la razón por la que las siliconas tienen un excelente efecto emoliente y acondicionador de la piel (Bom *et al.*, 2019).
- **Alcoholes grasos:** Son ingredientes de alta consistencia y actúan como emolientes cuando se añaden a formulaciones en cantidades inferiores al 5 %. Los alcoholes grasos pueden ser de origen vegetal o sintético (Bom *et al.*, 2019; Chao *et al.*, 2018).
- **Hidrocarburos:** Los emolientes a base de hidrocarburos pueden provenir de fuentes naturales (animales, vegetales o minerales); también pueden ser sintéticos (Chao *et al.*, 2018). Los hidrocarburos naturales son muy inestables, lo que los hace propensos a la oxidación; empero pueden convertirse en hidrocarburos estables mediante hidrogenación (Bom *et al.*, 2019).

**Tabla 1.5.** Principales tipos de emolientes (Adaptado de: Bom *et al.*, 2019).

Clasificación	Ingredientes	Origen
Ésteres	Miristato de isopropilo	Derivado natural sintético
	Aceite de oliva	Natural
	Triglicéridos caprílicos/cápricos	Derivado natural sintético
Siliconas	Dimeticona	Sintético
	Ciclometicona	Sintético
Alcoholes grasos	Alcohol cetílico	Natural
	Octildodecanol	Natural y sintético
Hidrocarburos	Vaselina	Natural
	Aceite mineral	Natural
	Escualano	Natural

### 1.2.4 Fragancias

Las fragancias son mezclas únicas y complejas de compuestos orgánicos naturales y sintéticos que poseen un olor agradable característico. Son un componente importante en una amplia variedad de productos cosméticos y de cuidado personal, por ejemplo, los perfumes y lociones (Bom *et al.*, 2019; PricewaterhouseCoopers [PwC], 2019; Herman, 2017).

Una fragancia natural contiene ingredientes que pueden ser extraídos de fuentes vegetales. Estos son: aceites esenciales, compuestos aislados, exudados y concentrados (Bom *et al.*, 2019). Los aceites esenciales provenientes de las especies de plantas cítricas como el naranjo y el limón están constituidos por un grupo de compuestos orgánicos llamados terpenos. Por su estructura química, los terpenos se clasifican en monoterpenos ( $C_{10}H_{16}$ ), sesquiterpenos ( $C_{15}H_{24}$ ), diterpenos ( $C_{20}H_{32}$ ) y triterpenos ( $C_{30}H_{48}$ ). Los terpenos pueden tener estructuras cíclicas o acíclicas, dobles enlaces y aceptar fácilmente grupos hidroxilo o carboxilo. Las transiciones entre estas formas ocurren con facilidad, por lo que la síntesis de derivados con un considerable rango olfativo es sencilla (Herman, 2017).

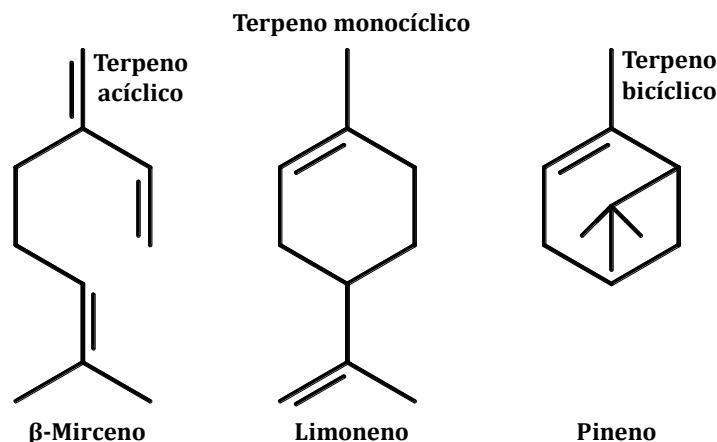


Figura 1.4. Ejemplos de estructuras de terpenos (Fuente: Herman, 2017).

Las fragancias más utilizadas en los cosméticos son los almizcles sintéticos; su aplicación involucra una extensa gama de productos, incluyendo desodorantes, jabones, perfumes y lociones para después del afeitado. Se dividen en dos grupos: nitroalmizcles y almizcles policíclicos (Brausch y Rand, 2011). Los nitroalmizcles más utilizados son el xileno y la cetona; otros como el ambrette, el moschino y el tibetano también se utilizan, pero con menor frecuencia. Recientemente se han utilizado almizcles policíclicos, macrocíclicos y acíclicos, en cantidades más elevadas que los nitroalmizcles. Los más comunes son: celestolide, galaxolide y toxalide (Herman, 2017; Brausch y Rand, 2011).

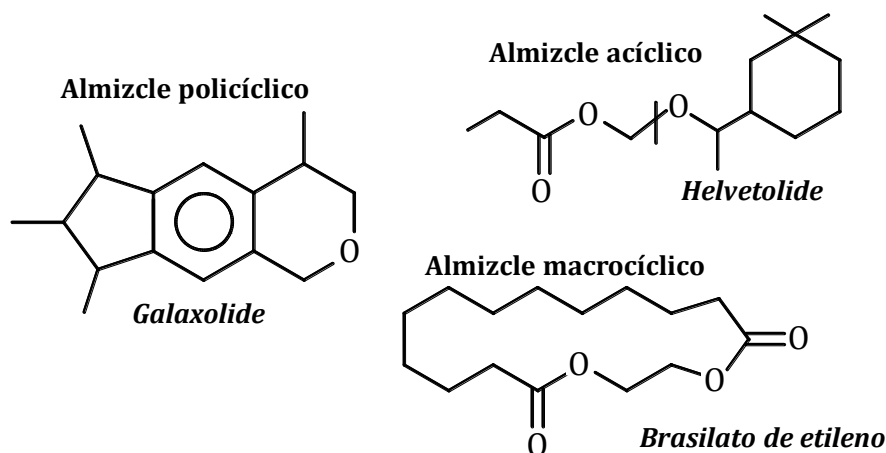


Figura 1.5. Almizcles (Fuente: Herman, 2017).

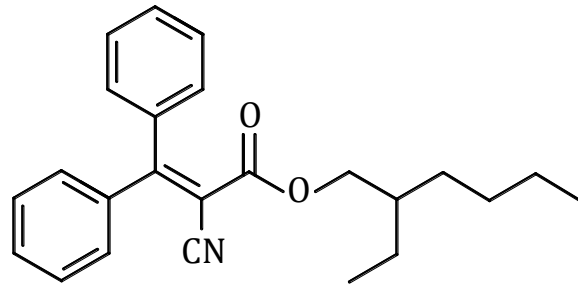
La composición del agua residual proveniente de la industria cosmética depende del perfil productivo, por ende, sus características son variables. A pesar de ello, regularmente se cuenta con la presencia de almizcles sintéticos policíclicos, entre los que destacan el galaxolide y el tonalide; así como almizcles de cetona y xileno (Naumczyk *et al.*, 2014).

Independientemente de su origen, las fragancias sintéticas se han asociado a diversos problemas de salud, como irritación de la piel y reacciones alérgicas; pero también hay preocupaciones ambientales, puesto que son compuestos volátiles que se suman a la contaminación atmosférica y tienen una baja biodegradabilidad (Bom *et al.*, 2019).

### 1.2.5 Filtros UV

Se sabe que la exposición excesiva a la radiación UV puede desencadenar diversas condiciones patológicas cutáneas tales como quemaduras, envejecimiento prematuro, fotodermatosis e incluso cáncer. Como consecuencia, este tipo de radiación es un tema de especial interés en el área de la salud pública en todo el mundo (Molins-Delgado *et al.*, 2017). Los filtros UV son sustancias químicas que se utilizan en una amplia gama de productos cosméticos, y que brindan a la piel una protección eficaz contra este tipo de radiación (Vita *et al.*, 2018; Molins-Delgado *et al.*, 2017). Los ingredientes activos de los filtros solares se clasifican en orgánicos e inorgánicos.

Los filtros orgánicos, también conocidos como filtros químicos, penetran en la piel absorbiendo la radiación para convertirla en energía térmica y luego disiparla a través de vías fotofísicas y fotoquímicas (Juliano y Magrini, 2017; Bom *et al.*, 2019). El octocrileno, la avobenzona, el octinoxato, el octil salicilato, la oxibenzona y el homosalato son ejemplos de filtros orgánicos; estos se caracterizan por tener una mejor cobertura contra los rayos UV que los filtros físicos (Bom *et al.*, 2019).



**Figura 1.6.** Estructura química del octocrileno (Fuente: Polonini *et al.*, 2014).

Por otro lado, los filtros inorgánicos o físicos actúan en parte absorbiendo y en parte reflejando la radiación (Juliano y Magrini, 2017). Se componen principalmente de micropigmentos inorgánicos como el óxido de zinc (ZnO) y el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) (Bom *et al.*, 2019; Brausch y Rand, 2011). Estos filtros son generalmente estables con menos posibilidades de degradación, lo que proporciona una protección más prolongada, sin embargo, son gruesos y opacos, y tras su aplicación dejan un tono blanco en la piel, lo que los hace menos estéticos (Majumdar y Chatterjee, 2017).

Los filtros UV, que en ocasiones representan hasta el 20 % de las formulaciones de los protectores solares, son considerados contaminantes emergentes debido a su presencia generalizada en el medio ambiente. Pueden llegar directamente al medio acuático a través de las actividades recreativas o indirectamente mediante la descarga de aguas residuales industriales (Juliano y Magrini, 2017). Por ser bioacumulables y biomagnificables, la mayoría de los filtros impactan negativamente a los ecosistemas y también conllevan riesgos para la salud humana. Aunado a lo anterior, existen reportes sobre la presencia de estas sustancias en aguas costeras, los cuales hacen especial énfasis en los daños que causan a los organismos marinos (Bom *et al.*, 2019).

### 1.2.6 Colorantes

Los colorantes son ingredientes fundamentales en los cosméticos, pues su función es teñir soluciones y emulsiones para mejorar la apariencia física del producto (Georgalas, 2014). Estos pueden ser sustancias naturales extraídas de minerales, plantas y animales; o de origen sintético. Los primeros han sido empleados en cosmética desde la antigüedad; no obstante, en vista de su escasa variedad y altos costos de producción, desde mediados del siglo XIX los colorantes sintéticos son la opción preferida para la fabricación de un sinnúmero de productos cosméticos, por ejemplo, cremas y shampoos (Lores *et al.*, 2016).

Los pigmentos son similares a los colorantes; pero a diferencia de estos últimos, los pigmentos son insolubles en agua, por lo que permanecen en forma de partículas en el producto. Otra diferencia importante es que los colorantes son compuestos orgánicos, mientras que los pigmentos pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos. Los



pigmentos se encuentran normalmente en sombras para ojos, pastas dentales y maquillaje decorativo (Lores *et al.*, 2016; Georgalas, 2014).

A pesar de las diferencias entre sí, los colorantes y pigmentos tienen una característica en común y es que ambos, o bien provienen de la naturaleza, o bien son creados sintéticamente (Bom *et al.*, 2019). En la Tabla 1.6 se muestran algunos ejemplos.

**Tabla 1.6.** Colorantes y pigmentos (Adaptado de: Bom *et al.*, 2019).

Colorante/pigmento	Ejemplos	Origen
Pigmentos inorgánicos	Hierro, titanio, óxidos de zinc y cromo, mica	Natural (mineral y vegetal); sintético
Pigmentos orgánicos	Pigmento amarillo de gardenia, curcumina, betalaína, licopeno rojo, capsantina, capsorrubina, carmín, quinacridona, ftalocianina, perileno.	Natural (animal); sintético
Colorantes orgánicos	Índigo, carmín, ocre, derivados del difenilmetano, compuestos de trifenilmetano, compuestos de oxazina, compuestos de xanteno, colorantes azoicos	Natural (mineral, vegetal y animal); sintético

### 1.3 Tecnologías aplicadas en el tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética

El tratamiento de aguas residuales tiene como objetivo eliminar todos aquellos constituyentes del agua que pueden ocasionar daños a la salud humana y al medio ambiente (Metcalf y Eddy, 2014). Existen varios tipos de tratamiento y generalmente, uno solo resulta ser insuficiente para alcanzar el nivel de depuración requerido según la normatividad (Bautista, 2008).

Un tren de tratamiento de aguas residuales se compone por las siguientes etapas: pretratamiento, tratamiento primario, secundario y terciario (Tabla 1.7). Cada una involucra diferentes operaciones y procesos unitarios (Metcalf y Eddy, 2014).

**Tabla 1.7.** Etapas del tratamiento de aguas residuales (Adaptado de: Metcalf y Eddy, 2014).

Etapas	Descripción
Pretratamiento	Su objetivo es remover los componentes gruesos de las aguas residuales, tales como trapos, palos, flotadores, arenilla y grasa que pueden causar daños en los equipos de las operaciones posteriores.
Tratamiento primario	Consiste en remover una porción de los sólidos suspendidos y materia orgánica presentes en el agua residual.
Tratamiento secundario	En esta etapa se elimina la materia orgánica biodegradable (disuelta o suspendida) y en su caso, nutrientes.
Tratamiento terciario o avanzado	Un tratamiento terciario tiene como fin la remoción de los sólidos suspendidos residuales, usualmente mediante filtros de medio granular, filtros de tela o microfiltros. La desinfección también forma parte de esta etapa.

A su vez, las operaciones y procesos unitarios se clasifican en físicos, químicos y biológicos; y aunque su funcionamiento es conjunto, es de interés estudiar su base científica individualmente, ya que los principios involucrados no cambian (Metcalf y Eddy, 2014). Los métodos físicos de tratamiento son aquellos cuyo funcionamiento se debe a la aplicación de fuerzas físicas y son los más antiguos; los más utilizados son: cribado, homogenización, mezclado, floculación, sedimentación, flotación, filtración y adsorción física. En los métodos químicos se remueven los contaminantes a través de la adición de productos químicos o por la ocurrencia de reacciones químicas; algunos ejemplos son: precipitación química, transferencia de gases, adsorción química y desinfección. Finalmente, los métodos biológicos involucran procesos que permiten la conversión de la materia orgánica biodegradable en productos finales aceptables, capturar sólidos en suspensión para formar flóculos o biopelículas, transformar o remover nutrientes, y, en algunos casos, eliminar constituyentes orgánicos o inorgánicos específicos (Metcalf y Eddy, 2014); todo esto por la acción de diversos microorganismos, especialmente bacterias (Deowan *et al.*, 2015).

El diseño del tren de tratamiento está en función de las características del agua cruda, el caudal y la calidad deseada en el efluente, dependiendo del uso que se le vaya a dar a las aguas tratadas (CONAGUA, 2015). Dicho esto, las aguas residuales de la industria cosmética se caracterizan por presentar elevadas concentraciones de sólidos suspendidos totales (SST), demanda química de oxígeno (DQO), grasas, aceites y detergentes (Puyol *et al.*, 2011). Tal situación requiere especial atención, ya que una importante fracción de la DQO corresponde a compuestos no biodegradables, como es el caso de algunos surfactantes (detergentes), conservadores, colorantes orgánicos, fragancias y filtros solares (Bautista, 2008; Bogacki *et al.*, 2011; Naumczyk *et al.*, 2014).

Diversos autores han trabajado en la caracterización de las aguas residuales de la industria cosmética, así como en el desarrollo y aplicación de tecnologías para su tratamiento, con la finalidad de reducir daños al medio ambiente circundante y, asimismo, cumplir con los criterios de calidad. Las diferentes tecnologías empleadas incluyen métodos fisicoquímicos y biológicos (Bello *et al.*, 2018).

### **1.3.1 Tratamiento fisicoquímico**

Bello *et al.* (2018) llevaron a cabo una revisión bibliográfica en la que se estudian varias tecnologías fisicoquímicas y de oxidación avanzada para el tratamiento de efluentes cosméticos. Los autores encontraron que los procesos de coagulación, oxidación catalítica con aire húmedo y oxidación electroquímica son métodos viables para tratar el agua residual de la industria cosmética, siempre y cuando se tomen en cuenta las mejores condiciones de operación. Un trabajo similar fue desarrollado por Bogacki *et al.* (2011); en éste, se realiza un análisis comparativo de las tecnologías disponibles

para tratar agua residual cosmética. Con base en la información obtenida, el proceso más estudiado para tal fin, es la coagulación. No obstante, se encontró que la oxidación catalítica suele ser más eficiente. Como parte de sus conclusiones, los autores señalaron que la comparación de los resultados recopilados es compleja, debido a la diversa composición de las aguas residuales.

De acuerdo con Wiliński *et al.* (2017), los métodos de tratamiento fisicoquímico más comunes aplicados en aguas residuales cosméticas son: coagulación-sedimentación, coagulación con flotación por aire disuelto (FAD), electrocoagulación y, como tratamiento adicional, los procesos de oxidación avanzada (POA). A continuación, se mencionan algunas investigaciones en las que se han aplicado tales métodos.

Bautista *et al.* (2007) evaluaron el proceso de oxidación Fenton para remover la materia orgánica presente en agua residual proveniente de una fábrica de cosméticos, previamente tratada mediante coagulación-floculación por la misma planta industrial. Los valores de los parámetros analizados en el agua pretratada se muestran en la Tabla 1.8. Se optimizaron las condiciones de operación (pH, temperatura, y dosis de  $H_2O_2$  y  $Fe^{2+}$ ) utilizando como parámetro base el carbono orgánico total (COT). Se consideró el COT debido a que es un indicador directo del grado de mineralización de los compuestos orgánicos presentes en el agua. No obstante, fue necesario analizar la relación DQO/COT y realizar conversiones, debido a la carencia de límites máximos permisibles en términos del COT. A partir de los resultados obtenidos, los autores concluyeron que el proceso de oxidación Fenton es factible como complemento de la coagulación-floculación para tratar las aguas residuales de la industria cosmética, permitiendo conseguir una disminución significativa del COT y de la DQO.

En otra investigación realizada por Naumczyk *et al.* (2014), se empleó el proceso de coagulación para el tratamiento de tres tipos de aguas residuales cosméticas de composición variada (A, B y C). Las muestras de agua se recolectaron de una industria cosmética dedicada a la elaboración de lápices labiales, shampoo, serum, jabones líquidos y cremas. Se midieron los siguientes parámetros: pH, conductividad, DQO, demanda bioquímica de oxígeno (DBO), orgánicos extraíbles con éter de petróleo (OEEP), cloruros ( $Cl^-$ ), amonio ( $NH_4^+$ ), nitratos ( $NO_3^-$ ), fosfatos ( $PO_4^{3-}$ ), alcalinidad, surfactantes, turbiedad y SST (ver Tabla 1.8). Se usaron nueve coagulantes distintos en cada una de las muestras y se compararon entre sí. Posteriormente, se aplicaron los procesos Fenton, foto-Fenton y  $H_2O_2/UV$ , solamente a las soluciones tratadas con un coagulante de  $FeCl_3$ ; esto debido a que su aplicación permitió alcanzar una disminución significativa de la DQO y una menor producción de lodos en comparación con los otros ocho coagulantes. Los resultados demostraron que la coagulación con  $FeCl_3$  seguida por el proceso de oxidación foto-Fenton es la combinación que alcanza los valores más altos de remoción de DQO, equivalentes al 92.4 %, 62.8 % y 90.2 % para las aguas A, B y C,

respectivamente. Años más tarde Naumczyk *et al.* (2017) analizaron de nueva cuenta, tres tipos de agua residual procedente de una fábrica de cosméticos dedicada a la producción de detergentes, jabones y shampoos mediante los siguientes procesos: coagulación-sedimentación, coagulación con FAD y el proceso Fenton. En este estudio, se utilizaron las siguientes soluciones coagulantes:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Al 1019, Al 3010, Al 3030, Al 3035, PAX16 y PAX19. Encontraron que todos los procesos fueron efectivos; sin embargo, el mejor fue la coagulación-sedimentación. La mayor eficiencia alcanzada para la remoción de la materia orgánica medida como DQO fue del 91.6 %.

Por su parte, Bogacki *et al.* (2017) aplicaron los procesos de FAD y coagulación para tratar aguas residuales de la industria cosmética. Como fundamento, los autores explican que por lo regular estas aguas suelen contener una cantidad sustancial de grasas y aceites (G y A) con tendencia natural a la flotación espontánea, lo cual favorece al método. Los valores de los parámetros analizados en el agua cruda se dan a conocer en la Tabla 1.8. Se probaron diferentes coagulantes a base de aluminio: ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Al 1019, Al 3010, Al 3030, Al 3035, PAX 16 y PAX 19). La disminución de la DQO varió entre 11.1 % y 77.7 %. La principal conclusión fue que la eficiencia del proceso de tratamiento está en función de los diferentes coagulantes y del proceso productivo de la fábrica. Un trabajo, por decirlo así, complementario al de Bogacki *et al.* (2017), fue desarrollado por Wiliński *et al.* (2017). En este, se aplicó el método de flotación con ozono disuelto (FOD) como pretratamiento para oxidar las sustancias solubles que no son completamente eliminadas por el método FAD, además de algunos microcontaminantes considerados como emergentes. Se realizaron estudios de coagulación empleando doce coagulantes a base de aluminio, seguidos por una evaluación de los métodos FAD y FOD. Los resultados arrojaron eficiencias de remoción hasta del 81.3 % y 96.3 % para DQO y SST, respectivamente, no habiendo diferencia significativa entre FAD y FOD. Los autores sostienen que este resultado está ligado a la baja tasa de disolución del ozono durante los experimentos iniciales. Por otro lado, el método FOD resultó ser eficiente para la eliminación de todos los microcontaminantes, tales como almizcles policíclicos (fragancias), solventes y filtros UV.

Awad y Abdel (2013) estudiaron el efecto de un ánodo de  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$  modificado, sobre la oxidación de materia orgánica y color en aguas residuales reales de la industria cosmética. Las características del agua cruda se muestran en la Tabla 1.8. El proceso electroquímico se llevó a cabo en una celda de vidrio, usando como solución electrolítica el agua residual cruda y un electrodo de grafito (cátodo). A la solución se le añadió  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{NaCl}$  en distintas concentraciones. Se observó la influencia del  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{NaCl}$ , el pH y el tiempo de reacción sobre la eficiencia de remoción, la cual se midió en términos de la DQO. Los principales resultados obtenidos fueron los siguientes: mayores concentraciones de  $\text{Fe}^{2+}$ , a pH 3, permitieron incrementar la intensidad de corriente, oxidar compuestos orgánicos recalcitrantes y, con ello, reducir el valor de la

**Tabla 1.8.** Características del agua residual cosmética cruda y las diferentes tecnologías fisicoquímicas aplicadas para su tratamiento (Fuente: elaboración propia).

Parámetros	Bautista <i>et al.</i> , 2007*	Naumczyk <i>et al.</i> , 2014			Naumczyk <i>et al.</i> , 2017			Bogacki <i>et al.</i> , 2017		Wiliński <i>et al.</i> , 2017	Awad y Abdel, 2013
		A	B	C	1	2	3	1	2		
Turbiedad (NTU)	--	150	70	800	3500	3500	3000	80	100	--	500
SST (mg L <sup>-1</sup> )	38	811	129	584	4750	4490	5370	20	142	268	--
SS (mL L <sup>-1</sup> )	--	--	--	--	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	--
Conductividad (µS cm <sup>-1</sup> )	1495	1265	1042	2640	1180	1490	1250	1259	9100	--	--
pH	7.0	7.9	9.1	7.4	5.1	6.35	6.3	7.45	7.85	7.54	4.0
DBO (mg L <sup>-1</sup> )	1065	150	48	168	1480	6020	740	24	12	--	--
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	2720	1507	758	2124	13160	13580	9410	285	314	2680	7000
DQO <sub>s</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	--	1179	527	1402	11230	11190	7530	221	242	1760	--
Relación DBO/DQO	0.392	0.1	0.06	0.08	--	--	--	0.08	0.04	0.18	--
Alcalinidad (mval L <sup>-1</sup> )	--	7.6	5.3	3.2	4.6	3.3	3.2	4.5	5.1	--	--
Cloruros (mg L <sup>-1</sup> )	--	122	82	742	--	--	--	172	190	--	--
Amonio (mg L <sup>-1</sup> )	--	12.5	2	2	--	--	--	4	3.5	--	--
Nitratos (mg L <sup>-1</sup> )	--	2.5	2	3	--	--	--	--	--	--	--
Fosfatos (mg L <sup>-1</sup> )	--	2	4	5	--	--	--	--	--	--	--
Calcio (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	--	--	--	--	--	71	80	--	--
Magnesio (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	--	--	--	--	--	17	20	--	--
**OEEP (mg L <sup>-1</sup> )	25	58	137	258	790	800	520	0.8	1.1	97	--
Surfactantes (mg L <sup>-1</sup> )	--	20	15	20	3000	4500	4000	10	15	260	--
Origen de las muestras	Fábrica de cosméticos en España	Fábrica de cosméticos en Polonia			Fábrica de cosméticos en Polonia			Fábrica de cosméticos		Fábrica de cosméticos en Polonia	Industria cosmética
Pretratamiento	Coagulación/floculación en planta	No			Tanque de igualación			Coagulación / floculación		Tanque de igualación	No
Tratamientos estudiados	Oxidación Fenton	Coagulación + Proceso Fenton			Coagulación con sedimentación; coagulación con FAD; proceso Fenton			FAD		FOD	Electrooxidación y electro Fenton
Mayores eficiencias de remoción obtenidas	COT: 60 % DQO: no determinado	DQO: 92.4 %			DQO: 91.6 % Color y turbiedad: 100 % Surfactantes y *OEEP: 99 %			DQO: 77.7 %		DQO: 81.3 % SST: 96.3 % Surfactantes aniónicos: 97.3 % *OEEP: 92.8 %	DQO: 98 %

\*Las características mostradas en esta columna corresponden al agua residual después del pretratamiento.

\*\*OEEP: Los compuestos extraídos, en la mayoría de las muestras, son predominantemente triacilglicéridos. También se extraen pequeñas cantidades de otros lípidos junto con componentes menores que tienen cierta solubilidad en el éter de petróleo (The American Oil Chemist's Society [AOCS], 2017).

DQO; la adición de NaCl, jugó un papel importante en el aumento de la fuerza iónica y la conductividad eléctrica a través de la solución; el tiempo de reacción está relacionado con la intensidad de corriente; un mayor tiempo de reacción permite alcanzar mayores eficiencias de remoción; el electrodo de IrO<sub>2</sub>/Ti mostró un comportamiento de oxidación directa de los compuestos orgánicos, no obstante, simultáneamente ocurrió un proceso de oxidación indirecta debido a la presencia de los iones de Fe<sup>2+</sup> y Cl<sub>2</sub>/OCl<sub>2</sub>; y eficiencias de remoción de DQO hasta del 98 %. Se concluyó que la técnica es apta para el tratamiento de las aguas residuales de la industria cosmética, incluso si se reduce el tiempo de reacción, lo cual sería conveniente para disminuir los costos.

### 1.3.2 Tratamiento biológico

A pesar de la viabilidad económica de los sistemas de tratamiento biológico con respecto a los fisicoquímicos (Tobajas *et al.*, 2014), la presencia de compuestos no biodegradables en las aguas residuales de la industria cosmética, ha limitado su aplicación a fondo. Empero, en las últimas décadas se han desarrollado algunos procesos biológicos capaces de tratar eficientemente estas aguas a un bajo costo (Puyol *et al.*, 2011).

Puyol *et al.* (2011) realizaron pruebas de biodegradabilidad para demostrar la eficiencia de un reactor anaerobio de flujo ascendente (RAFA), en la remoción de DQO y sólidos en aguas residuales cosméticas. El agua residual utilizada en este estudio fue recolectada de una planta industrial y se dejó sedimentar durante 24 h, con la finalidad de reducir la concentración de sólidos suspendidos. Los parámetros analizados se muestran en la Tabla 1.9. El rendimiento del reactor fue evaluado en siete etapas, incluyendo el periodo de aclimatación de la biomasa. Como parte del estudio, se llevaron a cabo ensayos cinéticos sobre el consumo del sustrato orgánico, hidrólisis de sólidos e inhibición metanogénica. Lograron obtener eficiencias del 95 % y 85 % en la remoción de DQO y SST respectivamente, variando la carga orgánica volumétrica (COV) desde 1.8 a 9.2 g de DQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, los autores afirman que el RAFA es una buena alternativa para tratar los efluentes cosméticos; sin embargo, estas aguas presentaron un bajo potencial metanogénico debido a la presencia de compuestos tóxicos inhibidores.

En un estudio realizado por Tobajas *et al.* (2012), se dio a conocer la aplicabilidad de los reactores biológicos secuenciales (RBS) para el tratamiento de aguas residuales cosméticas. Se observó el efecto del uso de condiciones anóxicas y aeróbicas, así como el tiempo de residencia hidráulica (TRH) sobre el rendimiento del sistema. Para tal propósito, se evaluó la remoción de la materia orgánica medida como DQO y COT, y de nutrientes (N y P) presentes en las aguas residuales cosméticas. Los experimentos se realizaron en ciclos de 8 h (llenado: 0.5 h, reacción: 5.5 h, asentamiento: 1 h, extracción: 0.5 h y tiempo de inactividad: 0.5 h), con cargas orgánicas en un rango de

0.2-0.9 kgDQO kgSSLM<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. Se alcanzaron eficiencias de remoción de la materia orgánica medida como DQO y COT de alrededor del 74 % y 67 %, respectivamente, utilizando una secuencia que incluye dos etapas anóxicas de 1 h al principio y al final del ciclo. Asimismo, los nutrientes se eliminaron satisfactoriamente cuando se incluyeron etapas anóxicas a lo largo del ciclo, alcanzando eliminaciones de N y P superiores al 97 % y 70 %, respectivamente; con lo que se infiere que la tecnología RBS es eficiente para tratar las aguas residuales cosméticas.

Friha *et al.* (2012) utilizaron un biorreactor con membranas sumergidas (BRMS) a escala piloto para el tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética. La composición química del agua se analizó mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas; de esta forma se identificó la presencia de terpenos, olefinas, ésteres de ácidos grasos, surfactantes y alcanos. Durante el estudio se aplicaron cargas orgánicas en orden creciente. La influencia de la carga sobre el rendimiento del sistema fue evaluada a partir de las eficiencias de remoción de la DQO y surfactantes aniónicos, incluyendo además la identificación de los compuestos retenidos en la membrana. Los resultados arrojaron eficiencias de remoción del 87.3 % y 95.5 % de DQO y surfactantes aniónicos, respectivamente. En relación al trabajo anterior, Friha *et al.* (2014) evaluaron el rendimiento de un BRMS aerobio a escala piloto para el tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética. El BRMS se operó durante 205 d, siendo la carga orgánica y el flujo, los parámetros de operación centrales. Se observó la influencia de ambos parámetros en la remoción de DQO y surfactantes aniónicos, y en el ensuciamiento de la membrana. A lo largo del periodo de operación del BRMS, se tomaron muestras de agua cada dos días en el influente, efluente y al interior del reactor, a las que se les midió el pH, la conductividad, la temperatura y la concentración del lodo. Se evaluó el rendimiento del BRMS en varias fases, en las cuales se incrementó progresivamente la COV. Los autores indicaron que con una COV de 1.52 g DQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> y un TRH de 27 h, el BRMS alcanzó las mayores eficiencias de remoción de DQO y surfactantes aniónicos: 83.73 % y 98.13 %, respectivamente.

Otro trabajo en el que se aplica una tecnología biológica para tratar aguas residuales provenientes de la industria cosmética fue realizado por Monsalvo *et al.* (2014). En él, se estudia la eficiencia de un biorreactor con membranas de flujo lateral (BRMFL). Es importante mencionar que las aguas residuales recibieron un pretratamiento que involucró los procesos de homogenización, coagulación, neutralización, floculación, flotación y degradación en RBS. Con la aplicación de los procesos anteriormente indicados fue posible reducir en un 85 % la DQO, 84 % los SST y 86 % las G y A (la caracterización de las aguas residuales se da a conocer en la Tabla 1.9). Posteriormente, con el agua pretratada se alimentó al BRMFL, el cual operó con un flujo de permeado de 12 L m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> a una presión transmembrana de 272±97 mbar. Se lograron eficiencias de remoción constante superiores al 98 % para DBO, DQO y SST. Las G y A, así como

algunas fragancias presentes en las aguas residuales crudas también se eliminaron con éxito. En conclusión, el BRMFL mostró un rendimiento altamente estable para el tratamiento de las aguas residuales cosméticas, obteniéndose un efluente que cumple satisfactoriamente tanto con los criterios españoles como con la mayoría de las especificaciones definidas por las directrices y reglamentos internacionales para reúso en actividades agrícolas, urbanas y recreativas.

Zhang *et al.* (2015) propusieron un sistema de tratamiento constituido por un reactor anaerobio con deflectores (ABR por sus siglas en inglés) y un filtro biológico aireado de flujo ascendente (UBAF por sus siglas en inglés) para el tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética. El ABR estaba dividido en seis compartimientos por deflectores verticales; para el UBAF se empleó polvo de coque como material de soporte con una altura de 45 cm. Se llevó a cabo una etapa de aclimatación de la biomasa al efluente industrial en estado estacionario y posteriormente se evaluó el efecto del TRH (6-72 h) sobre el rendimiento de las unidades estudiadas. La mayor eficiencia de remoción de materia orgánica medida como DQO se obtuvo en el reactor ABR completo, con un TRH de 72 h (93.6 %); sin embargo, tomando en suma consideración el costo de tratamiento y la insignificante diferencia entre un tiempo y otro, el TRH óptimo seleccionado fue de 48 h (92.5 %). Por otro lado, de manera individual en el UBAF se alcanzó a remover hasta el 82.6 % de la DQO. Las mayores eficiencias de remoción globales de DQO, DBO,  $\text{NH}_4^+$ , sólidos y fósforo alcanzadas fueron: 97.9 %, 98.9 %, 99.4%, 91.3 % y 94.5 %, respectivamente. De acuerdo con las características del agua residual tratada, es posible cumplir con la normatividad de descarga en China, y, bajo la óptica de los autores, el sistema propuesto es una alternativa prometedora para tratar efluentes cosméticos.

Finalmente, Banerjee *et al.* (2016) realizaron un estudio en el que se evaluó la remoción de PFCP presentes en aguas residuales cosméticas mediante el proceso BRM en sus dos distintas configuraciones (BRMS y BRMFL), usando membranas inorgánicas de ultrafiltración (UF) tubulares y capilares. El influente fue sometido a un pretratamiento de cribado, con el fin de eliminar partículas grandes y sólidos en suspensión. Dado que las características del agua variaban diariamente, fue necesario instalar un tanque de homogenización de 5 L, previo a la entrada del reactor, cuya capacidad fue de 20 L. El sistema se operó de forma continua con un TRH de 2 a 7 d, tiempo de retención de sólidos (TRS) de 30 a 60 d y una presión entre 1 y 3 kg  $\text{cm}^{-2}$ . Los resultados revelaron que el BRMS con membranas de UF capilar fue la mejor opción, obteniéndose porcentajes de remoción del 99.22 %, 98.86 % y 99.74 % de color, triclosán y surfactantes aniónicos, respectivamente. También se registró una considerable disminución de la DQO (99.33 %) y del contenido total de sólidos (98.39 %). Del mismo modo, el permeado obtenido mediante el uso de los capilares y las membrana tubulares



**Tabla 1.9.** Características del agua residual cosmética y las diferentes tecnologías biológicas aplicadas para su tratamiento (Fuente: elaboración propia).

Parámetros	Puyol <i>et al.</i> , 2011		Friha <i>et al.</i> , 2014 Agua cruda	Tobajas <i>et al.</i> , 2014 Agua pretratada	Monsalvo <i>et al.</i> , 2014		Zhang <i>et al.</i> , 2015 Agua cruda	Banerjee <i>et al.</i> , 2016 Agua pretratada
	Agua cruda	Agua pretratada			Agua cruda	Agua pretratada		
Turbiedad (NTU)	--	--	--	--	--	--	--	106.56
Color (%)	--	--	--	--	--	--	--	100
SST (mg L <sup>-1</sup> )	1570-1800	511-1070	2340	43	8000	1300	108-141	2124
SSV (mg L <sup>-1</sup> )	1300-1550	450-1020	--	--	5600	900	--	--
Conductividad (mS cm <sup>-1</sup> )	0.8-1.0	--	2.61	1135	0.9	1.6	--	--
pH	7.03-7.18	--	5.51	7.3	7.1	--	7.9-8.4	9.1-9.5
DBO (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	1620	1000	7200	1100	1550-1740	--
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	7900-11800	3800-8100	--	1750	36000	5200	2180-2810	6350.25
DQO <sub>s</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	5200-7800	2500-4600	9340	--	23600	4500	--	--
COT (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	--	825	--	--	--	1038.25
Amonio (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	--	--	--	--	356-418	--
NTK (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	107.37	--	--	--	--	4.34
Fósforo total (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	--	--	--	--	1.77-9.23	--
G y A (mg L <sup>-1</sup> )	1420-2000	520-1210	--	32	1700	234	--	--
Surfactantes (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	3310	--	--	--	--	*100
Triclosán (%)	--	--	--	--	--	--	--	100
Calcio (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	63.95	--	--	--	--	--
Potasio (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	108.24	--	--	--	--	--
Sodio (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	263.50	--	--	--	--	--
Magnesio (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	178	--	--	--	--	--
Zinc (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	1.15	--	--	--	--	--
Cromo (mg L <sup>-1</sup> )	--	--	1.35	--	--	--	--	--
<b>Origen de las muestras</b>	Fábrica de cosméticos en Madrid, España		Industria Henkel Alki	Fábrica de cosméticos en España	Industria cosmética en Madrid, España		Fábrica de cosméticos en Pekín, China	Salones y spas en Calcuta, India
<b>Pretratamiento</b>	Sedimentación		Sedimentación	Homogenización; coagulación; neutralización; floculación y flotación	Homogenización; coagulación; neutralización; floculación; flotación y RBS		No	Cribado
<b>Tratamientos estudiados</b>	RAFA		BRMS	RBS	BRMFL		ABR y UBAF	BRMS y BRMFL
<b>Mayores eficiencias de remoción obtenidas</b>	SST: 85 % DQO: 95 %		DQO: 87.33 % Surfactantes aniónicos: 98.13%	DQO: 74.1 % COT: 66.7 % N: >97 % P: >70 %	DQO: 99 % DBO: >98 % SST: 99 %		DQO: 97.9 % DBO: 98.9 % NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 99.4 % Sólidos: 91.3 % P: 94.5 %	Color: 99.22 % Triclosán: 98.86% Surfactantes: 99.74 % DQO: 99.33 %

\*El valor se encuentra expresado en porcentaje.

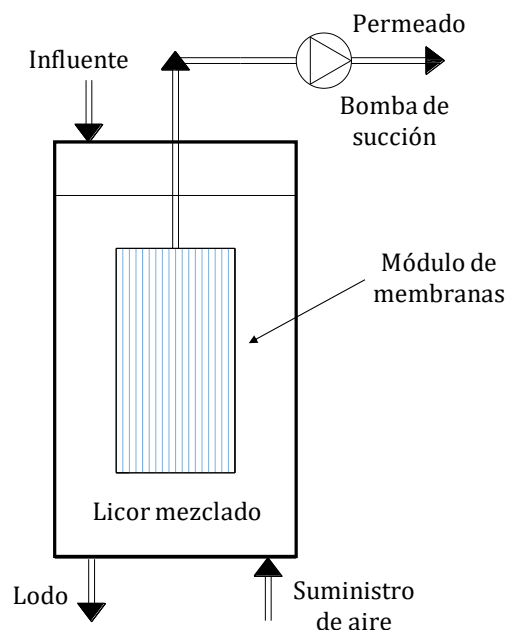
se encontró adecuado para su reuso. Por lo tanto, los autores aseguran que el proceso BRM basado en membranas cerámicas de UF es una tecnología eficiente y apropiada para el tratamiento de efluentes cosméticos en términos de parámetros tanto cuantitativos como cualitativos.

#### **1.4 Biorreactor con membranas sumergidas (BRMS)**

Los BRM son una tecnología emergente utilizada en el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales, que implica los procesos de biodegradación y filtración en una misma unidad (Estrada-Arriaga *et al.*, 2015; Ladewig y Al-Shaeli, 2017). En términos generales, el sistema BRM se clasifica en dos tipos de acuerdo con la configuración: biorreactor con membranas sumergidas (BRMS) y biorreactor con membranas de flujo lateral (BRMFL) (Goswami *et al.*, 2018). El primero es el que se utiliza con mayor frecuencia en el tratamiento de aguas residuales (Melin *et al.*, 2006).

Los primeros BRMS surgieron en la década de 1960. El proceso original consistía en un módulo de filtración de membrana combinado con un biorreactor de lodos activados. Empero, resultó difícil validar el uso de dicho sistema debido a los altos costos de operación y la rápida pérdida de potencial de rendimiento causada por el ensuciamiento de las membranas. No fue hasta finales de la década de 1980, con la investigación realizada por Yamamoto *et al.* (1989), que se produjo un mayor progreso. Los autores demostraron por primera vez la viabilidad del uso de membranas sumergidas en el biorreactor, lo cual, en efecto, supuso una gran innovación en comparación con el enfoque antiguo (Ladewig y Al-Shaeli, 2017). Análogamente al proceso convencional de lodos activados, en un BRMS, las bacterias se encargan de degradar los compuestos orgánicos biodegradables y a su vez, los sólidos suspendidos son retenidos por una membrana (que sustituye al tanque sedimentador del sistema de lodos activados). El lodo que se acumula en la zona externa de la membrana se extrae periódicamente, dependiendo del TRS seleccionado. El efluente libre de sólidos recibe el nombre de permeado (Valerdi, 2019); mientras que al líquido que contiene las especies no penetrantes se le denomina rechazo (Ladewig y Al-Shaeli, 2017).

La configuración general del BRMS consiste en un módulo de membranas de micro o ultrafiltración sumergidas en un tanque típicamente abierto de la parte superior, que contiene licor de mezcla (agua residual y lodo activado). Se complementa con una fuente de suministro de aire, cuya función es proporcionar oxígeno a los microorganismos y un flujo tangencial a través de la membrana para prevenir la acumulación de sólidos (Metcalf y Eddy, 2014; Fane *et al.*, 2011; Deowan *et al.*, 2015). El influente que alimenta al tanque pasa a través del medio filtrante y es extraído como permeado por efecto de una bomba de succión, o bien por gravedad. El lodo acumulado en el biorreactor se extrae, ya sea de forma continua o intermitente (Fane *et al.*, 2011). La Figura 1.7 muestra los componentes principales de un BRMS.



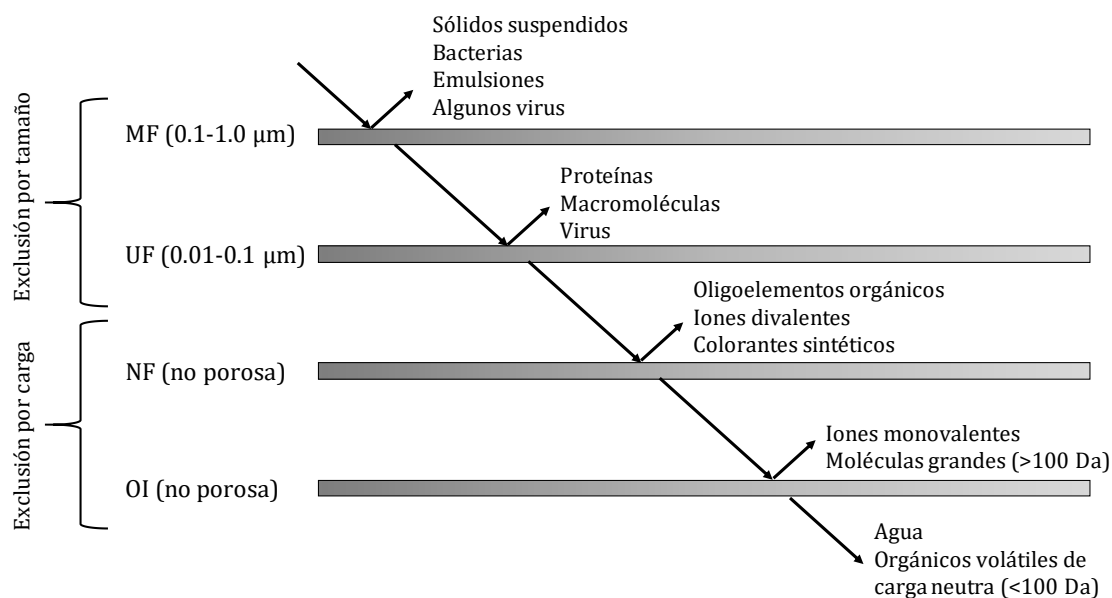
**Figura 1.7.** Configuración general de un BRMS (Adaptado de Fane *et al.*, 2011).

Un BRMS tiene el potencial para tratar aguas residuales de composición diversa; esto no sólo por llevar a cabo la biodegradación y la nitrificación, sino también porque puede reemplazar a otras unidades de tratamiento convencionales como la floculación, sedimentación, filtración y desinfección. En la industria, esta tecnología se utiliza como tratamiento secundario para remover la materia orgánica, o bien como tratamiento avanzado para eliminar los nutrientes residuales que no se eliminan completamente durante el tratamiento secundario convencional. Sus ventajas con respecto a otros métodos son: eficiencia para la eliminación absoluta de bacterias, capacidad para tratar influentes con alta carga orgánica, reducción de la turbiedad, producción mínima de lodos y obtención de altos porcentajes de remoción de DQO y DBO (Ladewig y Al-Shaeli, 2017). En comparación con otros procesos biológicos, el BRMS presenta mayores eficiencias de tratamiento; esto se debe a que no solo son removidos los contaminantes biodegradables, sino que además, un porcentaje considerable de los compuestos que no son biodegradables, es retenido por la membrana (Goswami *et al.*, 2018).

### 1.4.1 Tipos y materiales de membranas

Una membrana aplicada al tratamiento de aguas residuales es una barrera de separación que permite el paso a algunos componentes físicos o químicos y tiene la característica de ser más selectiva y permeable a tales constituyentes. La estructura de los poros es una de las principales propiedades de la membrana, ya que determina en sumo grado su selectividad y permeabilidad. Dependiendo del tamaño de poro, las

membranas se clasifican en membranas de microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) (Judd, 2011; Fane *et al.*, 2011).



**Figura 1.8.** Diagrama conceptual de las diferentes partículas rechazadas según el tipo de membrana (Fuente: Yoon, 2016).

Las membranas de MF y UF son porosas y pueden funcionar a bajas presiones, por lo que también son denominadas membranas de baja presión. En contraste, la capa de rechazo de las membranas de NF y OI aparenta no tener poros visibles bajo un microscopio electrónico, razón por la cual, se dice que no son porosas (Fane *et al.*, 2011). A continuación, se describen algunos de los aspectos generales de cada una.

- Membranas de MF: Son aquellas que tienen un tamaño de poro de 0.1 µm a 1 µm (aunque no existen criterios universalmente aceptados). Estas membranas se utilizan para retener partículas más grandes a su tamaño de poro, tales como sólidos suspendidos y bacterias. Tienen una eficiencia del 90 % al 99 %, dependiendo del fabricante (Yoon, 2016; Fane *et al.*, 2011).
- Membranas de UF: Son membranas con tamaño de poro en un rango de 0.01 µm a 0.1 µm. Por lo regular son suficientes para rechazar macromoléculas (por ejemplo, proteínas), pero no para rechazar iones inorgánicos (Yoon, 2016).
- Membranas de NF: Son membranas conocidas como no porosas, por el hecho de que no tienen poros visibles a través de la microscopía electrónica. A diferencia de las membranas de MF y UF, su principal mecanismo de rechazo es la exclusión por cargas en lugar de la exclusión por tamaño. Pueden retener iones divalentes como el calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y los sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), así como colorantes sintéticos (Tækker, 2014; Yoon, 2016).

- Membranas de OI: Al igual que las membranas de NF, se consideran membranas no porosas; pero a diferencia de aquellas, las membranas de OI pueden retener iones monovalentes como el sodio (Na<sup>+</sup>) y el cloruro (Cl<sup>-</sup>), razón por la cual, son ampliamente usadas en la desalinización del agua (Tækker, 2014).

La selectividad de las membranas en ocasiones también es definida por una propiedad conocida como corte de peso molecular (MWCO, por sus siglas en inglés) (Fane *et al.*, 2011). El MWCO es el peso molecular, en Da o kDa, con el que se obtiene un rechazo del 90 % de un compuesto dado (Tækker, 2014). Es importante añadir que, cuanto mayor sea el valor del MWCO, la capacidad de rechazo de la membrana será menor (Fane *et al.*, 2011). En la Tabla 1.10 se presentan los valores típicos según el tipo de membrana.

**Tabla 1.10.** Comparación de los valores típicos de MWCO y presión en los diferentes tipos de membranas (Adaptado de: Fane *et al.*, 2011 y Tækker, 2014).

Membrana	MWCO (kDa)		Presión de operación (bar)	
	Fane <i>et al.</i> , 2011	Tækker, 2014	Fane <i>et al.</i> , 2011	Tækker, 2014
MF	*N/A	100-1000	0.1-2	0.5-1
UF	1-300	1-100	1-5	1-10
NF	>0.1	0.1-1	2-10	5-70
OI	>0.01	0.01	10-100	10-100

\*No aplica.

Otra forma de clasificar a las membranas es por el tipo de material; en este caso se dividen en orgánicas e inorgánicas. Las membranas orgánicas, también conocidas como poliméricas, presentan una baja resistencia a las altas temperaturas y a los productos químicos agresivos; no obstante, siguen siendo las más utilizadas en el tratamiento de aguas residuales. Esto es porque son de bajo costo, fáciles de preparar y son eficientes para remover aceites, sólidos y emulsiones. Además, requieren menos energía, son de flexible configuración y tienen una demanda menos rigurosa de los materiales necesarios para la construcción de los módulos (Ladewig y Al-Shaeli, 2017). Entre los polímeros más comunes utilizados para la fabricación de estas membranas, se encuentran el fluoruro de polivinilideno, la polietersulfona, el polietileno y el polipropileno (Judd, 2011; Metcalf y Eddy, 2014).

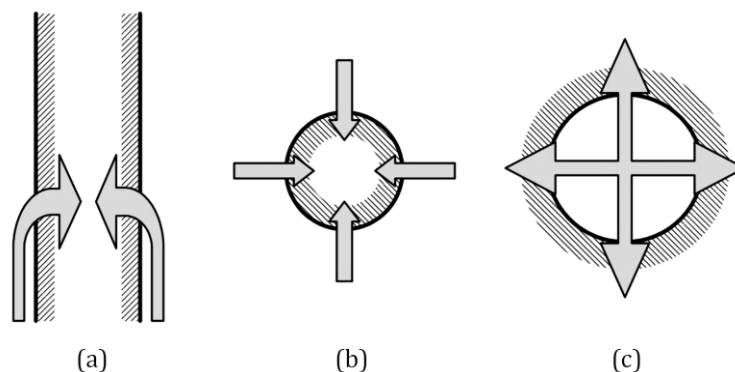
Por otro lado, las membranas inorgánicas poseen una mayor estabilidad térmica y química en comparación con las orgánicas. Pero, a pesar de sus excelentes propiedades físicas, son costosas; por tal motivo, su aplicación en el tratamiento de aguas residuales es casi nula. Estas membranas pueden ser de vidrio, cerámicas, metálicas o zeolíticas (Ladewig y Al-Shaeli, 2017).

### 1.4.1.1 Configuraciones de membrana

La configuración de la membrana, es decir, su geometría y la forma en que está montada y orientada en relación con el flujo de agua, es un parámetro fundamental para determinar el rendimiento general del proceso (Judd, 2011).

Las membranas más utilizadas en los BRM son: hoja plana (HP), fibra hueca (FH) y tubular (TB). Para utilizar estas membranas en procesos a gran escala es necesario incorporarlas a un módulo. Lo ideal es que dicho módulo tenga una configuración de membrana que le permita poseer los siguientes atributos (Judd, 2011; Yoon, 2016):

- Una elevada relación entre la superficie de la membrana y el volumen del módulo.
- Un alto grado de turbulencia para el fomento de la transferencia de masa en el lado de la alimentación.
- Un bajo consumo energético por unidad de producto y volumen de agua.
- Un bajo costo por unidad de superficie de membrana.
- Un diseño que facilite la limpieza.
- Un diseño que permita la modulación.

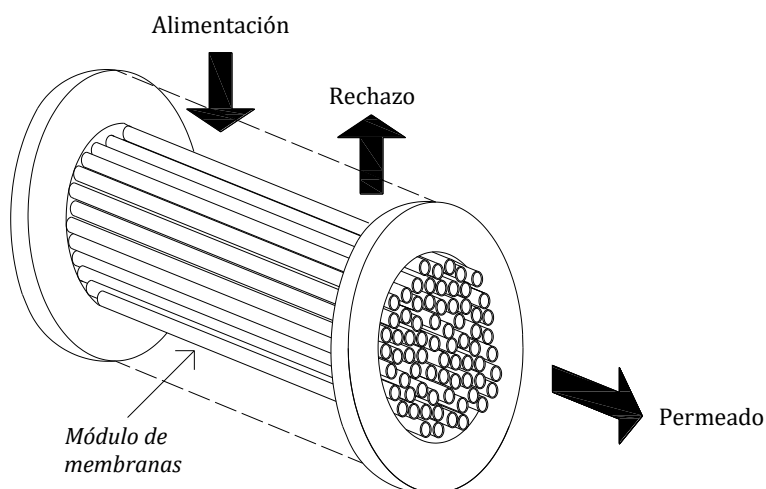


**Figura 1.9.** Esquemas que muestran el flujo a través de la membrana: (a) HP, (b) TB y (c) FH (Fuente: Judd, 2011).

Por otra parte, se han desarrollado varias geometrías de módulos adaptadas a la gama de membranas (Yoon, 2016). A continuación, se hace una breve descripción de las diferentes configuraciones.

- **Placa y marco (PM):** En los módulos de placa y marco, las membranas se apilan con elementos espaciadores entre ellas. Dichos elementos evitan que las membranas entren en contacto unas con otras y, además, funcionan como canales a través de los cuales fluye la corriente de rechazo. Esta configuración es utilizada principalmente para tratar aguas con un alto potencial de ensuciamiento de las membranas, ya que relativamente son fáciles de limpiar (Tækker, 2014).

- Espiral: Proporcionan grandes superficies específicas a bajo costo; sin embargo, tienen la desventaja de ser adecuadas únicamente para aguas de alimentación con una baja cantidad de sólidos suspendidos (Yoon, 2016). Esta configuración es predominante para los procesos de ósmosis inversa y nanofiltración, aplicados a la industria del agua (Fane *et al.*, 2011).
- Tubular (TB): Las estructuras de los módulos tubulares son simples, porque la membrana en sí, es lo suficientemente resistente como para retener la presión en la mayoría de los casos. En algunos sistemas de membranas tubulares, los tubos de membrana con paredes delgadas se insertan en tubos de metal poroso. (Yoon, 2016; Fane *et al.*, 2011).
- Fibras huecas (FH): Las membranas en una configuración FH pueden proporcionar la mayor densidad de empaque de todos los tipos de membranas. Este módulo se utiliza comúnmente para el tratamiento de aguas superficiales, filtración terciaria de efluentes secundarios y recuperación de productos, donde la concentración de sólidos en la corriente de alimentación es baja (Yoon, 2016).
- Membrana de disco con agitación mecánica: La estructura de estos módulos es similar a la de los módulos PM convencionales; la diferencia consiste en la aplicación de generadores vorticiales giratorios entre las placas de membrana (Yoon, 2016).
- Membranas sumergidas: Tanto las membranas de FH como las de HP, pueden sumergirse ya sea directamente en el agua de alimentación, o bien, si se trata de un sistema de tratamiento biológico, en el licor mezclado (con alto contenido de sólidos); en este caso, el permeado se obtiene por vacío. Para este tipo de configuración, las burbujas de aire se esparcen por debajo de las membranas para barrer su superficie. Presentan bajos costos de capital y de operación (Yoon, 2016).



**Figura 1.10.** Módulo de membranas sumergidas de FH (Fuente: Elaboración propia).

En la Tabla 1.11, se presentan las distintas configuraciones de membrana y módulos antes descritos, así como algunas de sus principales características y ejemplos de marcas comerciales.

**Tabla 1.11.** Resumen de las configuraciones de membranas y módulos (Fuente: Yoon, 2016).

Configuración de membrana	Configuración de módulo/método de operación	Fuerza motriz	Tamaño de poro	Aplicaciones comunes	Ejemplos
Hoja plana (HP)	Placa y marco (PM)	Presión	MF/UF	MA, AA, ED	Pall DT™, Electrocell (EC)
	Membranas sumergidas (sin presión)	Vacío	MF/UF	BRM	Kubota, Toray Membray, Microdyn Bio-Cel®, Pure Envitech®
	Espiral	Presión	UF/OI	DS	DowFilmtec™, Hydranautics ESPA®
	Discos estáticos	Vacío	MF/UF/NF/OI	MA, AA	BKT FMX™, Grundfos, BioBooster™
	Discos giratorios	Vacío	UF	BRM	Huber VRM®
Fibra hueca (FH)	Recipientes con presión	Presión	MF/UF/OI	TA, TT, MA	Asahi Microza®, Toyobo Hollowsep®, GE ZW1500
	Membranas sumergidas (sin presión)	Vacío	MF/UF	TA, BRM	GE ZW500, Asahi Microza®, Mitsubishi Sterapore™, EconityCF
Tubular (TB)	Filtración a presión	Presión	MF/UF	AA, MA	Koch Abcor®, Duraflow
	Filtración al vacío	Vacío	MF/UF	BRM	Norit Airlift™

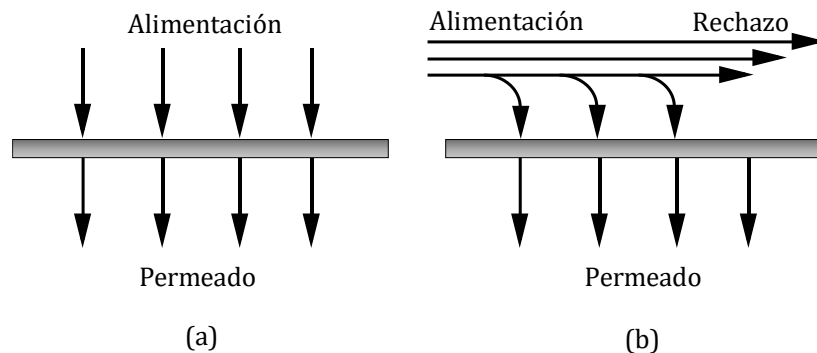
Nota. AA: aguas residuales, DS: Desalinización, ED: Electrodialisis, MA: Manufactura, TA: Tratamiento de agua superficial, TT: Tratamiento terciario.

### 1.4.2 Proceso de operación

Los procesos convencionales de membrana accionados por presión con permeación líquida pueden operar de dos modos. Cuando no hay corriente de rechazo, la operación se denomina “flujo sin salida”, y, generalmente, se emplea en aguas con altas concentraciones de SST; si, por el contrario, el rechazo fluye continuamente, se dice que es de “flujo cruzado” y tiene uso en aguas con baja cantidad de SST (Judd, 2011; Valerdi, 2019).

El flujo cruzado implica que sólo una fracción de la corriente de alimentación que atraviesa la membrana se convierte en producto permeable. Esta conversión se reduce todavía más si el permeado se utiliza para mantener el funcionamiento del proceso, habitualmente para la limpieza de la membrana. Por otra parte, dado que la filtración siempre representa una resistencia al flujo, en el caso de un proceso de flujo sin salida la resistencia aumenta en función del espesor de la torta formada en la membrana, que sería proporcional al volumen total del permeado (Judd, 2011). En la Figura 1.11 se esquematizan los dos tipos de flujo antes descritos.





**Figura 1.11.** Modos de operación en BRM: (a) flujo sin salida y (b) flujo cruzado (Fuente: Tækker, 2014).

Los parámetros más sobresalientes tanto en el diseño como en la operación de los procesos de separación con membranas son el flux y la presión transmembrana (PTM). El flux es la cantidad de agua que fluye a través de una determinada área de la membrana por unidad de tiempo; también se le conoce como velocidad de permeado y comúnmente se expresa en  $(L\ m^{-2}\ h^{-1})$ . La PTM se define como el gradiente de presión generado por la presión de la alimentación y la presión del filtrado; en los BRMS la PTM es equivalente a la presión de succión y se expresa en (Pa o kPa). La relación entre el flux y la PTM da lugar a un tercer parámetro: la permeabilidad. Esta se describe con la siguiente ecuación (Metcalf y Eddy, 2014):

$$Permeabilidad = \frac{Flux\ (J)}{Presión\ transmembrana\ (PTM)} \quad (1.1)$$

Como se observa en la ecuación anterior, la permeabilidad es inversamente proporcional a la PTM. Esto significa que cuanto menor sea la PTM, mayor será la permeabilidad; y a la inversa, un aumento de la PTM refleja una disminución de la permeabilidad, lo cual es indeseable, ya que tal condición puede significar que hay ensuciamiento de la membrana (Judd, 2011). Por ensuciamiento entiéndase la obstrucción de los poros o la formación de una capa de lodo en la superficie de la membrana; generalmente, es causado por una variedad de componentes: bacterias, sólidos suspendidos y coloidales, sustancias poliméricas extracelulares y materia disuelta (Deowan *et al.*, 2015).

El flux, la PTM y la permeabilidad permiten evaluar el desempeño del proceso de filtración llevado a cabo en los BRMS. Sin embargo, existen otros parámetros de interés que se encuentran relacionados con el proceso biológico. Estos son: el TRS, el TRH, la COV y la relación A/M (Yoon, 2016; Melin *et al.*, 2006).

El TRS, se define como el tiempo promedio que permanecen los sólidos dentro del sistema (Metcalf y Eddy, 2014) y es posible calcularlo de la siguiente manera (Judd, 2011):

$$TRS = \frac{VX}{Q_w X_w + Q_e X_e} \quad (1.2)$$

Donde:  $V$ , es el volumen del tanque;  $X$ , la concentración de sólidos suspendidos totales en el licor de mezcla (SSTLM);  $Q_w$ , el caudal de la purga;  $X_w$ , la concentración de sólidos suspendidos en la purga;  $Q_e$ , el caudal del efluente; y  $X_e$ , la concentración de sólidos suspendidos en el efluente.

El TRS es un parámetro fundamental para controlar la velocidad de degradación del sustrato y la producción de lodos (Judd, 2011). Aunque no existen evidencias de que un TRS por encima del rango típico (12 a 30 d) acelere el ensuciamiento, es preferible tener tiempos cortos para reducir los costos y el espacio ocupado por los biorreactores (Yoon, 2016).

Algunos problemas operacionales de los reactores de lodos activados pueden estar vinculados a un TRS inapropiado. Un lodo con bajo TRS puede deberse a una carga excesiva de materia orgánica que causa una situación de crecimiento logarítmico. En este caso, las células se dispersan en lugar de formar flóculos, la capacidad de sedimentación disminuye y el efluente se enturbia. También sucede que el oxígeno se agota rápidamente debido a la alta tasa de metabolismo, y la producción de lodo es alta. En contraste, un lodo con un TRS alto puede estar relacionado con una baja carga orgánica, lo que propicia un aumento de la respiración endógena (las bacterias metabolizan su propio material celular). El uso de oxígeno es menor en la medida que el metabolismo y la producción de lodo disminuye (Snyder y Wyant, 2017).

Ahora bien, el TRH se define como el tiempo que permanece el agua dentro de un tanque. En los procesos biológicos es un parámetro de suma importancia, ya que es el tiempo en el que los microorganismos están en contacto con el sustrato del agua residual. Por lo tanto, el TRH debe ser suficiente para que éstos degraden la materia orgánica (Moeller *et al.*, 2011).

En los BRMS, el TRH no sólo influye en la eficiencia del proceso, sino también en las características de la biomasa (Friha *et al.*, 2014). Si es alto, es más fácil para las bacterias aclimatarse a las condiciones del reactor (Deowan *et al.*, 2015). Por otro lado, se han reportado estudios en los que se demuestra que un TRH corto reduce los porcentajes de remoción de DQO, la actividad de la biomasa y la concentración de oxígeno disuelto (OD) en el tanque (Friha *et al.*, 2014). Asimismo, la disminución del TRH podría conducir a un aumento de la COV, lo que a su vez provocaría un ensuciamiento

acelerado de la membrana (Giwa *et al.*, 2019). Se calcula a través de la siguiente ecuación (Yoon, 2016):

$$TRH = \frac{\text{volumen } (V)}{\text{caudal } (Q)} \quad (1.3)$$

La configuración BRMS ofrece la posibilidad de seleccionar de forma independiente el TRH y el TRS, lo que da lugar a un control más flexible de estos parámetros operacionales. Cabe añadir que las altas concentraciones de sólidos en el biorreactor, en combinación con los altos valores del TRS prolongan el tiempo de contacto del lodo y las clases críticas de sustratos. Esto permite el desarrollo de microorganismos especializados de crecimiento lento, capaces de eliminar los contaminantes de baja biodegradabilidad presentes en las aguas residuales de la industria cosmética (Melin *et al.*, 2006).

La COV es otro parámetro fundamental tanto en el diseño como en la operación de los reactores biológicos. Se define como la cantidad diaria de DBO o DQO aplicada por cada unidad de volumen del tanque (Metcalf y Eddy, 2014). Se calcula mediante la siguiente ecuación (Yoon, 2016):

$$COV = \frac{Q S_0}{V} \quad (1.4)$$

Donde:  $Q$ , es el caudal del influente;  $S_0$ , la concentración de materia orgánica (medida como DBO o DQO) en el influente; y  $V$ , el volumen del tanque.

En los BRMS, un incremento de la COV puede provocar una disminución de la capacidad de filtración de la membrana (Deowan *et al.*, 2015). Por otro lado, una inadecuada COV también afecta al proceso biológico. Si es alta, es probable que no todo el material orgánico sea metabolizado por los microorganismos; esto implicaría que la mayor parte de la materia se acumule en el tanque y el resto atraviese los poros de la membrana, disminuyendo así, la eficiencia del tratamiento. Si, por el contrario, la COV es baja, no habrá suficiente sustrato para los microorganismos y su tasa de crecimiento será menor, y consiguientemente, la población microbológica en el sistema se reducirá (Moeller *et al.*, 2011).

Por último, la relación A/M es la cantidad diaria de alimento (DBO o DQO) que entra al sistema, por masa unitaria de microorganismo (Metcalf y Eddy, 2014; Moeller *et al.*, 2011). Ahora bien, bajo la inferencia de que los SSV se componen de material orgánico y que la biomasa en su mayoría también está compuesta de material orgánico, la cantidad de microorganismos presentes en el licor mezclado puede considerarse

proporcional a los SSV (Metcalf y Eddy, 2014). Siendo así, la relación A/M se obtiene con la siguiente ecuación (Yoon, 2016):

$$A/M = \frac{Q S_0}{XV} \quad (1.5)$$

Donde:  $Q$ , es el caudal del influente;  $S_0$ , la concentración de materia orgánica (medida como DBO o DQO) en el influente;  $X$ , la concentración de SSVLM; y  $V$ , el volumen del tanque.

Tal y como Moeller *et al.* (2011) afirman, si la relación A/M es demasiado alta, es necesario disminuir la purga de lodos con el objeto de incrementar el número de microorganismos (SSV) en el sistema. Además, cuando dicha relación se encuentra por encima del rango típico, se propicia el crecimiento de bacterias filamentosas (*Sphaerotilus*) que impiden que haya una buena sedimentación. En cambio, si la relación A/M es muy baja, entonces se requiere incrementar la purga de lodos, con lo cual, no sólo disminuye la concentración de microorganismos, sino que también se evita una aceleración de la respiración endógena.

Los rangos típicos de los parámetros de operación en los BRM, se dan a conocer en la Tabla 1.12.

**Tabla 1.12.** Rangos de parámetros operacionales en los biorreactores con membranas (Fuente: elaboración propia).

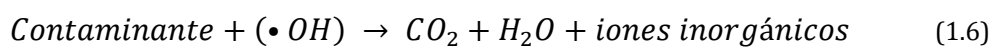
Parámetro	Unidades	Rango		
		Stephenson <i>et al.</i> , 2000	Melin <i>et al.</i> , 2006	Yoon, 2016
COV	kg DQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>	1.2–3.2	<20	1–3
SSTLM	mg L <sup>-1</sup>	5,000–20,000	12,00–15,000	8,000–12,000
SSVLM	mg L <sup>-1</sup>	4,000–16,000	--	6,000–10,000
Relación A/M	g DQO g <sup>-1</sup> SSVLM d <sup>-1</sup>	0.1–0.4	<0.2	0.1–0.3
TRS	Días	5–20	>20	10–30
TRH	Horas	4–6	1–9	5–8
Flux	L m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	600–1,100	600–840	--
Presión de succión	kPa	4–35	20	--
Duración del retrolavado	s	15–30	15–30	--
TCO	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	--	--	15–60
TR	mg O <sub>2</sub> g SSVLM <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	--	--	2–5
OD	mg L <sup>-1</sup>	0.5–1	--	1–2
pH	U pH	--	7–7.5	--
Temperatura	°C	--	10–35	--
Producción de lodo	kg SSLM kg DQO <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	0–0.34	<0.25	--

Nota. TCO: tasa de consumo de oxígeno, TR: tasa de respiración.

## 1.5 Reactor electroquímico

Algunos compuestos presentes en las aguas residuales cosméticas son de baja biodegradabilidad, por consiguiente, es necesario recurrir a técnicas más avanzadas para removerlos (Puyol *et al.*, 2011). Los POA, introducidos por primera vez por Glaze *et al.* (1987), son un conjunto de tratamientos que involucran la generación de radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) en cantidad suficiente como para descomponer e incluso mineralizar mezclas complejas de contaminantes. A partir de esta premisa, han surgido diversos métodos que generan otro tipo de especies altamente oxidantes, como es el caso del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el  $\text{O}_3$ . Sin embargo, el  $\bullet\text{OH}$  es la especie más eficiente en los POA (Ameta, 2018).

En general, los contaminantes orgánicos interactúan con el  $\bullet\text{OH}$  a través de vías de adición o abstracción de hidrógeno. Mediante esta interacción se generan radicales centrados en el carbono, que, al reaccionar con el oxígeno molecular, forman radicales peroxilo ( $\bullet\text{ROO}$ ). A su vez, el  $\bullet\text{ROO}$ , experimenta varias reacciones que permiten la generación de productos de oxidación: cetonas, aldehídos o alcoholes. Los  $\bullet\text{OH}$  también pueden llegar a formar un catión radical que puede hidrolizarse fácilmente en medios acuosos, obteniéndose productos oxidados como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y iones inorgánicos (Ameta, 2018; Pan, 2019). La reacción general de este proceso se muestra a continuación.



Ahora bien, el  $\bullet\text{OH}$  puede ser generado por procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. Los primeros, se refieren al conjunto de reacciones químicas que se producen por influencia de la luz; mientras que los métodos no fotoquímicos implican aquellas reacciones que dependen de otro tipo de energía, por ejemplo, la electricidad (Aziz y Ramli, 2018; Moreira *et al.*, 2017). En la Tabla 1.13 se mencionan algunos ejemplos.

**Tabla 1.13.** Ejemplos de procesos fotoquímicos y no fotoquímicos (Fuente: Aziz y Ramli, 2018).

Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Fotólisis UV	Reacción Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$
Reacción foto-Fenton	Oxidación con $\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{O}_3$
Procesos con UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$	<b>Oxidación electroquímica</b>
Procesos con UV/ $\text{O}_3$	Oxidación en agua supercrítica
Procesos con UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	Oxidación por aire húmedo
Fotocatálisis	
Procesos con ultrasonido	

Tal y como se observa en la tabla anterior, dentro del grupo de los procesos no fotoquímicos se encuentra la oxidación electroquímica, también conocida como electrooxidación (EO), cuyo principio son las reacciones de óxido-reducción (Bello *et al.*, 2018). El dispositivo o contenedor en donde se llevan a cabo tales reacciones, se conoce como reactor electroquímico (Núñez, 2017).

Un reactor electroquímico convencional está compuesto por los siguientes elementos: un ánodo (en el que ocurren las reacciones de oxidación) y un cátodo (en donde ocurren las reacciones de reducción), una solución electrolítica, un contenedor y una fuente de poder cuya función es crear una diferencia de potencial que permita la movilidad de los electrones. El cátodo se encuentra conectado al polo negativo de la fuente de alimentación, dándose así la transferencia electrónica desde el electrodo a la especie química; en cambio, el ánodo está conectado al polo positivo y la transferencia de electrones ocurre desde la especie química hacia el electrodo (García, 2018; Valerdi, 2019). En la Figura 1.12 se observa el esquema de un reactor electroquímico.

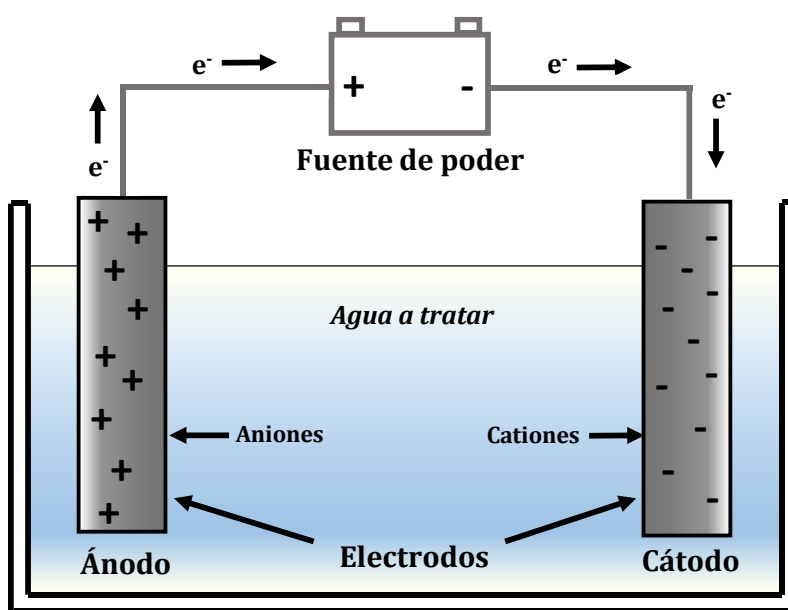
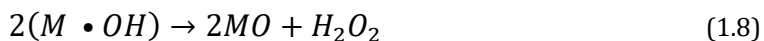
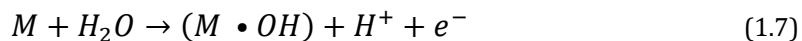


Figura 1.12. Reactor electroquímico y sus principales elementos (Fuente: elaboración propia).

El mecanismo de óxido-reducción puede producirse de dos maneras: EO directa y EO indirecta. En la primera, la transferencia de electrones ocurre entre los contaminantes orgánicos involucrados y la superficie del ánodo (M), sin la intermediación de ninguna otra sustancia que no sea el electrón. Por otra parte, en la EO indirecta los compuestos orgánicos no interactúan con la pared del electrodo, sino que se intercambian a través de la mediación de algunas especies oxidantes ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$ ) generadas en el mismo electrodo, cuya función es transportar electrones entre el electrodo y los contaminantes, de acuerdo con las reacciones 1.7, 1.8 y 1.9 (Bello *et al.*, 2018; Panizza, 2010).



El proceso de EO ha tenido cierto auge en el tratamiento de aguas residuales debido a su capacidad de mineralizar por completo contaminantes orgánicos recalcitrantes contenidos en productos farmacéuticos, pesticidas y productos de cuidado personal. La EO presenta varias ventajas sobre otros POA, tales como la independencia de reactivos químicos auxiliares, la posibilidad de sinergizarse con otras tecnologías de tratamiento, la baja generación de residuos que requieran un tratamiento adicional y costos de capital y operación asequibles (Bello *et al.*, 2018). De estas, la principal ventaja es que no se utilizan sustancias químicas; únicamente se consume energía eléctrica para llevar a cabo la oxidación de contaminantes orgánicos. Es un método amigable con el medio ambiente, ya que el propio electrón se considera un reactivo limpio. Otras ventajas de la EO destacadas en la literatura son las siguientes (Muff, 2014):

- a) Versatilidad: por lo general, la EO no es selectiva y puede brindar tratamiento a una amplia gama de contaminantes sin importar la cantidad.
- b) Eficiencia energética: los procesos electroquímicos generalmente requieren temperatura más baja con respecto a otros procesos. El potencial puede ser fácilmente controlado y los parámetros operativos pueden diseñarse para reducir al mínimo pérdida de potencia.
- c) Facilidad para la automatización: los parámetros eléctricos utilizados en el proceso electroquímico son muy adecuados para la adquisición de datos, la automatización de procesos y el control.

Por lo anterior, la EO es un tema de gran interés y una prometedora tecnología alternativa en la ingeniería ambiental, especialmente en el tratamiento de aguas (Muff, 2014).

### 1.5.1 Tipos y materiales de electrodos

La eficiencia de la EO depende en gran medida de la transferencia de masa de contaminantes desde la solución electrolítica a la superficie del electrodo. Por consiguiente, las propiedades de los materiales de los electrodos juegan un papel significativo en la eficiencia de esta tecnología. Se ha sugerido que la naturaleza del material del ánodo es la que determina la tasa de degradación de los contaminantes orgánicos y la indeseada formación de especies recalcitrantes durante la electrólisis

(Bello *et al.*, 2018; Muff, 2014), por consiguiente, muchos materiales anódicos han sido probados para encontrar el óptimo (Panizza, 2010).

A grandes rasgos, el ánodo debe ser buen conductor, tener excelente resistencia mecánica, ser económico en su fabricación y uso, estar disponible en el mercado y ser capaz de electrolizar la reacción deseada. Los óxidos metálicos son los materiales preferidos para la fabricación de electrodos, debido a que permiten al electrodo adquirir las características antes mencionadas (García, 2018).

Un parámetro de interés en los procesos de oxidación electroquímica vinculado al tipo de material del electrodo es el sobrepotencial de evolución de oxígeno. Cuando este es mayor, el poder de oxidación también lo será. En otras palabras, el poder de oxidación del ánodo depende del material de fabricación. Con base en esta propiedad, los ánodos empleados en el tratamiento de aguas se clasifican en ánodos activos e inactivos. Los ánodos activos son aquellos que tienen un bajo sobrepotencial de evolución de oxígeno. Algunos ejemplos son los de carbón y grafito, Pt, IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub>; los cuales, inconvenientemente realizan una oxidación parcial de los contaminantes, generan una gran cantidad de productos intermedios poco oxidables y además, pueden producir polímeros. Por el contrario, los ánodos inactivos tienen un alto sobrepotencial de evolución de oxígeno; ejemplos de ánodos inactivos son los de SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> y diamante dopado con boro (DDB); estos son eficientes en la degradación de los contaminantes orgánicos y generan pocos productos intermedios (Panizza, 2010; Pan *et al.*, 2019; Chaplin, 2018). A continuación, se realiza una breve descripción de los ejemplos de electrodos activos e inactivos previamente mencionados.

Ánodos activos:

- Carbón y grafito: Son baratos y tienen una gran superficie, por lo que se han utilizado ampliamente para la extracción de productos orgánicos en reactores electroquímicos. Sin embargo, con estos materiales la EO se acompaña de la presencia de corrosión superficial, sobre todo cuando la densidad de corriente es alta (Panizza, 2010; García, 2018).
- Platino: El electrodo de platino es uno de los ánodos más utilizados. La razón estriba en su buena resistencia química a la corrosión, incluso en medios muy agresivos. Se ha estudiado su aplicación en la oxidación de compuestos orgánicos como, por ejemplo, los fenoles (Panizza, 2010).
- Dióxido de iridio (IrO<sub>2</sub>): Por lo general son electrodos económicos comparados con otros óxidos. Presentan bajo poder de oxidación debido a su preferencia por la oxidación parcial provocada por la interacción entre los radicales del electrodo y el •OH (García, 2018; Muff, 2014).



- Dióxido de rutenio ( $\text{RuO}_2$ ): Los electrodos fabricados con  $\text{RuO}_2$  son más activos y menos resistentes a la corrosión que los de  $\text{IrO}_2$ . Con electrodos de  $\text{RuO}_2$  se han obtenido buenas eficiencias de remoción de metales pesados en aguas residuales. También se han utilizado para separar aceites de las emulsiones, con el fin de removerlos (Guo *et al.*, 2010).

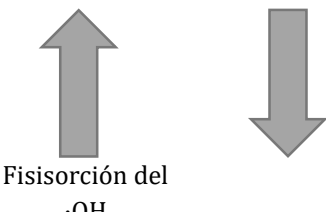
Ánodos inactivos:

- Dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ): La oxidación anódica de una amplia gama de compuestos orgánicos usando electrodos de  $\text{SnO}_2$  es muy poco selectiva, lo que significa que el electrodo se puede aplicar en aguas residuales de composición muy diversa (Panizza, 2010).
- Dióxido de plomo ( $\text{PbO}_2$ ): Los ánodos de  $\text{PbO}_2$  se caracterizan por tener buena conductividad. No obstante, existe la posibilidad de que en medios básicos se liberen iones tóxicos, lo cual limita en gran medida su uso. Además, al ser un material cerámico y frágil, se necesita un soporte que le de consistencia (García, 2018).
- Diamante dopado con boro (DDB): Por su capacidad para mineralizar por completo compuestos orgánicos en aguas residuales, los electrodos DDB son considerados como un material ideal. A pesar de ello, sus altos costos y los problemas de resistencia mecánica, limitan su uso (Muff, 2014).

A menudo, los óxidos metálicos se mezclan en sistemas binarios o terciarios para formar finas capas que cubran a un metal base, generalmente titanio (Ti). Las funciones del metal base son: brindar estabilidad mecánica, distribuir uniformemente la corriente y conformar la interfase electrodo-electrolito. Los electrodos fabricados a partir de estas mezclas reciben el nombre de ánodos dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés). Por otra parte, el recubrimiento del metal base debe de contener mayoritariamente un material conductor, como por ejemplo  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  o Pt, que puede estabilizarse agregando un material no conductor o semiconductor, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  o  $\text{ZrO}_2$  (Muff, 2014; García, 2018).

Los DSA fueron descubiertos a finales de la década de 1960, y desde entonces, se han hecho grandes esfuerzos por desarrollar nuevas capas de recubrimiento más eficientes y económicas. El desarrollo de ánodos recubiertos con una capa de  $\text{RuO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  trajo consigo importantes mejoras en la industria cloroalcalina (DSA- $\text{Cl}_2$ ), mientras que los ánodos recubiertos con  $\text{IrO}_2$  se han utilizado comercialmente para reacciones de evolución de oxígeno (DSA- $\text{O}_2$ ) en medios ácidos (ver Tabla 1.14), como la electrólisis del agua y la electrodeposición de metales. En los últimos años, también se han estudiado ánodos DSA con una composición de recubrimiento diferente para aplicaciones en la oxidación de productos químicos orgánicos (Panizza, 2010).

**Tabla 1.14.** Poder oxidante de ánodos en medio ácido (Fuente: Kapalka *et al.*, 2010).

Electrodo	Potencial de oxidación (V)	Sobrepotencial de la evolución de O <sub>2</sub> (V)	Entalpía de adsorción de M-OH	Poder de oxidación de ánodo
RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (DSA-Cl <sub>2</sub> )	1.4-1.7	0.18	Quimisorción del ·OH	
IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (DSA-Cl <sub>2</sub> )	1.5-1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7-1.9	0.3		
Ti/PbO <sub>2</sub>	1.8-2.0	0.5		
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.9-2.2	0.7		
p-Si/DDB	2.2-2.6	1.3	Fisorción del ·OH	

### 1.5.2 Parámetros de operación

La degradación de los contaminantes orgánicos en solución acuosa por medio de la EO depende de varios parámetros operacionales, tales como: la concentración inicial de los compuestos orgánicos, la densidad de corriente aplicada, la temperatura, el tiempo de reacción y el pH (Moreira *et al.*, 2017; Giwa *et al.*, 2019). La influencia de cada uno de ellos en la eficiencia de degradación se describe en la Tabla 1.15.

**Tabla 1.15.** Principales parámetros operacionales en los procesos de EO y su influencia en la eficiencia de degradación (Fuente: Moreira *et al.*, 2017; Giwa *et al.*, 2019).

Parámetro	Influencia
Concentración inicial de los compuestos orgánicos	Las altas concentraciones de productos orgánicos requieren tiempos de tratamiento más largos para alcanzar un determinado grado de remoción. Sin embargo, se sabe que cuando la concentración es mayor, se tienen también mayores tasas de eliminación de contaminantes.
Densidad de corriente	La densidad de corriente es un parámetro clave en la oxidación electroquímica, debido a que regula la producción de especies oxidantes. En general, al incrementar la densidad de corriente, se producen más especies oxidantes, lo cual se ve reflejado en mayores tasas de degradación de los contaminantes.
Temperatura	El aumento de la temperatura favorece a la transferencia de masa entre los reactivos y los electrodos.
Tiempo de reacción	El tiempo de reacción es la relación entre el volumen del reactor y el caudal del influente. Los tiempos de reacción cortos pueden reducir la eficiencia del proceso electroquímico. Por otra parte, tiempos de reacción excesivos podrían aumentar la producción de lodos y el costo energético, sin el correspondiente aumento de la eficacia de remoción.
pH	La influencia del pH en los procesos de EO es controversial. Algunos estudios apuntan a la independencia; otros, lograron mayores eficiencias a un pH de 3.0, en comparación con valores de pH altos; también existen trabajos en los que se obtuvieron mejores resultados con un pH neutro. Sin embargo, la gran mayoría de autores han reportado una máxima y similar mineralización en rangos de 2.0 a 4.0.

Existen indicadores de rendimiento que se han utilizado para evaluar la eficiencia de los procesos de EO. Estos indicadores se han establecido para optimizar los parámetros de operación y comparar los reactores electroquímicos con diferentes geometrías y diseños (Muff, 2014). Los más utilizados se definen enseguida.

Eficiencia de corriente: Es la relación que existe entre la carga utilizada para la oxidación de cada compuesto y la carga total durante la electrólisis. En la literatura, se han propuesto diferentes expresiones para definirla: eficiencia de corriente instantánea (ECI), índice de oxidación electroquímica (IOE) y eficiencia general de corriente (EGC). Los valores de la ECI y la EGC pueden obtenerse a través del flujo de oxígeno o de la DQO. Es preciso recordar que, en el tratamiento de aguas residuales, la DQO indica la cantidad de oxígeno requerido para oxidar químicamente a todos los compuestos de una muestra. La ECI de la EO se determina por medio de la DQO, utilizando la relación (Muff, 2014):

$$ECI = \frac{DQO_t - DQO_{t+\Delta t}}{8 I \Delta t} FV \quad (1.10)$$

Donde:  $(DQO_t - DQO_{t+\Delta t})$ , es la diferencia de concentraciones de DQO (g/L);  $I$ , es la intensidad de corriente aplicada (A);  $F$ , es la constante de Faraday (96,485 C/mol);  $V$ , es el volumen del electrolito (L); y  $8$  es la masa de oxígeno equivalente (32 gO<sub>2</sub>/mol/4e<sup>-</sup>).

Del mismo modo, la EGC representa un valor medio de la eficiencia de corriente entre el tiempo inicial  $t=0$  y  $t$  (Muff, 2014; Panizza, 2010).

$$EGC = \frac{DQO_0 - DQO_t}{8 I \Delta t} FV \quad (1.11)$$

Finalmente, el IEO es el valor promedio de la eficiencia de corriente durante la oxidación total y está en función del ECI (Muff, 2014; Panizza, 2010).

$$IEO = \frac{\int ECI dt}{\tau} \quad (1.12)$$

Donde:  $\tau$  es el tiempo en el que la ECI es casi nula.

Consumo de energía: Un parámetro relevante en los procesos electroquímicos es la determinación del consumo de energía necesario para alcanzar los objetivos de remoción deseados. El consumo de energía ( $E_{sp}$ ) del proceso de EO se expresa típicamente como la energía consumida en kW/kg de DQO, y se basa en el voltaje

promedio del reactor [U(V)] aplicado para alcanzar la intensidad de corriente deseada (Muff, 2014).

$$E_{sp} = \frac{\left(\frac{tUI}{V}\right)}{\Delta DQO} \quad (1.13)$$

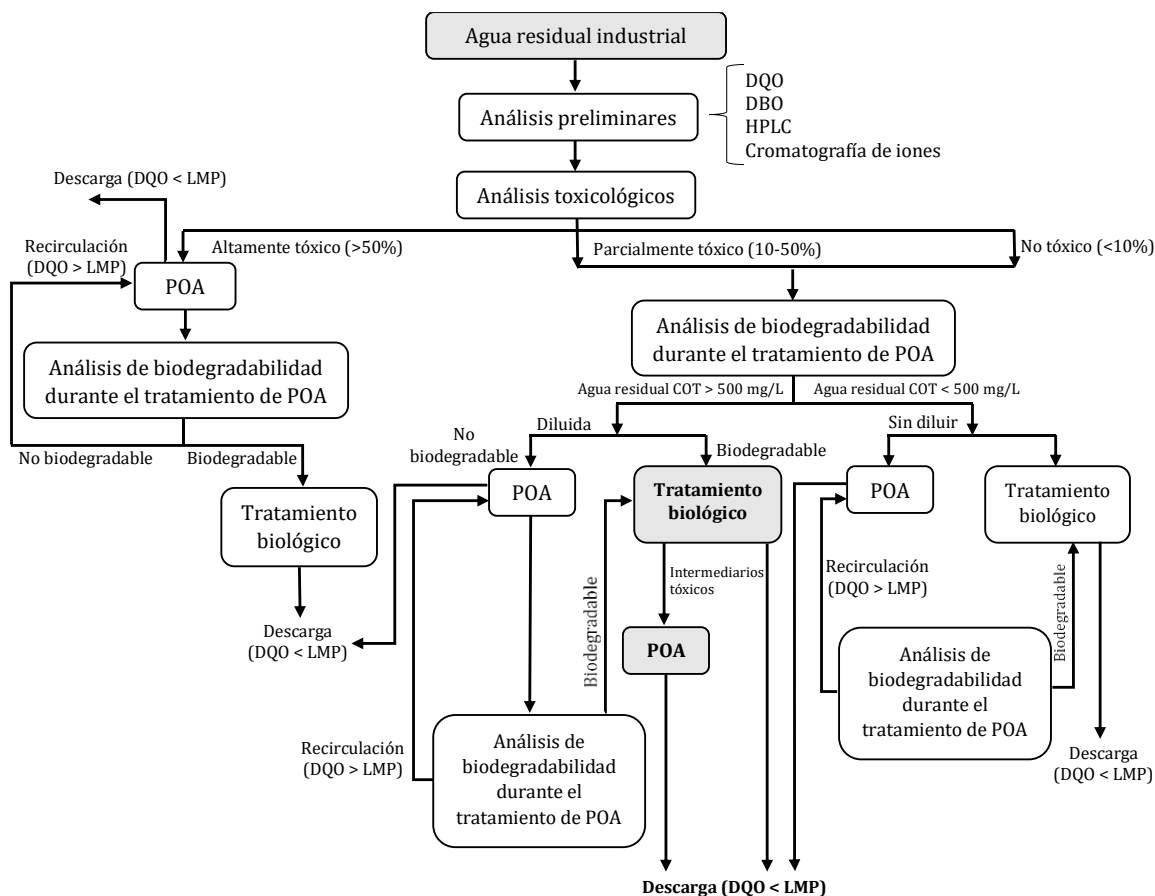
Donde:  $t$ , es el tiempo de reacción y  $\Delta DQO$  es la diferencia entre la DQO inicial y final.

## 1.6 Sistema integral biológico-electrooxidación

Dependiendo de la composición del agua residual a tratar y la calidad deseada después del tratamiento, los POA pueden utilizarse de forma individual y conjunta con otros procesos fisicoquímicos o biológicos (García, 2018). Regularmente, los POA forman parte del pretratamiento con la finalidad de disminuir la toxicidad y aumentar la biodegradabilidad de los compuestos recalcitrantes, para posteriormente removerlos mediante un tratamiento biológico. Los papeles se invierten cuando el efluente a tratar cuenta con una fracción de compuestos biodegradables; en este caso, es recomendable aplicar un pretratamiento biológico seguido de un tratamiento fisicoquímico para, en primer lugar, remover los compuestos biodegradables y luego los recalcitrantes (García, 2018; Ameta, 2018; Kapalka, 2010).

La viabilidad de la configuración de un sistema integral compuesto por un proceso biológico, seguido por uno electroquímico, radica en que una fracción de la composición de las aguas residuales de la industria cosmética corresponde a compuestos orgánicos biodegradables; de tal modo que una etapa de pre-oxidación únicamente provocaría un innecesario consumo energético. Por el contrario, el uso de un proceso biológico en el que se eliminen aquellos compuestos biodegradables, previo a la EO, permite reducir dicho consumo, lo cual se traduce en menores costos económicos (Valerdi, 2019).

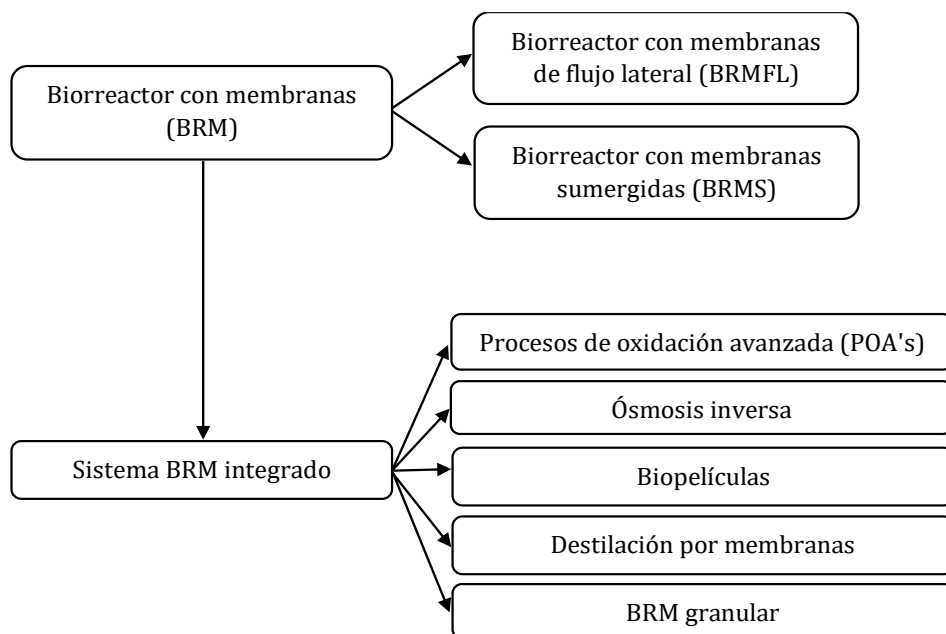
Seleccionar la mejor alternativa para tratar un agua residual industrial específica es una tarea compleja. La elección del proceso o la combinación de varios depende de los parámetros de calidad que se pretendan cumplir y de la eficiencia y costos de las tecnologías disponibles. Oller *et al.* (2011) resumen los pasos necesarios para evaluar la factibilidad de la aplicación de un sistema combinado por un POA y tratamiento biológico para el tratamiento de aguas residuales industriales (ver Figura 1.13).



**Figura 1.13.** Estrategia de selección de la mejor opción de tratamiento de agua residual (Adaptado de: Oller *et al.*, 2011).

En las últimas dos décadas, los BRM han sido diseñados y aplicados en el tratamiento de una amplia variedad de compuestos, tales como partículas, sustancias orgánicas, nutrientes y microorganismos patógenos, cuya eliminación puede llevarse a efecto fácilmente por medio de métodos convencionales, como lodos activados, lagunas, cloración, etc.; sin embargo, cuando se trata de otros contaminantes, en particular aquellos denominados microcontaminantes (productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, surfactantes, hormonas esteroideas y otros productos químicos generados industrialmente), los métodos convencionales son insuficientes (Goswami *et al.*, 2018; Oller *et al.*, 2011).

Los sistemas integrados que involucran BRM con algunos otros procesos como los POA han llamado la atención, debido a que estos procesos combinados mejoran notoriamente la eficiencia del tratamiento (Goswami *et al.*, 2018). En la Figura 1.14 se muestra un esquema de algunos de los diferentes tipos de sistemas integrados con BRM que se han utilizado en el tratamiento de aguas residuales.



**Figura 1.14.** Esquema general de los sistemas integrados con BRM (Adaptado de: Goswami *et al.*, 2018).

Específicamente, el sistema integrado por un BRM y un proceso electroquímico ha demostrado ser una alternativa eficaz para mejorar la calidad de los efluentes y reducir el ensuciamiento de las membranas. En este caso, los electrodos pueden sumergirse en el BRM o colocarse externamente como una unidad de postratamiento. Otra de las ventajas de este sistema es que puede permitir el uso de voltajes bajos, en comparación con los sistemas electroquímicos independientes, ya que está soportado por un tratamiento biológico y la filtración por membrana (Giwa *et al.*, 2019).

## 1.7 Diseño factorial (DF) y metodología de superficie de respuesta (MSR)

Por lo regular, los experimentos involucran el análisis de los efectos de dos o más variables, sobre una respuesta (Montgomery, 2013). El método de experimentación tradicional consiste en analizar el efecto de cada variable de forma independiente, manteniendo a las otras en un valor constante. Sin embargo, este enfoque no es recomendable, ya que no sólo requiere de mucho tiempo para su ejecución, sino que además, no considera las interacciones entre variables (Wu *et al.*, 2012; García, 2018). El diseño factorial (DF) es una herramienta que brinda una solución a este problema, ya que precisamente, su principal objetivo es el estudio de los efectos de varios factores y su interacción entre sí, sobre una o más respuestas (Gutiérrez y de la Vara, 2008).

En los DF  $2^k$ , el número de factores ( $k$ ) se estudia a dos niveles. Por niveles entiéndase los valores que se seleccionan para cada factor. Así, en un DF  $2^3$  se analizan tres factores

(A, B y C), ya sean cuantitativos o cualitativos, a un valor máximo (+1) y un valor mínimo (-1), de donde resulta una matriz de diseño compuesta por ocho tratamientos diferentes ( $2^3 = 2 \times 2 \times 2 = 8$ ) (Montgomery, 2013; Gutiérrez y de la Vara, 2008; García, 2018), tal y como se muestra en la Tabla 1.16.

**Tabla 1.16.** Matriz experimental del DF  $2^3$  (Adaptado de: Gutiérrez y de la Vara, 2008).

Tratamiento	Factor A	Factor B	Factor C
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

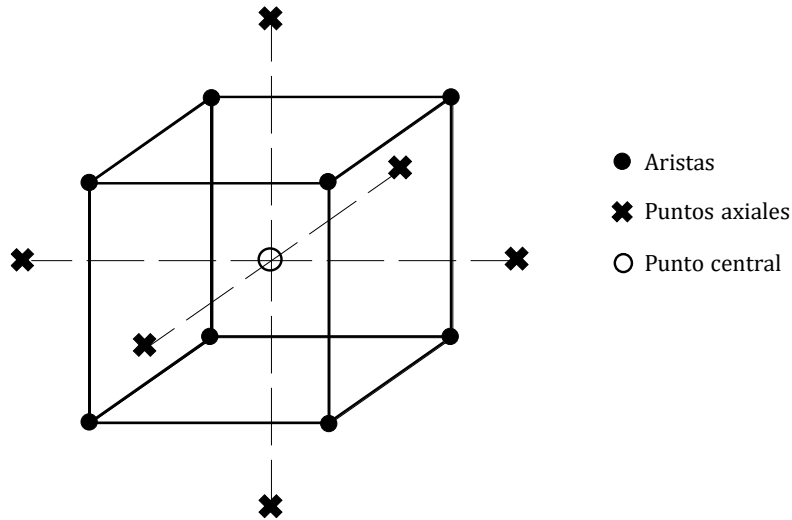
Además de identificar cuáles son las variables más significativas en los experimentos, el DF permite obtener un modelo, con el cual se pretende describir el proceso en cuestión. Los datos obtenidos son analizados mediante una técnica estadística conocida como análisis de varianza (ANOVA), con la que es posible comprobar si el modelo se ajusta al proceso y es capaz de predecirlo (Gutiérrez y de la Vara, 2008; Wu *et al.*, 2012). El cuadro ANOVA para un DF  $2^3$  se muestra en la Tabla 1.17.

**Tabla 1.17.** ANOVA para el DF  $2^3$  (Fuente: Gutiérrez y de la Vara, 2008).

FV	SC	GL	CM	F <sub>0</sub>	Valor-p
A	SC <sub>A</sub>	1	CM <sub>A</sub>	CM <sub>A</sub> /CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
B	SC <sub>B</sub>	1	CM <sub>B</sub>	CM <sub>B</sub> /CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
C	SC <sub>C</sub>	1	CM <sub>C</sub>	CM <sub>C</sub> /CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
AB	SC <sub>AB</sub>	1	CM <sub>AB</sub>	CM <sub>AB</sub> /CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
AC	SC <sub>AC</sub>	1	CM <sub>AC</sub>	CM <sub>AC</sub> /CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
BC	SC <sub>BC</sub>	1	CM <sub>BC</sub>	CM <sub>BC</sub> /CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
ABC	SC <sub>ABC</sub>	1	CM <sub>BC</sub>	CM <sub>BC</sub> /CM <sub>E</sub>	P(F>F <sub>0</sub> )
Error	SC <sub>E</sub>	$2^3 (n-1)$	CM <sub>E</sub>		
Total	SC <sub>T</sub>	$n2^3 - 1$			

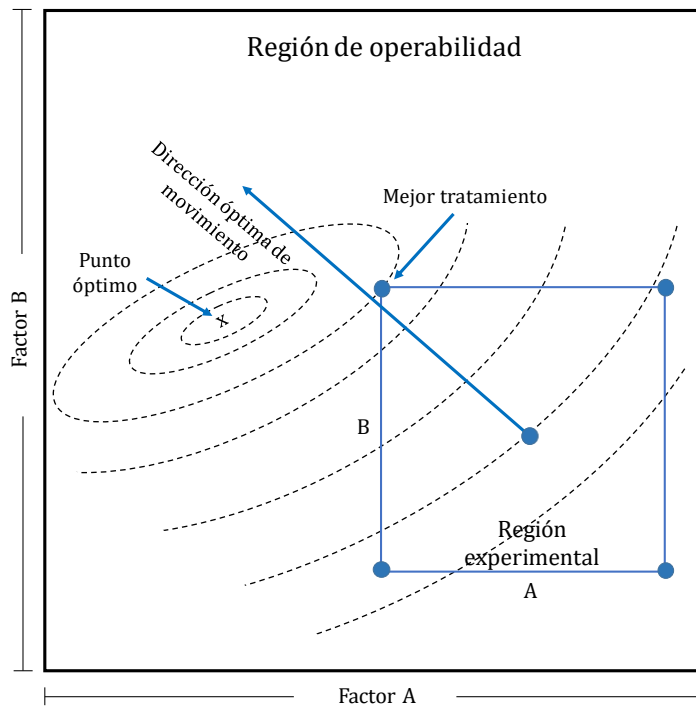
Nota. FV: fuente de variación; SC: suma de cuadrados; GL: grados de libertad; CM: cuadrados medios.

A menudo, los DF se amplían para formar un diseño central compuesto (DCC), cuya función es proporcionar una varianza razonablemente estable de la respuesta prevista. El DCC se compone de tres tipos de puntos experimentales: aristas, axiales ( $\alpha$ ) y centrales (0) (ver Figura 1.15). Los puntos aristas, se analizan en el DF; los axiales, representan ejecuciones externas al diseño factorial; y los puntos centrales, son requeridos para el análisis del error. Generalmente, se recomienda utilizar de tres a cinco puntos centrales (Montgomery, 2013).



**Figura 1.15.** Representación de los puntos experimentales que se evalúan en un DCC con tres variables a dos niveles (Adaptado de: Dunn, 2019).

No siempre basta con conocer las variables que tienen un mayor efecto en el proceso estudiado, sino que, en ocasiones se requiere optimizarlo. En dado caso, después de una primera fase experimental, podría ser conveniente desplazar el experimento en una dirección adecuada, o bien explorar más a detalle la región inicial. La estrategia que permite llevar a cabo ambas acciones se conoce como metodología de superficie de respuesta (MSR) (Gutiérrez y de la Vara, 2008). Tanto el DF como el DCC son utilizados en la MSR (Montgomery, 2013).



**Figura 1.16.** Representación de la región de operabilidad, región experimental, mejor tratamiento y punto óptimo (Adaptado de: Gutiérrez y de la Vara, 2008).



Para aplicar de forma eficiente la MSR, es recomendable hacer experimentos preliminares. Esto, con la finalidad de averiguar si es necesario desplazar la región experimental hacia un punto más óptimo. Por punto óptimo entiéndase la mejor combinación de valores que dan como resultado la respuesta deseada (García, 2018).

Las superficies de respuesta funcionan ajustando un modelo a los datos experimentales; estos modelos son básicamente polinomios. Cuando la región experimental está cerca del punto óptimo, se suele requerir un modelo que incorpore una curvatura para aproximar la respuesta. En la mayoría de los casos, el modelo de segundo orden es el adecuado (Montgomery, 2013). Este modelo es representado por un polinomio cuadrático como el que se muestra a continuación (Zaviska *et al.*, 2012):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_j \sum_{i=2}^k b_{ij} X_i X_j \quad (1.14)$$

*Donde: Y, es la respuesta experimental; b<sub>0</sub>, el promedio de la respuesta experimental; b<sub>i</sub>, la estimación del efecto principal del factor i; X<sub>i</sub> y X<sub>j</sub>, las variables independientes; b<sub>ii</sub>, el efecto cuadrático del factor i; b<sub>ij</sub>, la estimación del efecto de la interacción entre el factor i, y el factor j.*

## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Muestreo y caracterización del agua residual cosmética

El agua residual cosmética se obtuvo de una planta industrial que se dedica principalmente a la fabricación de shampoos, desodorantes y cremas. Esta se encuentra ubicada en el municipio de Jiutepec, Morelos. Para la etapa de aclimatación de la biomasa, se tomó una muestra simple de 400 L; mientras que para las subsiguientes etapas del BRMS, se tomaron 3 muestras compuestas. Cada muestra compuesta se conformó de 15 muestras simples de 10 L tomadas diariamente durante la primera semana de cada mes, con un intervalo de 4 h, simulando de esta manera la presencia de un tanque de homogeneización. Este método de muestreo se usó con el fin de obtener una mezcla de agua residual uniforme y representativa del proceso productivo semanal.

Todas las muestras recolectadas se trasladaron al laboratorio de tratamiento de aguas residuales del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), en donde se almacenaron a una temperatura de 4°C.

Posteriormente se llevó a cabo una caracterización del agua, con el propósito de conocer las concentraciones iniciales de los contaminantes, estimar la relación de nutrientes en el sistema biológico, establecer ciertos parámetros operacionales como la relación alimento/microorganismo (A/M) y la carga orgánica volumétrica (COV), y calcular las eficiencias de remoción de las tecnologías estudiadas. En la Tabla 2.1 se indica el método empleado para cada parámetro analizado.

**Tabla 2.1.** Métodos analíticos para la determinación de los parámetros de calidad del agua.

Parámetro	Método	Referencia
pH	Medición directa	NMX-AA-008-SCFI-2016
Conductividad	Medición directa	NMX-AA-093-SCFI-2018
Temperatura	Medición directa	NMX-AA-007-SCFI-2013
Color	Espectrofotometría	HACH 8025
Turbiedad	Nefelometría	HACH 10258
Sólidos totales (ST)	Gravimetría	NMX-AA-034-SCFI-2015
Sólidos suspendidos totales (SST)	Gravimetría	NMX-AA-034-SCFI-2015
Sólidos suspendidos volátiles (SSV)	Gravimetría	NMX-AA-034-SCFI-2015
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Espectrofotometría	NMX-AA-030/1-SCFI-2012 y HACH 8000
Demanda Química de Oxígeno Soluble (DQO <sub>s</sub> )	Espectrofotometría	NMX-AA-030/1-SCFI-2012 y HACH 8000
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	Electrometría (OD)	NMX-AA-028-SCFI-2001

**Tabla 2.1.** Métodos analíticos para la determinación de los parámetros de calidad del agua (continuación).

Parámetro	Método	Referencia
Nitritos (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	Espectrofotometría	NMX-AA-099-SCFI-2006 y HACH 8507
Nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Espectrofotometría	NMX-AA-079-SCFI-2001 y HACH 8039
Nitrógeno amoniacal (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Espectrofotometría	HACH 8038 y HACH 10205
Fosfatos (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	Espectrofotometría	HACH 8114
Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)	Espectrofotometría	NMX-AA-039-SCFI-2001
Grasas y aceites (G y A)	Gravimetría	NMX-AA-005-SCFI-2000

## 2.2 Coagulación-sedimentación como pretratamiento

Con la finalidad de remover aquellos sólidos que, por su naturaleza, podrían inhibir la actividad biológica y además, acelerar la colmatación de la membrana, se implementó un proceso de coagulación-sedimentación como pretratamiento, usando como coagulante sulfato de aluminio [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O]. Para ello, se realizó previamente una prueba de jarras con la cual fue posible encontrar el tiempo de agitación y el pH más convenientes. Se efectuó una prueba para cada uno de los cuatro lotes de agua residual.

Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo para prueba de jarras marca Phipps and Bird, modelo PB-700, utilizando muestras de agua de 1 L. La concentración de la solución coagulante se determinó preliminarmente al 5 % p/v. Se evaluaron tres valores de pH (6, 7 y 8), a diferentes tiempos de agitación (1 y 5 min), con un mezclado rápido a 300 rpm (ver Tabla 2.2) y dosis de 40.4 mgAl<sup>3+</sup> L<sup>-1</sup>. El tiempo de sedimentación del agua coagulada fue de 30 min. Estos rangos de operación se seleccionaron con base en los estudios realizados por Naumczyk *et al.* (2014) y Bogacki *et al.* (2017), quienes aplicaron satisfactoriamente el método de coagulación para tratar agua residual cosmética bajo condiciones similares. Asimismo, Solís *et al.* (2012) reafirman que, en el caso del Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, la formación óptima de flóculos ocurre en un pH de entre 6 y 8.

**Tabla 2.2.** Variables consideradas en la prueba de jarras.

Variable	Opción A	Opción B	Opción C	Opción D	Opción E	Opción F
Coagulante	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Dosis (mgAl <sup>3+</sup> L <sup>-1</sup> )	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4
pH	6	7	8	6	7	8
Tiempo de agitación (min)	5	5	5	1	1	1
Velocidad de agitación (rpm)	300	300	300	300	300	300

La eficiencia del pretratamiento se determinó comparando los valores de la DQO, color aparente, turbiedad y SST.

### 2.3 Aclimatación de la biomasa

La primera etapa del proceso biológico fue la aclimatación de la biomasa a los sustratos del efluente industrial cosmético. Se usaron 2 reactores biológicos secuenciales (RBS) hechos de acrílico, con capacidad de 6 (R1) y 12 L (R2). Estos se inocularon con biomasa proveniente de un reactor biológico de lodos activados con modalidad de aeración extendida, perteneciente a la planta de tratamiento de aguas residuales del IMTA. En el fondo de cada tanque se instalaron cuatro difusores de piedra porosa, para el suministro de aire; así como una válvula de paso, para la purga de los lodos. Se fijó un flujo de aire que permitiera mantener la concentración de oxígeno disuelto (OD) mayor a  $2 \text{ mg L}^{-1}$ . Las fases del proceso RBS se realizaron a temperatura ambiente y de forma manual en ciclos de 24 h, distribuidas de la siguiente manera: llenado (0.5 h), reacción (21.5 h), sedimentación (1 h), extracción (0.5 h) y reposo (0.5 h).

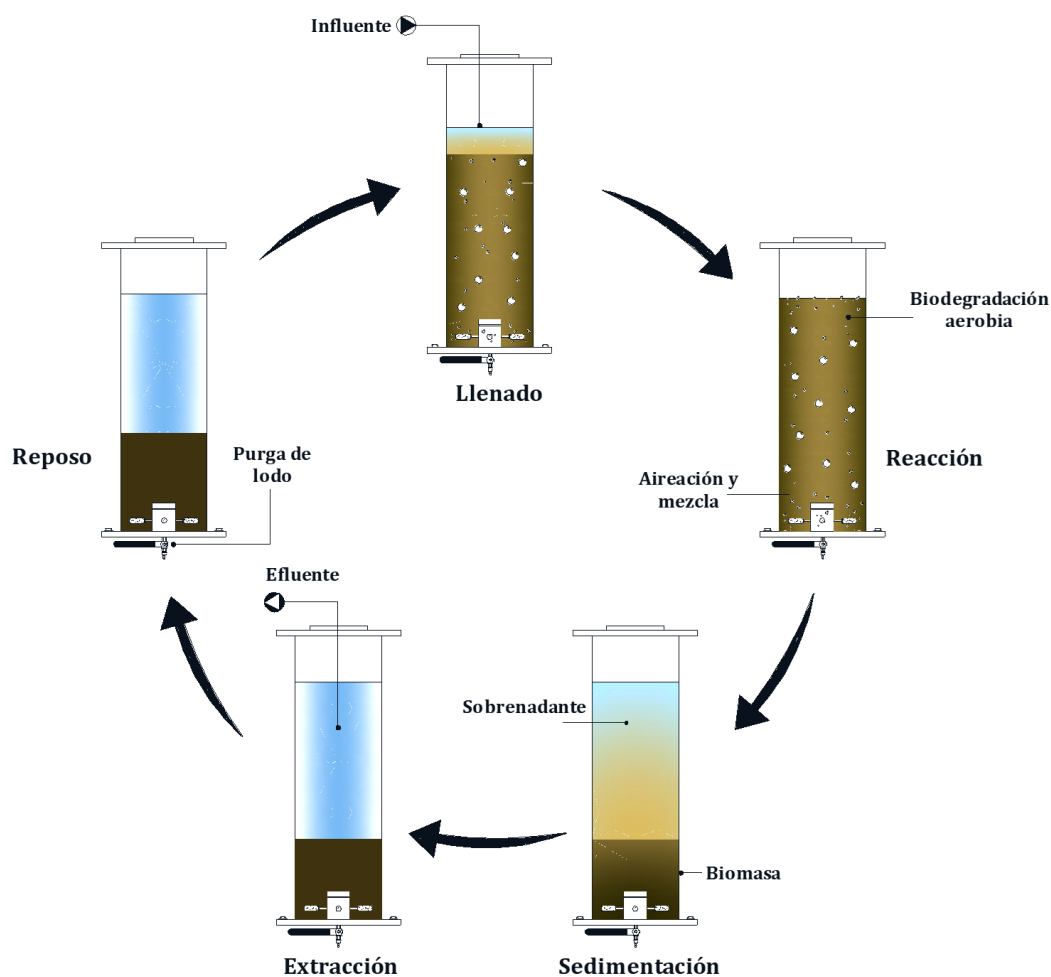


Figura 2.1. Ciclo de operación de los RBS.

Los reactores se alimentaron con el agua residual pretratada, aplicando la estrategia de incrementos sucesivos de la COV. Para ello, inicialmente se estableció un porcentaje de dilución, que se fue disminuyendo de forma gradual conforme los microorganismos asimilaban el sustrato. El criterio para aumentar la COV fue que la remoción de la DQO se mantuviera por encima del 70 % durante al menos 5 d consecutivos. Puyol *et al.* (2011) reportaron el uso de la misma estrategia de aclimatación para tratar aguas residuales cosméticas, obteniendo buenos resultados. Se dio por concluida esta etapa cuando el sistema biológico fue capaz de soportar el valor típico de la DQO del agua residual modelo, lo cual ocurrió después de 138 d. Cabe agregar que, del día 67 al día 85, se suspendió la alimentación del R2 con la finalidad de estimar la tasa de degradación de los compuestos difícilmente biodegradables. Con cada incremento de la carga orgánica, las condiciones de operación fueron modificándose directa o indirectamente, de tal suerte que las condiciones iniciales seleccionadas fueron muy distintas a las finales, como se podrá ver en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3.** Condiciones iniciales y finales de operación en la etapa de aclimatación de la biomasa.

Parámetro de operación	R1		R2	
	Inicial	Final	Inicial	Final
Q (L d <sup>-1</sup> )	0.10	0.58	0.20	0.96
Relación A/M (kgDQO kgSSV <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	0.10	0.31	0.10	0.24
COV (kgDQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	0.30	1.76	0.30	1.46
SSTLM (mg L <sup>-1</sup> )	5,753	7,273	5,753	8,073
SSVLM (mg L <sup>-1</sup> )	3,013	5,513	3,013	6,100
TRH (d)	60	10	60	13
TRS (d)	ND	115	ND	115

Nota. ND: No determinado

A lo largo del proceso de aclimatación, se midieron los parámetros de control (pH, conductividad, OD y temperatura); nitrógeno amoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitritos (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y fosfatos (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), para monitorear el consumo de nutrientes; la DQO, para evaluar la eficiencia del sistema; y los SST y SSV, para dar seguimiento al desarrollo de la biomasa. Debido al bajo contenido de nitrógeno y fósforo del agua residual modelo, tales nutrientes se añadieron externamente como sulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y fosfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Se fijó una relación DBO:N:P de 100:5:1, la cual es recomendada por Metcalf y Eddy (2014) para los sistemas biológicos aerobios.

## 2.4 Biorreactor con membranas sumergidas (BRMS)

### 2.4.1 Configuración experimental

El BRMS a escala piloto utilizado en el presente estudio consistió en un tanque cilíndrico de acrílico, con dimensiones de 0.15 m de diámetro por 0.60 m de altura y un volumen efectivo de 5 L. En el licor mezclado contenido en el biorreactor, fue sumergido un módulo de membranas de ultrafiltración (UF) de fibra hueca. Las propiedades de dicho módulo se dan a conocer en la Tabla 2.4. Cabe mencionar que existen investigaciones (Banerjee *et al.*, 2016; Friha *et al.*, 2014; Friha *et al.*, 2012) que han demostrado la alta eficiencia de los biorreactores con membranas (BRM) de UF en el tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética.

**Tabla 2.4.** Propiedades del módulo de membranas.

Características*	Valor
Tamaño de corte molecular	300 kDa
Área superficial	0.36 m <sup>2</sup>
Presión mínima de alimentación	517 kPa
Rango de temperatura	0-80°C
Rango de pH	2-13
Diámetro de capilar	1.0 mm
Material	Polisulfona

\*Fabricante: General Electric.

En la parte inferior del BRMS se colocaron difusores de aire de piedra porosa, cuya función fue mantener un ambiente aerobio para el crecimiento de las bacterias degradadoras (mayor a 2 mg L<sup>-1</sup> de OD), homogeneizar el licor mezclado y prevenir el ensuciamiento de la membrana. El mecanismo de aireación fue controlado por medio de una válvula de paso.

Por otra parte, la alimentación del biorreactor, la obtención del permeado y el retrolavado se realizaron por efecto de bombas peristálticas marca Masterflex L/S, modelo 7524-40. El retrolavado consistió en un flujo de recirculación que entraba al sistema a contracorriente, para ayudar a reducir el ensuciamiento de la membrana. Estos procesos fueron controlados por medio de válvulas solenoides conectadas a un panel de control (ver Figura 2.2).

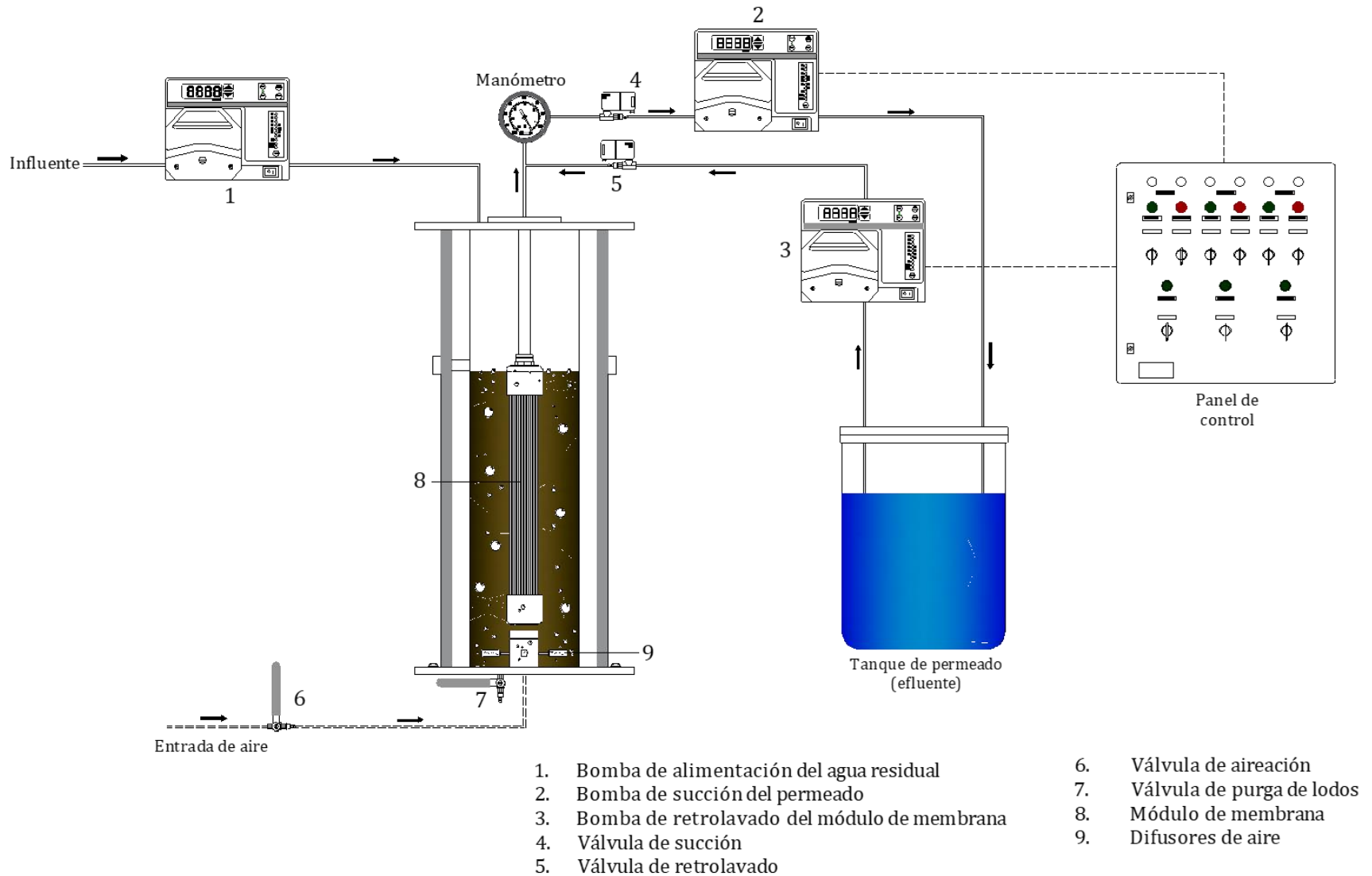


Figura 2.2. Diagrama esquemático del sistema experimental biológico.

### 2.4.2 Condiciones críticas y subcríticas de operación

Los BRM suelen operarse con un flujo de permeado constante, y para que su funcionamiento sea satisfactorio, es necesario definir un flujo con el cual la presión transmembrana (PTM) no aumente rápidamente, ya que esto podría indicar ensuciamiento de la membrana (Cho y Fane, 2002). Teóricamente, cuando un sistema BRM funciona con un flujo inferior al crítico, esto es, el flujo subcrítico, el permeado permanece constante. En otras palabras, no debería producirse tal ensuciamiento en condiciones subcríticas (Nguyen *et al.*, 2014).

Bajo esta óptica, fue de sumo interés conocer las condiciones críticas y subcríticas de operación previo al inicio del procedimiento experimental en el BRMS. Makenlly (2020) determinó dichas condiciones para la misma membrana utilizada en este estudio. Mediante varias pruebas realizadas según la metodología propuesta por Defrance y Jaffrin (1999), encontró que el límite de la zona subcrítica se encuentra con un flux de  $7.39 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  y una PTM de 37.33 kPa, lo que significa que valores superiores, caerían dentro de la zona crítica, en la cual la permeabilidad de la membrana disminuye y, por lo tanto, la eficiencia del sistema es menor. Ahora bien, se consideró innecesario repetir las pruebas, ya que, en vista de los bajos caudales aplicados en el presente estudio, el flux máximo no superó los  $0.58 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , siendo evidente que se operó dentro de la zona subcrítica. Por otro lado, la PTM en promedio se mantuvo en 15 kPa, y para ello bastó únicamente efectuar un retrolavado de 30 s cada 24 h.

### 2.4.3 Procedimiento experimental y parámetros de seguimiento

La biomasa previamente aclimatada se usó para inocular el BRMS. Se inició con una etapa de estabilización, en la cual, los microorganismos se adaptaron a las nuevas condiciones de operación en continuo. Después, el biorreactor fue alimentado aplicando tres diferentes cargas orgánicas, en tres etapas experimentales. Durante la primera, se aplicó la carga orgánica más baja y después se incrementó en las siguientes dos. El desempeño del sistema biológico se evaluó variando el caudal (Q), así como los tiempos de residencia hidráulica (TRH) y de retención de sólidos (TRS). Para lograr los TRS deseados, se efectuaron extracciones apropiadas de biomasa desde el licor mezclado. En la Tabla 2.5 se presentan las condiciones de operación evaluadas.

**Tabla 2.5.** Condiciones de operación del BRMS.

Etapa experimental	Duración (d)	Q (L d <sup>-1</sup> )	TRH (d)	TRS (d)	A/M (kg DQO kg SSVLM <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	COV (kg DQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	SSVLM (mg L <sup>-1</sup> )
<b>Estabilización</b>	34	1.4±0.4	3.8±1	48.5±21	0.22±0.03	1.58±0.36	6,822±1,009
<b>1</b>	30	1.8	2.8	27.5	0.27±0.02	2.06±0.16	7,657±103
<b>2</b>	43	2.5	2.0	24.7	0.36±0.02	2.74±0.13	7,503±188
<b>3</b>	45	5.0	1.0	20.7	0.61±0.02	4.55±0.13	7,451±130



Con la finalidad de controlar el proceso y profundizar en el estudio de su efectividad, se les dio seguimiento a los siguientes parámetros: SST, SSV, DQO,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , OD, pH, conductividad y temperatura. Estos se midieron en el influente, efluente y dentro del reactor con la frecuencia señalada en la Tabla 2.6.

**Tabla 2.6.** Determinación de parámetros en el sistema BRMS.

Parámetro	Influente	BRMS	Efluente	Frecuencia
pH	X	X	X	
Temperatura	X	X	X	Diario
Conductividad	X	X	X	
OD		X		
P- $\text{PO}_4$	X		X	
SST		X		1/semana
SSV		X		
DQO	X		X	
Color	X		X	2/semana
N- $\text{NH}_4^+$	X		X	
N- $\text{NO}_2^-$			X	
N- $\text{NO}_3^-$			X	

## 2.5 Monitoreo de la actividad biológica

Se realizaron pruebas de respirometría tanto en la fase de aclimatación como en las tres fases de evaluación del BRMS. Esto con el fin de monitorear la actividad metabólica de los microorganismos y detectar posibles efectos inhibitorios generados por la presencia de sustancias tóxicas en el agua residual. Dichas pruebas consistieron en determinar las tasas de consumo de oxígeno (TCO) y de respiración (TR), de acuerdo con el procedimiento propuesto por EPA (2004) y Snyder y Wyant (2017), el cual se describe a continuación:

1. Obtener una muestra de licor mezclado;
2. Determinar la concentración de SSVLM ( $\text{g L}^{-1}$ );
3. Agitar la muestra en un recipiente parcialmente lleno durante al menos 45 s, para saturarla de OD;
4. Llenar completamente un frasco Winkler de 300 mL con la muestra saturada;
5. Poner dentro del frasco un agitador magnético e introducir el electrodo de OD previamente calibrado;

6. Encender la parrilla de agitación para mantener la muestra mezclada;
7. Medir y registrar la concentración de OD ( $\text{mg L}^{-1}$ ) durante 10 min con intervalos de 1 min. No debe tomarse en cuenta el valor inicial en el que se produce un rápido descenso del OD, ya que no es una medición estable;
8. Calcular la TCO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) y la TR ( $\text{mg O}_2 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) con las siguientes fórmulas:

$$TCO = \frac{\Delta OD (\text{mgL}^{-1})}{10 (\text{min})} (60(\text{min h}^{-1})) \quad (2.1)$$

$$TR = \frac{TCO (\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1})}{SSVLM (\text{g L}^{-1})} \quad (2.2)$$

## 2.6 Reactor electroquímico

### 2.6.1 Configuración experimental

Para estudiar el proceso de EO, se utilizó un reactor cilíndrico de acrílico con capacidad de 1.4 L. Dentro del reactor, fueron colocados de forma paralela tres electrodos tipo malla: dos cátodos de Ti (3.3 y 6.4 cm de diámetro) y un ánodo de Ti/PbO<sub>2</sub> (4.7 cm de diámetro), con un espaciado de 0.5 cm. Los cátodos contaban con un área activa total de 430 cm<sup>2</sup>, y el ánodo de 207 cm<sup>2</sup>. Se utilizó una configuración cátodo-ánodo-cátodo, con el objeto de aprovechar toda la superficie del ánodo (interna y externa) durante el intercambio de electrones. Por otro lado, Valerdi (2019) y García (2018), evaluaron la eficiencia de este mismo sistema electroquímico, en la remoción de contaminantes de la industria textil y la industria farmacéutica respectivamente, obteniendo resultados satisfactorios en ambos estudios.

El sistema experimental se complementó con una fuente de poder Sorensen DLM 40-15, cuya función fue suministrar la corriente requerida para la movilidad de los electrones y generar las reacciones redox. Asimismo, por efecto de una bomba peristáltica marca Masterflex L/S, modelo 7524-40, el líquido era recirculado; esto con el propósito de mantenerlo completamente homogéneo. El ánodo fue conectado al polo positivo de la fuente de poder; mientras que los cátodos, al polo negativo. Para ello se utilizaron cables de alambre de cobre y conectores tipo caimán. En la Figura 2.3 se presenta el diagrama esquemático del sistema experimental electroquímico.

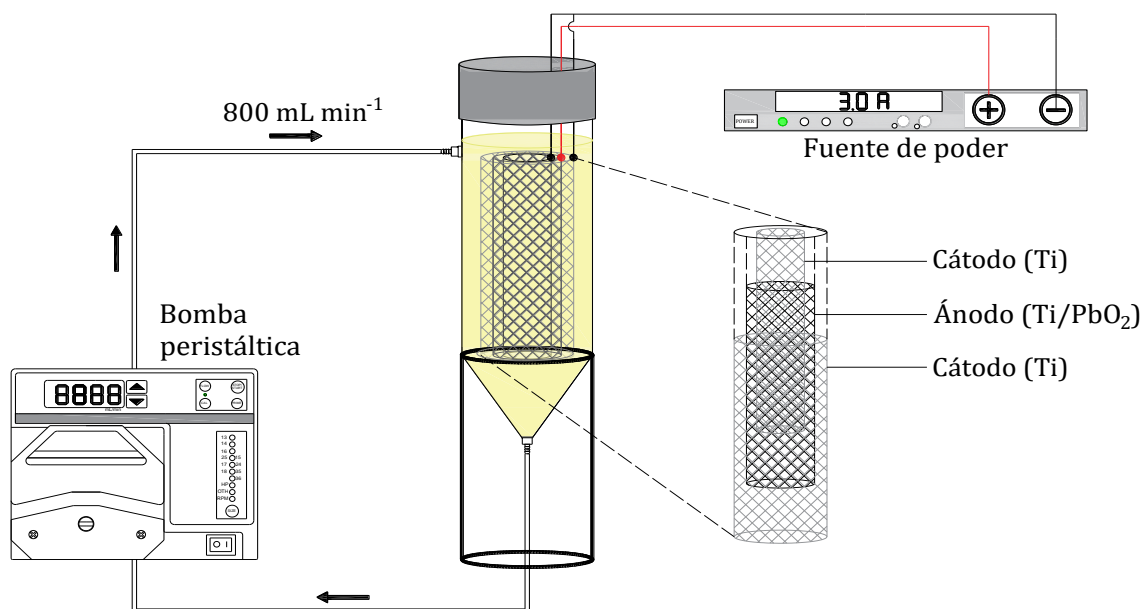


Figura 2.3. Diagrama esquemático del sistema experimental electroquímico.

### 2.6.2 Procedimiento experimental

El reactor electroquímico se operó por lotes, a temperatura ambiente, en condiciones galvanostáticas y usando 1.4 L de solución. El permeado resultante del BRMS fue utilizado como solución electrolítica.

Se efectuaron pruebas preliminares, con las cuales no solo fue posible observar la capacidad del proceso electroquímico para degradar la materia orgánica (DQO) y el color; sino también, obtener la información necesaria para definir la región experimental y seleccionar las mejores condiciones de operación del proceso. En esta fase preliminar, se evaluaron distintas intensidades de corriente eléctrica (0.5, 3 y 5 A), durante 120 min, a pH 7 y utilizando un flujo de recirculación de  $800 \text{ mL min}^{-1}$ . Posteriormente, se llevaron a cabo otras tres pruebas adicionales, fijando la intensidad de corriente a 5 A y manteniendo las condiciones neutras de pH: la primera de ellas, consistió en ampliar el tiempo de reacción a 180 min; en la segunda, se redujo el flujo de recirculación a  $500 \text{ mL min}^{-1}$ ; y en la tercera, se utilizó un reactor rectangular de acrílico, con volumen de 2 L y dos electrodos rectangulares tipo malla (cátodo de acero y ánodo de Nb/DDB). En todos los ensayos se tomaron alícuotas cada 30 min para obtener una cinética de degradación. Todo esto con el fin de encontrar la mejor combinación de factores e incrementar las eficiencias de remoción.

Una vez completadas las pruebas preliminares, se seleccionaron los rangos de las variables de operación. En el presente trabajo, estas variables fueron la intensidad de corriente eléctrica, el tiempo de reacción y el pH.

Se calcularon el consumo energético y la eficiencia de corriente. Esta última se obtuvo usando la Ec. 1.11; mientras que, el consumo se calculó con la siguiente fórmula:

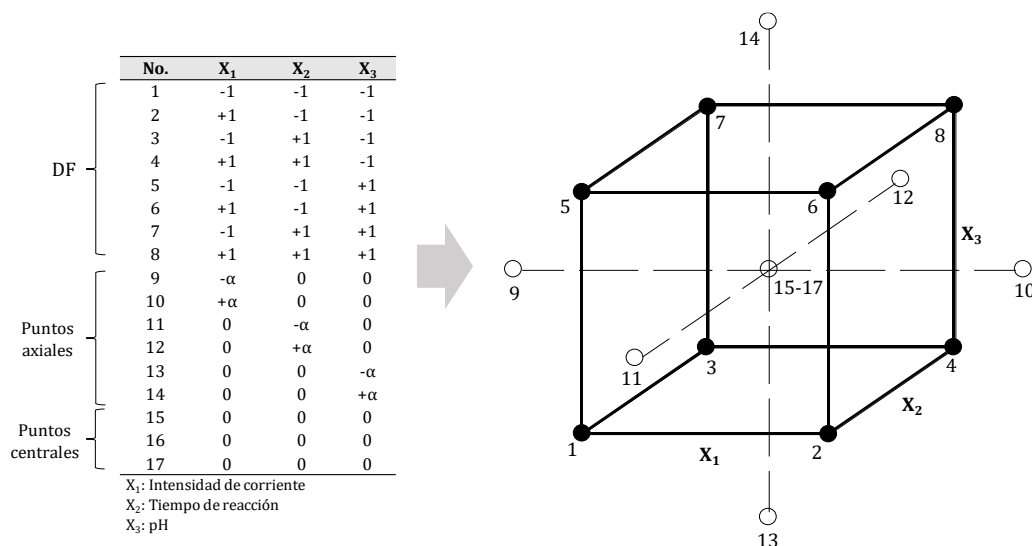
$$\text{Consumo energético} = \frac{V I t}{\text{vol}} \quad (2.3)$$

Donde:  $V$ , es el voltaje (V);  $I$ , es la corriente (A);  $t$ , es el tiempo (h); y  $\text{vol}$ , es el volumen ( $\text{m}^3$ )

La limpieza de los electrodos se realizó al finalizar cada corrida experimental. Para ello, los electrodos se sumergían en una solución de  $\text{HNO}_3$  al 10 % durante 30 min.

## 2.7 Diseño de experimentos

La evaluación del proceso electroquímico se efectuó aplicando un diseño central compuesto (DCC), cuya matriz de diseño se conformó por 8 tratamientos correspondientes a un diseño factorial (DF)  $2^3$ , 6 puntos axiales ( $\alpha$ ) y 3 réplicas del punto central (0), dando como resultado 17 experimentos (ver Figura 2.4). A través de este arreglo, se observó el efecto de cada una de las variables independientes (intensidad de corriente eléctrica, tiempo de reacción y pH) y sus interacciones, sobre los porcentajes de remoción de materia orgánica en términos de la DQO y color. Asimismo, el DCC permitió posibilitar el estudio de los efectos de curvatura y definir las mejores condiciones de operación. Los resultados obtenidos se analizaron mediante la técnica ANOVA, diagramas de Pareto y gráficos de efectos principales y de superficie de respuesta. Dicho análisis se llevó a cabo mediante el paquete estadístico *StatGraphics Centurions XV. II*.



**Figura 2.4.** Diseño experimental y su representación geométrica.

Dado que el proceso de EO fue evaluado utilizando los permeados de las tres etapas del BRMS, el diseño experimental antes descrito se aplicó tres veces; por consiguiente, en total se realizaron 51 experimentos.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Análisis del agua residual

Durante el desarrollo del presente estudio, se tomaron cuatro lotes de agua residual cosmética. Es preciso señalar que, el primer lote de agua (L1) se utilizó en la etapa de aclimatación de la biomasa; mientras que los siguientes (L2, L3 y L4), se emplearon en la etapa de estabilización y en las tres etapas de evaluación del BRMS. Inicialmente, se caracterizó cada lote; en la Tabla 3.1, se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 3.1.** Características del agua residual cosmética cruda.

Parámetro	Unidad	L1	L2	L3	L4
pH	U pH	9.2	7.2	6.6	7.2
Conductividad	$\mu\text{S cm}^{-1}$	1,281	1,752	788	495
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	25	26	26	24
Color	Pt-Co	6,050	6,950	11,450	6,625
Turbiedad	NTU	2,504	1,890	3,210	1,800
Sólidos totales (ST)	$\text{mg L}^{-1}$	5,653	3,923	3,430	1,940
Sólidos suspendidos totales (SST)	$\text{mg L}^{-1}$	1,048	720	925	550
Sólidos suspendidos volátiles (SSV)	$\text{mg L}^{-1}$	823	640	674	420
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	$\text{mg L}^{-1}$	22,520	8,975	10,110	7,811
Demanda Química de Oxígeno Soluble (DQO <sub>s</sub> )	$\text{mg L}^{-1}$	16,800	5,120	5,260	4,572
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	$\text{mg L}^{-1}$	--	4,470	4,853	3,549
Nitritos ( $\text{NO}_2^-$ )	$\text{mg L}^{-1}$	0.08	0.02	0.01	0.03
Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ )	$\text{mg L}^{-1}$	16.4	0.8	0.7	0.1
Nitrógeno amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ )	$\text{mg L}^{-1}$	19.3	1.1	1.9	0.9
Fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	$\text{mg L}^{-1}$	--	10.9	9.6	5.6
Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)	$\text{mg L}^{-1}$	1,397	--	--	--
Grasas y aceites (G y A)	$\text{mg L}^{-1}$	158	--	499	--

Como se puede observar, los valores de la DQO son muy elevados en todos los casos ( $7,811 \text{ mg L}^{-1}$  –  $22,520 \text{ mg L}^{-1}$ ); se infiere que esto se debe a la presencia de diversos compuestos orgánicos que comúnmente se encuentran en este tipo de aguas, tales como surfactantes, colorantes, emolientes, conservadores y fragancias. Por lo regular, las características de las aguas residuales provenientes de la industria cosmética son muy

disímiles. Dependen sobre todo del perfil productivo de cada industria. Así pues, existen estudios en los que se reportan concentraciones de DQO que van desde los 285 mg L<sup>-1</sup> (Bogacki *et al.*, 2017), hasta los 36,000 mg L<sup>-1</sup> (Monsalvo *et al.*, 2014). Del mismo modo, el agua residual utilizada en este trabajo contenía altas concentraciones de sólidos y elevados niveles de color y turbiedad. En los lotes 2, 3 y 4 se cuantificó la materia orgánica biodegradable mediante el parámetro DBO y en tales casos, se obtuvieron valores que se encuentran cerca del 50 % de la DQO total, lo cual sirvió para confirmar que la materia orgánica, en efecto, era susceptible a ser degradada por la biomasa aclimatada. Por último, el contenido de nutrientes (N y P) en el agua fue escaso, en comparación con los estudios realizados por Friha *et al.* (2014) y Zhang *et al.* (2015).

Ahora bien, es claro que el L1 presenta algunas características muy distintas con respecto a los demás. Esto es porque se obtuvo mediante un muestreo simple; mientras que, en los otros casos se trató de muestras compuestas. Así pues, sobra mencionar que el agua del L1 es atípica; aun así, fue de suma utilidad en la fase de aclimatación. Por otro lado, las muestras compuestas se conformaron por tres muestras simples, tomadas en el transcurso del día. De esta manera, el resultado de su análisis podría interpretarse como un promedio diario. El principal motivo por el cual se eligió este método de muestreo, fue la intención de trabajar con un agua residual más homogénea y representativa del proceso industrial.

Tal y como se aprecia en la Figura 3.1, los valores del promedio diario de la DQO y el color varían considerablemente con respecto a la temporada de muestreo. La razón estriba en que la industria elabora una gran diversidad de productos de uso cosmético, que inevitablemente alteran la uniformidad de las características del agua residual.

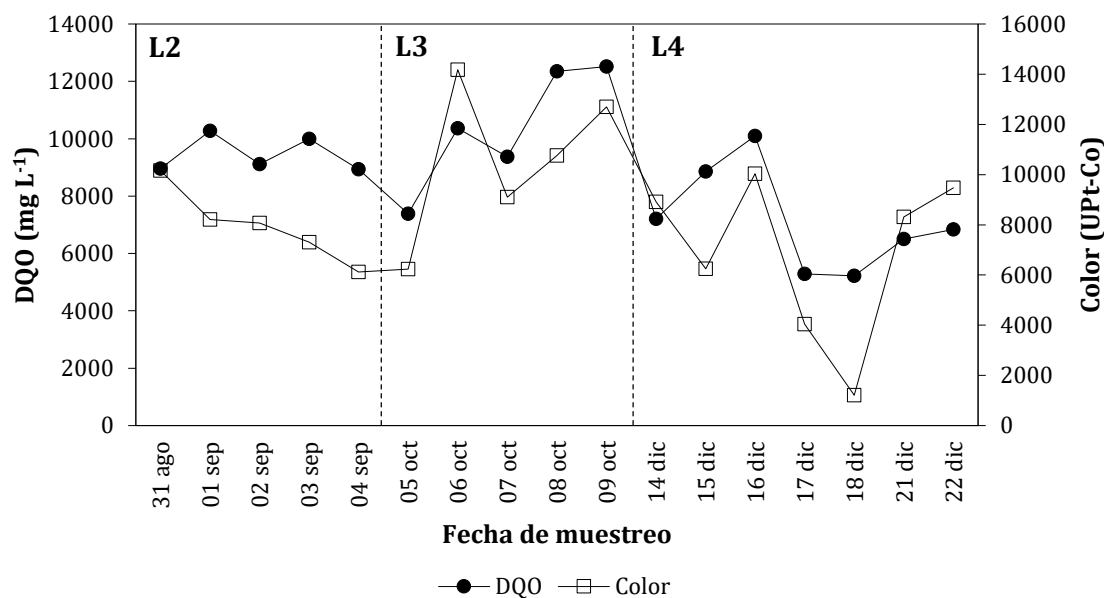


Figura 3.1. Promedios diarios de la DQO y color en el agua residual cosmética.

Los promedios mínimo y máximo de la DQO fueron 5,220 y 12,513 mg L<sup>-1</sup>; mientras que, los del color fueron 1,216 y 14,175 UPt-Co. Por otro lado, los valores promedio fueron de 8,867±3,647 mg L<sup>-1</sup> y 7,696±6,480 UPt-Co para la DQO y el color respectivamente.

### 3.2 Coagulación-sedimentación como pretratamiento

Debido a las altas concentraciones de contaminantes (ver Tabla 3.1), y, tomando en cuenta la significativa fracción de DQO contenida en el material suspendido (25 % al 48% de la DQO total), se resolvió aplicar un pretratamiento mediante coagulación-sedimentación, usando como coagulante una solución de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O al 5 % p/v.

Por medio de la prueba de jarras, se determinaron las condiciones de operación idóneas. A pesar de que la composición del agua residual fue similar, se observó que las características de los lotes variaron notablemente; además de cierta inconsistencia en la relación turbiedad/SST; ello se atribuye a posibles interferencias al medir la turbiedad. Así pues, se llevó a cabo una prueba por lote, con el objetivo de asegurar el buen funcionamiento de las condiciones seleccionadas. Los parámetros de respuesta que se analizaron para obtener la eficiencia del proceso fueron: DQO, color aparente, turbiedad y SST. En la Tabla 3.2 se muestran los valores de dichos parámetros, antes y después de aplicarlo. Dado que el pretratamiento no fue el objetivo principal de este trabajo, el coagulante (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), la dosis (40.4 mgAl<sup>3+</sup>L<sup>-1</sup>), el tiempo de sedimentación (30 min) y la velocidad de agitación (300 rpm), se eligieron con base en la información disponible en la literatura [Naumczyk *et al.* (2014) y Bogacki *et al.* (2017)], y se mantuvieron constantes en todos los ensayos.

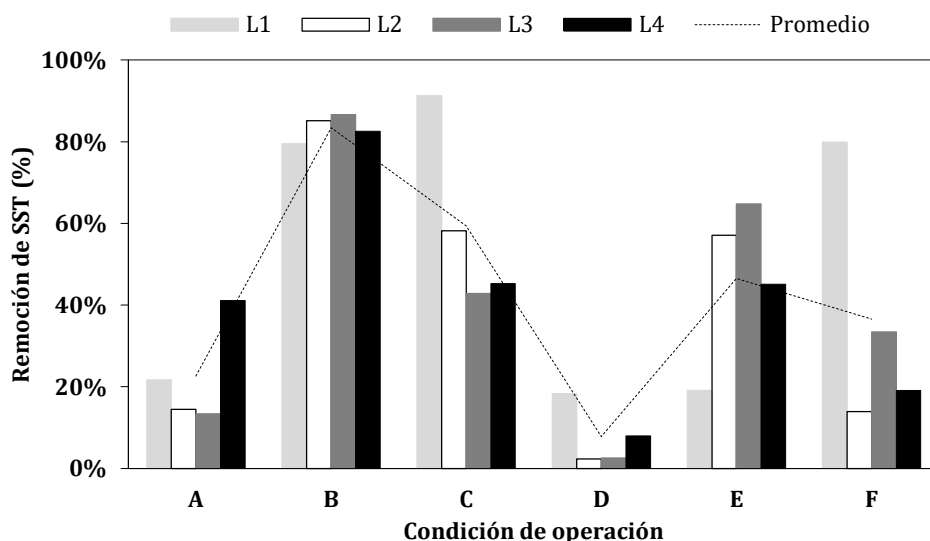
**Tabla 3.2.** Valores de los parámetros evaluados durante el proceso de coagulación-sedimentación en las diferentes condiciones de operación.

Parámetro	Unidad	Lote	Agua cruda	Coagulación-sedimentación					
				A	B	C	D	E	F
DQO	mg L <sup>-1</sup>	1	22,520	21,313	19,102	18,300	21,998	21,915	19,914
		2	8,975	8,200	5,850	6,914	8,395	6,890	8,215
		3	10,110	9,230	5,960	8,316	9,491	7,050	8,921
		4	7,811	5,411	4,215	5,619	6,925	4,911	7,139
Color	UPt-Co	1	6,050	5,614	810	263	5,821	5,184	3,006
		2	6,950	5,978	965	3,510	6,184	840	6,002
		3	11,450	10,050	1,120	9,132	10,928	2,316	10,584
		4	6,625	2,792	989	3,200	6,203	923	5,003
Turbiedad	NTU	1	2,504	2,126	601	236	2,310	2,403	629
		2	1,890	1,213	189	726	1,743	822	1,311
		3	3,210	2,200	382	1,610	3,120	1,041	1,800
		4	1,800	857	311	1,608	1,424	1,013	1,519
SST	mg L <sup>-1</sup>	1	1,048	821	215	92	856	848	211
		2	720	616	107	301	703	309	620
		3	925	801	124	529	901	326	616
		4	550	324	96	301	506	302	445

Nota. Las condiciones de operación fueron, A: pH de 6 y 5 min de agitación; B: pH de 7 y 5 min de agitación; C: pH de 8 y 5 min de agitación; D: pH de 6 y 1 min de agitación; E: pH de 7 y 1 min de agitación; F: pH de 8 y 1 min de agitación. En todas las pruebas se usó Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, una dosis de 40.4 mgAl<sup>3+</sup> L<sup>-1</sup>, una velocidad de agitación de 300 rpm y un tiempo de sedimentación de 30 min.

Resulta difícil hacer una comparación de los valores obtenidos debido a que las características del agua residual cruda no son las mismas. Sin embargo, es posible observar que, en el caso del L1, los cuatro parámetros evaluados se removieron mejor bajo las condiciones de la opción C. En el caso específico del color, para los lotes 2 y 4, la mejor opción fue la E, obteniéndose 840 y 923 UPt-Co respectivamente; mientras que, para el L3 fue la B, de donde resultó un valor de 1,120 UPt-Co. Por último, los mejores resultados, en cuanto a la remoción de DQO, turbiedad y SST de los lotes 2, 3 y 4 se consiguieron con la opción B.

Ahora bien, en la Figura 3.2 se aprecia cómo los porcentajes de remoción de SST varían en función de las condiciones de operación, entrando en un rango del 2.36 al 91.22 %. Como puede observarse, los mejores resultados se obtuvieron con las condiciones de la opción B (pH de 7 y 5 min de agitación rápida): 83.44 %, en promedio. Tanto el pH como el tiempo de agitación fueron parámetros que influyeron de manera importante en los resultados. Una posible explicación a esto es la siguiente: en primera instancia, al agregar la solución coagulante, el  $Al^{+3}$  reaccionó con las moléculas de  $OH^-$  presentes en el agua residual, generando compuestos de aluminio insolubles, los cuales propiciaron la desestabilización de las partículas coloidales y la formación de flóculos, que en lo sucesivo, sedimentaron; la reducción de los hidróxidos en el medio provocó que el pH disminuyera hasta 4 y, llegando a este valor, las emulsiones se rompieron, lo que causó que las grasas y aceites flotaran, formando capas sobre la superficie del agua. Cabe mencionar que, dichas capas se pudieron remover fácilmente de forma manual.



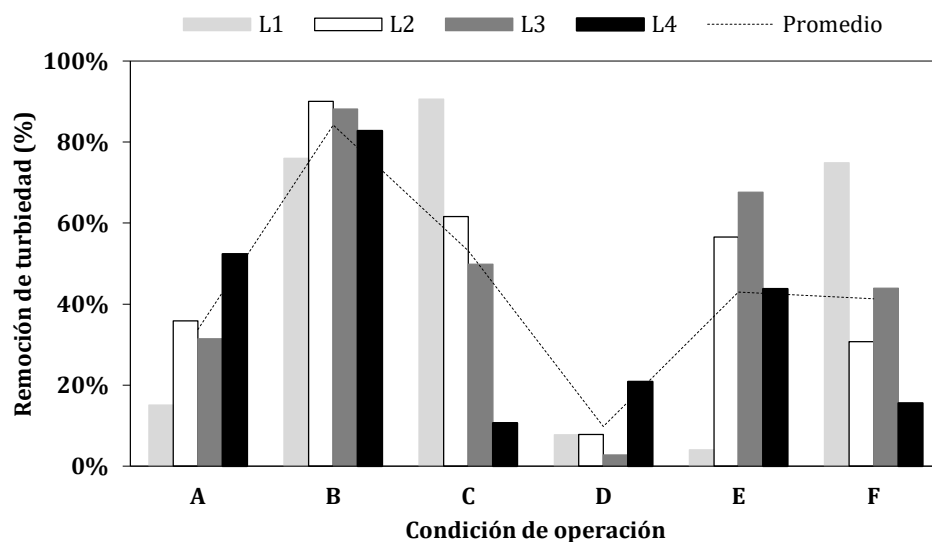
**Figura 3.2.** Eficiencias de remoción de SST obtenidas en el pretratamiento mediante coagulación-sedimentación.

De los tres valores de pH estudiados (6, 7 y 8), el mejor fue 7 y esto se debe a que a un pH 6 existe una menor cantidad de hidróxidos disueltos, por lo que hay menor



formación de complejos insolubles de aluminio que precipitan; por otro lado, con un pH de 8 sí hay formación de complejos de aluminio, no obstante, el pH no decae tanto como para favorecer a un buen rompimiento de la emulsión, y esto ocasiona que algunas emulsiones diminutas no lleguen hasta la superficie y enturbien el agua. Asimismo, cuanto mayor es el tiempo de agitación, mayor es el contacto entre las partículas del agua y los hidróxidos de aluminio formados, y esto conduce a mejores eficiencias.

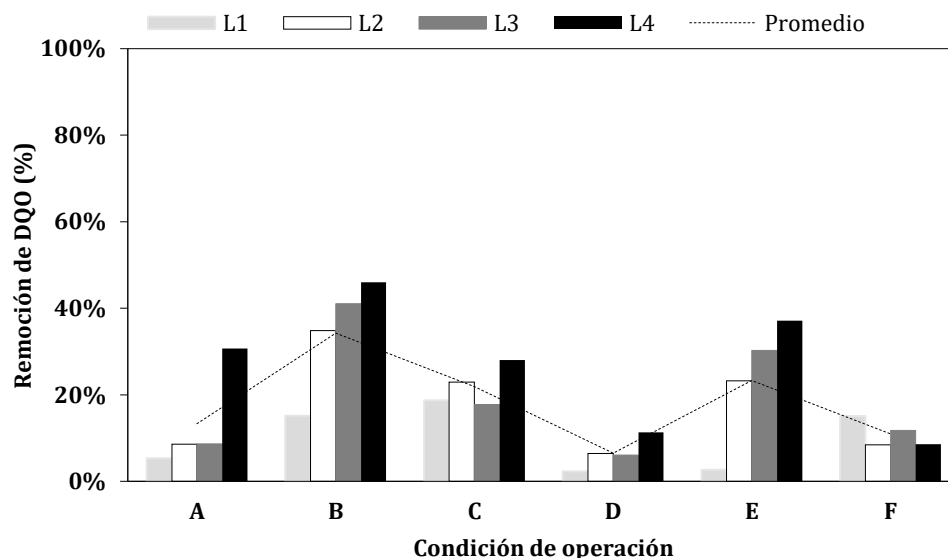
Mediante el proceso de coagulación-sedimentación fue posible además, disminuir en gran medida la turbiedad. En la Figura 3.3 se ilustran las eficiencias logradas en relación con las distintas opciones de tratamiento. Para este parámetro (turbiedad), los porcentajes de remoción oscilaron entre el 2.80 y el 90.58 %. Una vez más se observa una gran variación en los resultados. Es manifiesto que la opción B fue la mejor, obteniéndose un porcentaje promedio del 84.21 %. Por otro lado, con la opción D se obtuvieron los porcentajes más bajos, siendo 9.83 % el promedio. Del mismo modo, valores de pH neutros en combinación con mayores tiempos de agitación fueron los más convenientes.



**Figura 3.3.** Eficiencias de remoción de turbiedad obtenidas en el pretratamiento mediante coagulación-sedimentación.

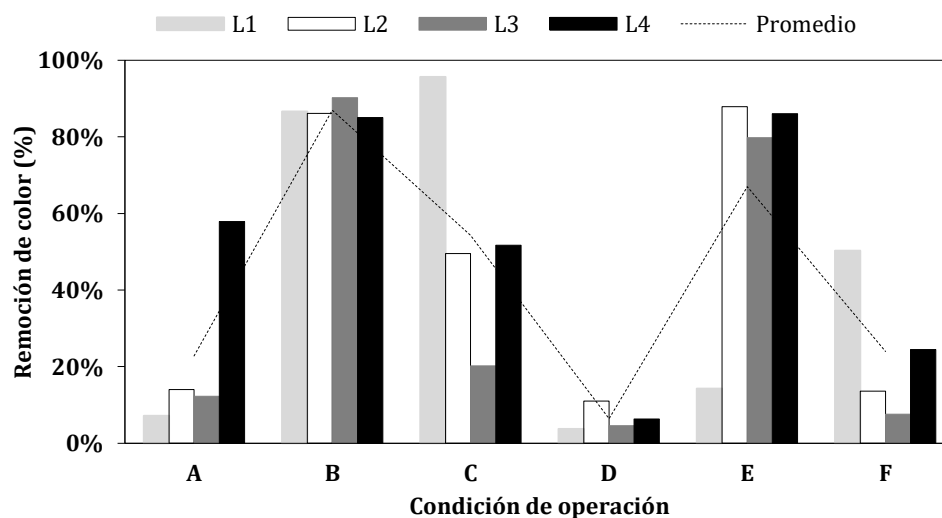
En la Figura 3.4 se muestran las eficiencias de remoción de DQO, las cuales variaron entre el 5.36 y 46.04 %, alcanzándose el mayor porcentaje con la opción B. En cambio, el menor porcentaje se obtuvo con la opción D. Asimismo, se distingue que, en todos los casos excepto en la opción F, los mejores resultados se lograron con el agua del L4. Por el contrario, las eficiencias más bajas fueron observadas en el L1, y ello se debe al alto contenido de materia orgánica soluble contenido en este lote (ver Tabla 3.1), la cual no pudo removerse por medio de la coagulación-sedimentación. Se calcularon, además, los porcentajes promedio y el más alto fue 34.27 %, correspondiente a la opción B. Tal y como Bogacki *et al.* (2017) acertadamente explican: la diferencia en la composición

química, así como el contenido de material orgánico en las aguas residuales, dan lugar a distintas susceptibilidades al tratamiento fisicoquímico.



**Figura 3.4.** Eficiencias de remoción de DQO obtenidas en el pretratamiento mediante coagulación-sedimentación.

El pretratamiento propuesto también permitió reducir sustancialmente los niveles de color. En la Figura 3.5, se muestran los porcentajes de remoción, los cuales se encuentran entre el 3.79 y el 95.65 %, alcanzándose este último con la opción C (pH de 8 y 5 min de agitación), para el L1. Este caso único se atribuye a las distintas características del L1 por ser una muestra atípica, como ya se había mencionado anteriormente. Los mayores rendimientos, se consiguieron con la opción B (87 % en promedio).



**Figura 3.5.** Eficiencias de remoción de color obtenidas en el pretratamiento mediante coagulación-sedimentación.

Se intuye que una considerable fracción del color del agua puede correlacionarse directamente con los sólidos suspendidos; por ende, cuando se aplicó la solución coagulante y estos sólidos sedimentaron, los niveles de color se redujeron; cabe agregar que, al igual que el resto de los parámetros de evaluación, resultó preferible usar tiempos más largos (5 min).

Tomando en cuenta las eficiencias de remoción de los cuatro parámetros evaluados (SST, turbiedad y DQO y color), las mejores condiciones de operación para el proceso de coagulación-sedimentación fueron:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , dosis de  $40.4 \text{ mgAl}^{3+} \text{ L}^{-1}$ , pH 7 y 5 min de agitación a 300 rpm (opción B). Asimismo, se observa que, para el L1 las mejores condiciones de operación fueron:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , dosis de  $40.4 \text{ mgAl}^{3+} \text{ L}^{-1}$ , pH 8 y 5 min de agitación a 300 rpm (opción C). Una posible razón por la cual en el L1 se obtuvieron mejores eficiencias con un pH alcalino, es que se trata de un agua atípica con diferentes tipos de contaminantes que podrían insolubilizarse cuando el pH del medio es más alto. Es preciso añadir que el volumen de lodo generado no fue un factor que contribuyera en la selección de las condiciones operacionales; sin embargo, una vez definidas, se realizó una medición del lodo, obteniéndose un volumen de  $150 \text{ mL L}^{-1}$  con concentraciones de  $22,075 \text{ mg L}^{-1}$  de SST y  $15,825 \text{ mg L}^{-1}$  de SSV, dando una relación  $\text{SSV/SST} = 0.72$ .

Cabe recordar que la coagulación-sedimentación se aplicó únicamente con fines de pretratamiento, así que no se estudió a fondo. Por lo tanto, cabe la posibilidad de obtener mayores remociones si se experimenta con otras variables, o bien, se amplía el rango de operación. No obstante, se logró disminuir en gran medida la cantidad de aquellos sólidos que pudieran afectar al proceso biológico o acelerar la colmatación de la membrana, lo cual fue uno de los principales propósitos. Por su parte, Naumczyk *et al.* (2017) estudiaron el método de coagulación para tratar las aguas residuales cosméticas. Bajo condiciones similares (coagulante:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; dosis:  $700 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 7; tiempo de agitación: 5 min; velocidad de agitación: 500 rpm; tiempo de sedimentación 30 min), estos autores obtuvieron una remoción de la DQO del 77.2 %. Se vuelve a hacer énfasis en que no hay un punto de comparación certero entre los resultados obtenidos en este trabajo y otros autores, ya que la composición de las muestras de agua residual, así como los compuestos utilizados en la fabricación de los productos cosméticos, no son iguales.

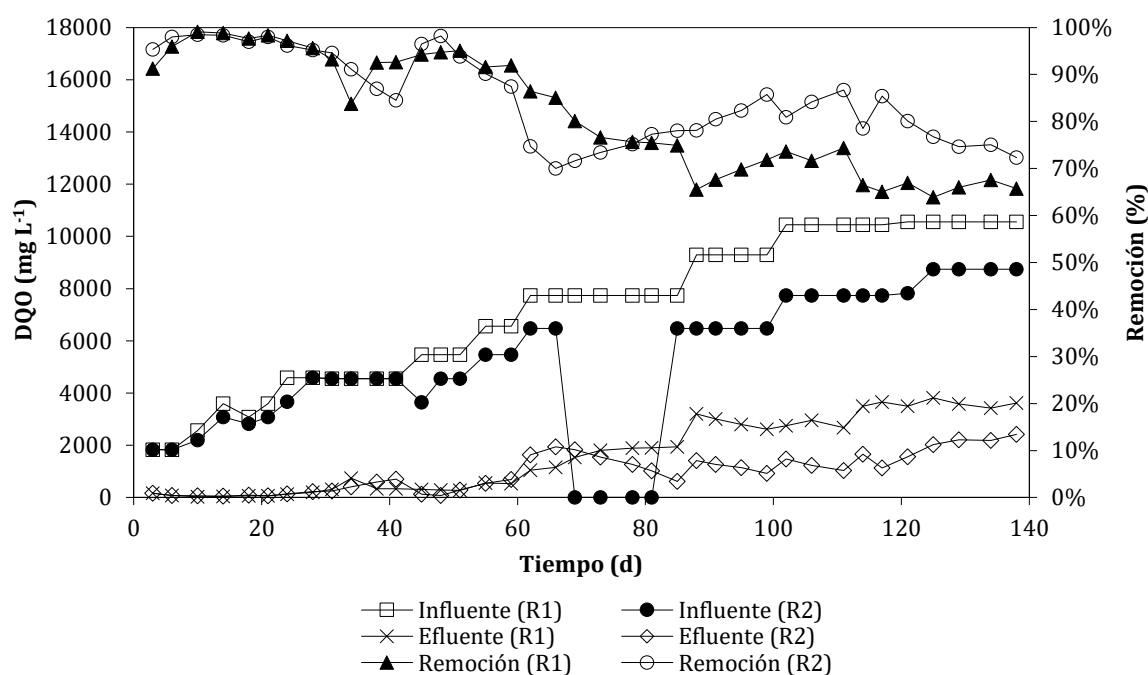
### 3.3 Aclimatación de la biomasa a los sustratos del efluente industrial

#### 3.3.1 Evaluación y control del proceso

El proceso biológico comenzó con una etapa de aclimatación de la biomasa al sustrato industrial. Para tal efecto, dos RBS (R1 y R2) fueron alimentados con el agua pretratada del L1, cuya DQO fue de  $18,300 \text{ mg L}^{-1}$ . En vista de que este valor resultó ser aún muy

elevado, se optó por hacer diluciones hasta llegar al valor típico del agua residual modelo, es decir,  $10,000 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta fase tuvo una duración de 138 d. Inicialmente se aplicó al sistema una carga orgánica baja, la cual fue incrementando en la medida que los microorganismos eran capaces de asimilarla. Los incrementos de la carga orgánica se realizaron en función de la eficiencia del sistema. Por consiguiente, la duración con cada carga fue muy variable. Ahora bien, tomando en cuenta el origen del agua residual modelo, existía la posibilidad de que se produjeran efectos inhibitorios por la presencia de componentes bactericidas. Por tal motivo, el porcentaje de incremento que se utilizó a lo largo de todo el proceso de aclimatación fue del 20 %; por esta razón, esta etapa fue prolongada. Sin embargo, esto debió favorecer al desarrollo de bacterias específicas capaces de degradar los compuestos difícilmente biodegradables.

La eficiencia de remoción de materia orgánica se determinó mediante el parámetro DQO. Para ello se hicieron mediciones en el influente ( $\text{DQO}_{\text{inf}}$ ) y efluente ( $\text{DQO}_{\text{ef}}$ ) de los reactores. En la Figura 3.6 se presentan los resultados obtenidos, así como los porcentajes de remoción logrados durante la etapa de aclimatación.



**Figura 3.6.** Valores de la DQO y porcentajes de remoción en R1 y R2.

Como se puede ver, la  $\text{DQO}_{\text{inf}}$  inicial fue de  $1,834 \text{ mg L}^{-1}$  (dilución al 10 %). Posteriormente, por medio de continuos ajustes en los porcentajes de dilución del agua residual, dicho valor fue aumentando hasta llegar a  $10,556$  y  $8,736 \text{ mg L}^{-1}$  en R1 y R2 respectivamente (diluciones del 58 y 48 %). Del mismo modo, los valores de la  $\text{DQO}_{\text{ef}}$ , fueron en aumento de acuerdo con la tendencia de la  $\text{DQO}_{\text{inf}}$ . Durante los primeros 28 d de proceso, se obtuvieron valores de la  $\text{DQO}_{\text{ef}}$  de entre 24 y  $220 \text{ mg L}^{-1}$ , obteniéndose

porcentajes de remoción superiores al 99 %. Pero ya consta, por la Figura 3.6 que, al incrementar la carga orgánica, los valores crecieron hasta llegar a 3,619 y 2,415 mg L<sup>-1</sup> (día 138).

En la Figura 3.7, se muestra la evolución de las cargas orgánicas con respecto al tiempo. El descenso tan abrupto que se aprecia en R2, a partir del día 67 hasta el día 85, se debe a que tales días se suspendió la alimentación en este reactor, con el fin de estimar la tasa de degradación de los compuestos poco biodegradables presentes en el agua residual. Dado que el volumen de los reactores no cambia, la COV únicamente está en función de la DQO y del caudal de entrada ( $Q_{inf}$ ); por ende, entre mayor sea el valor de estos parámetros, mayor será la COV.

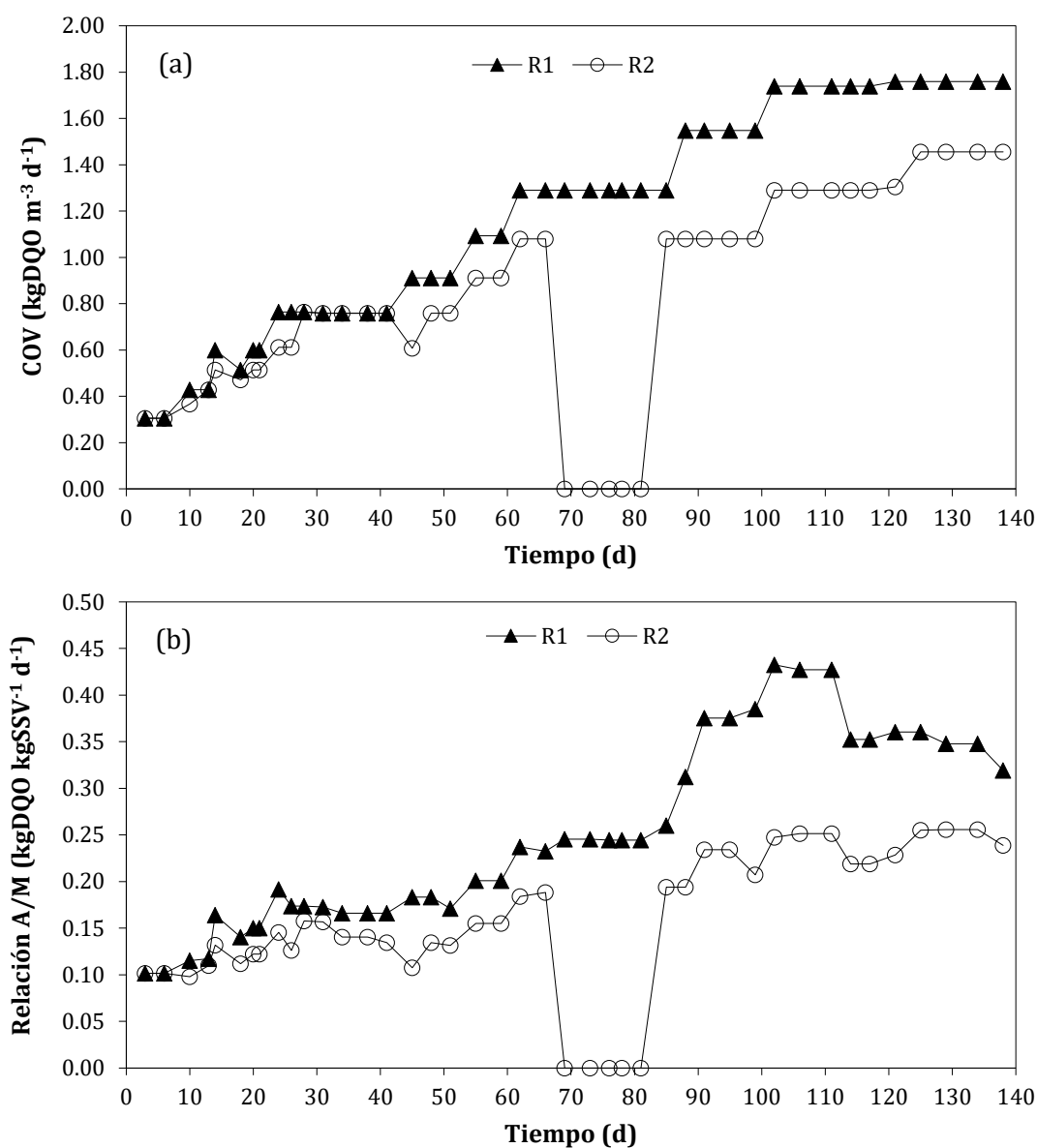


Figura 3.7. Incrementos sucesivos de la carga orgánica durante la etapa de aclimatación. (a) COV; (b) Relación A/M.

En ambos reactores se inició con una COV de  $0.3 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , posteriormente se alcanzaron valores de  $1.76$  y  $1.46 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  para R1 y R2, respectivamente. Por otro lado, la relación A/M, además de depender de  $Q_{\text{inf}}$ , también depende de la concentración de SSVLM, razón por la cual se observa una mayor variación. La relación A/M de partida fue de  $0.1 \text{ kgDQO kgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$  y concluyó en  $0.31$  y  $0.24 \text{ kgDQO kgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$  para R1 y R2 respectivamente. Cabe mencionar que los valores finales tanto de la COV como de la relación A/M, entran en los rangos de operación típicos en BRMS establecidos por Stephenson *et al.* (2000) y Yoon (2016).

Para la aclimatación se utilizaron dos reactores por dos razones: la primera es que, de este modo, existe reproducibilidad de los datos; la otra es, la posibilidad de aumentar la carga orgánica primero en un reactor y si el sistema responde bien, en lo sucesivo hacer lo mismo en el otro. A partir de lo dicho, los incrementos se realizaron en primer lugar en el R1 y después en el R2. Sin embargo, a partir del día 60, se vio un mayor rendimiento del R1, por lo que se decidió utilizar cargas más altas, y así, lograr una tasa de degradación mayor.

Es indiscutible que cuando las cargas orgánicas fueron menores, se obtuvieron mejores resultados. Hasta el día 55, las remociones se mantuvieron por encima del 90 %; esto es, con una COV de  $1.0 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  y una relación A/M de  $0.2 \text{ kgDQO kgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , ambos dentro del rango de operación típico especificado por Yoon (2016). Sin embargo, debido a las elevadas concentraciones de DQO en el agua residual modelo, para operar en estas condiciones sería necesario aplicar un caudal tan bajo, que el TRH sería de 17d. Un TRH tan grande, implicaría mayores costos de inversión y de operación, y grandes extensiones de terreno si se pretendiese la instalación del reactor a escala real. Bajo esta óptica, la aclimatación se llevó a cabo buscando obtener mayores remociones en el menor tiempo posible. Así pues, el menor TRH conseguido en la etapa de aclimatación, fue de 10 d; para esto, la carga utilizada fue de  $0.31 \text{ kgDQO kgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , lográndose una remoción de la DQO del 65.7 %. De forma similar, Tobajas *et al.* (2014) evaluaron la eficiencia de un sistema RBS en el tratamiento de aguas residuales cosméticas. Utilizando un TRH de 9.5 d y una carga de  $0.32 \text{ kgDQO kgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , los autores reportaron eficiencias de remoción de DQO no mayores al 60 %. Cabe recalcar, que el objetivo del presente estudio no es evaluar el funcionamiento de un RBS; no obstante, dado que para esta fase se empleó tal sistema, fue de utilidad comparar con otros estudios con el fin de tener un punto de referencia.

### 3.3.2 Desarrollo de la biomasa

Las concentraciones iniciales (inóculo) de SSTLM y SSVLM fueron  $5,753$  y  $3,013 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente. En los primeros días, ambos valores aumentaron progresivamente, lo cual fue un indicador de que los microorganismos se adaptaron rápidamente a los

sustratos del agua residual cosmética. Al comienzo de la etapa de aclimatación, no se realizaban purgas con el propósito de permitirle al sistema alcanzar una concentración de SSVLM de al menos 4,000 mg L<sup>-1</sup>. Para el día 26, los SSVLM superaron la meta propuesta, por lo que empezó a extraerse biomasa de ambos reactores.

A través de la estimación del crecimiento diario de los SSVLM, se calculó la cantidad de biomasa a purgar en cada reactor: 52 mL y 104 mL de licor mezclado en R1 y R2 respectivamente. Esta purga se mantuvo constante hasta el final de la aclimatación, dando como resultado un TRS de 115 d. En la Figura 3.8 se observa que aún después de las primeras purgas de biomasa, los sólidos continuaron creciendo, y, para el día 62, el sistema pareció haberse estabilizado, alcanzando una concentración de SSVLM cercana a 5,600 mg L<sup>-1</sup>. No obstante, después del día 83, en ambos reactores inició lo que podría interpretarse como una fase endógena; esto se puede atribuir a los largos TRS.

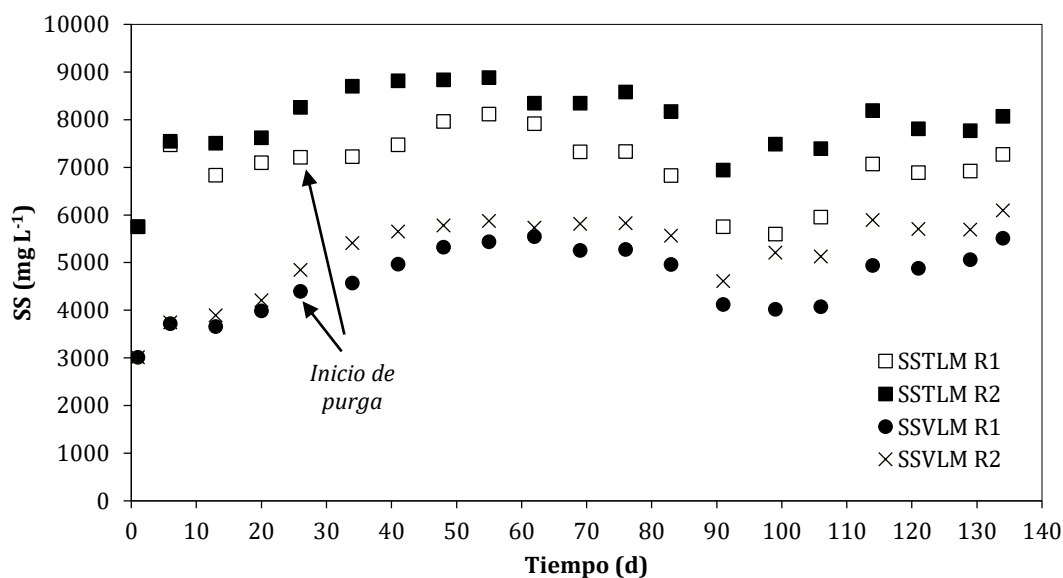


Figura 3.8. Concentraciones de sólidos suspendidos durante la etapa de aclimatación.

En el trabajo realizado por Friha *et al.* (2014), se reportó un comportamiento similar: después de dos meses de operación, incluso sin realizar purgas, la concentración máxima de SSLM no superó los 6,170 mg L<sup>-1</sup>; los autores creen que la mejor explicación es que las aguas residuales cosméticas contienen una amplia variedad de sustancias bactericidas que inhiben el crecimiento de los microorganismos. A pesar de esto, después del día 106, los SSTLM y SSVLM volvieron a aumentar; esto se atribuye a que, para aquel entonces, la carga orgánica de alimentación se mantuvo constante, lo que pudo haber ayudado al proceso de aclimatación de la biomasa. En general, se observó un mayor crecimiento de la biomasa en el R2.

### 3.4 Biodegradación aerobia en un BRMS

#### 3.4.1 Remoción de materia orgánica y color

Con el fin de evaluar el desempeño del BRMS en el tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética, se determinaron las eficiencias de remoción de materia orgánica (DQO) y color. El procedimiento experimental constó de una primera etapa de estabilización del proceso, seguida de tres etapas de evaluación del sistema bajo diferentes condiciones de operación. Respecto a la degradación de materia orgánica, en la Figura 3.9 se presentan los valores de la DQO en el influente y efluente (permeado), así como los porcentajes de remoción alcanzados durante la operación del BRMS. Como se puede apreciar, en los 152 d de operación, la  $DQO_{inf}$  varió desde  $4,419 \text{ mg L}^{-1}$  hasta  $6,180 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta variación se atribuye principalmente al uso de distintos lotes de agua residual.

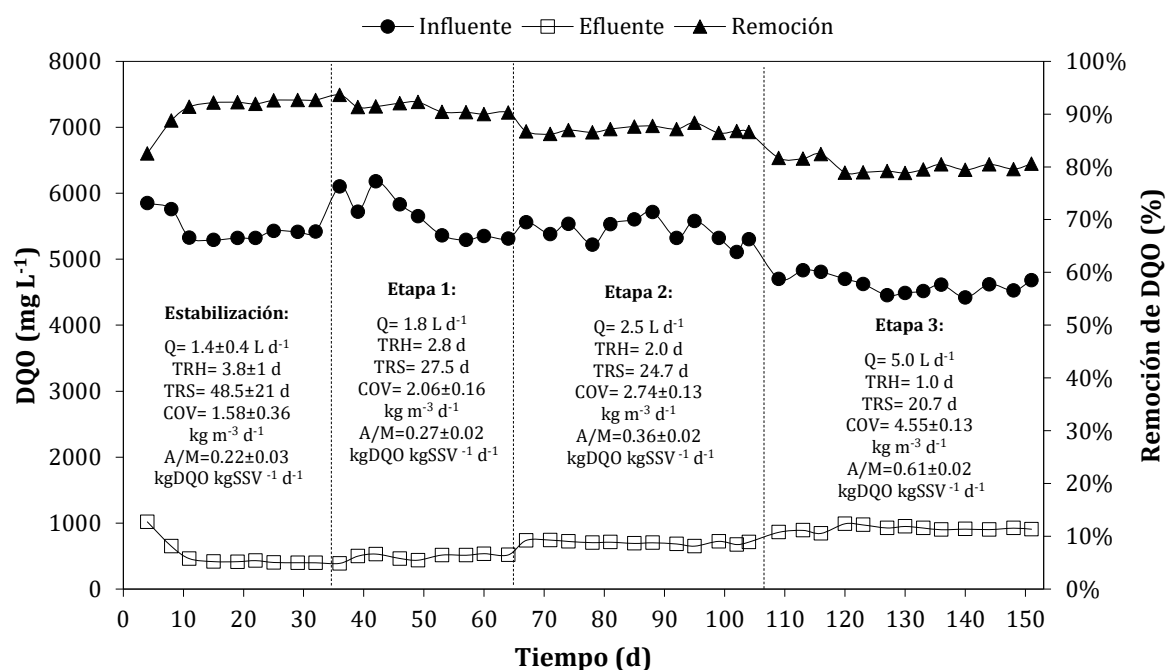


Figura 3.9. Valores de la DQO en el influente y efluente del BRMS y porcentajes de remoción.

Durante la fase de estabilización, el BRMS fue operado con una COV de  $1.58 \pm 0.36 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , una relación A/M de  $0.22 \pm 0.03 \text{ kgDQO kgSSVLM}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , un TRH de  $3.8 \pm 1 \text{ d}$  y un TRS de  $48.5 \pm 21 \text{ d}$ , obteniéndose remociones de la DQO hasta del 92.7 %. Cabe agregar que, bajo dichas condiciones, el sistema tardó 15 d en estabilizarse (ver Figura 3.9). Por otro lado, con el propósito de reducir el TRH, en las subsecuentes etapas se utilizaron caudales y cargas orgánicas cada vez más grandes, lo que provocó que la eficiencia de remoción bajara y, por ende, que los valores de la  $DQO_{efl}$  aumentaran (ver Tabla 3.3). Entonces, resulta evidente que el desempeño del BRMS fue menor al tratar



mayores cargas orgánicas; esto pudo deberse a la acumulación de sustancias difíciles de biodegradar dentro del biorreactor.

**Tabla 3.3.** Promedios de los valores de DQO y de sus porcentajes de remoción en el BRMS.

Etapa experimental	Relación A/M (kg DQO kg SSVLM <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	COV (kg DQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	Influyente (mg L <sup>-1</sup> )	Efluente (mg L <sup>-1</sup> )	Remoción (%)
Estabilización	0.22±0.03	1.58±0.36	5,570±280	709±312	87.85±4.85
1	0.27±0.02	2.06±0.16	5,735±445	463±74	91.80±1.80
2	0.36±0.02	2.74±0.13	5,413±303	697±46	87.25±1.05
3	0.61±0.02	4.55±0.13	4,625±206	919±74	80.62±1.80

Por su parte, Friha *et al.* (2014) evaluaron el rendimiento de un BRMS con membranas de ultrafiltración para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria cosmética. Estos autores alcanzaron una eficiencia de remoción de la DQO del 83.73 %, la cual se obtuvo con una COV de 1.52 g DQO L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> y un TRH de 27 h.

Cierto es, que en el presente estudio se obtuvieron mayores porcentajes de remoción de la DQO, en comparación con el estudio realizado por Friha *et al.* (2014); sin embargo, deben tomarse en cuenta las condiciones de operación. Dicho esto, en la etapa 1 (días 35-64) se obtuvo una eficiencia del 91.8±1.8 %; no obstante, para esta fase la COV fue de 2.06±0.16 kgDQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> y el TRH de 2.8 d (67.2 h). En la etapa 2 (días 65-107), se logró una eficiencia del 87.25±1.05 % con una COV de 2.74±0.13 kgDQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> y un TRH de 2 d (48 h). Finalmente, en la etapa 3 (días 108-152) la eficiencia de remoción fue 80.62±1.80 %, siendo la COV 4.52±0.10 kgDQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> y el TRH 1 d (24 h). Por consiguiente, dista mucho de ser sencillo el comparar los resultados obtenidos con otros autores, cuando los parámetros de operación y la composición del agua residual son diferentes. A pesar de ello, resulta útil para confirmar que, tanto el TRH como la COV son factores que influyen fuertemente en el desempeño de los BRMS para tratar efluentes de la industria cosmética. Como se ha demostrado, en el presente estudio se logró operar al BRMS utilizando cargas orgánicas más altas con respecto a la información disponible en la literatura; sin embargo, los TRH conseguidos también fueron superiores, lo que es una clara desventaja. La razón de esto último estriba en las altas concentraciones de DQO en el agua residual modelo.

Ahora bien, en la Figura 3.10, se observan los valores del color en el influente y efluente, con sus correspondientes porcentajes de remoción. Respecto a los valores del influente, se observa una variabilidad considerable a lo largo de todo el proceso experimental, obteniéndose concentraciones en un rango de entre 603 y 1,423 UPt-Co. La explicación más sensata a tal variación es que la eficiencia del pretratamiento por coagulación-sedimentación, aplicado a los distintos lotes de agua residual previo a la entrada del sistema biológico, no fue constante; causando así, valores dispersos del color en el

influyente. Por otra parte, el máximo nivel de color en el efluente fue de 174 UPt-Co; mientras que el mínimo fue de 42 UPt-Co.

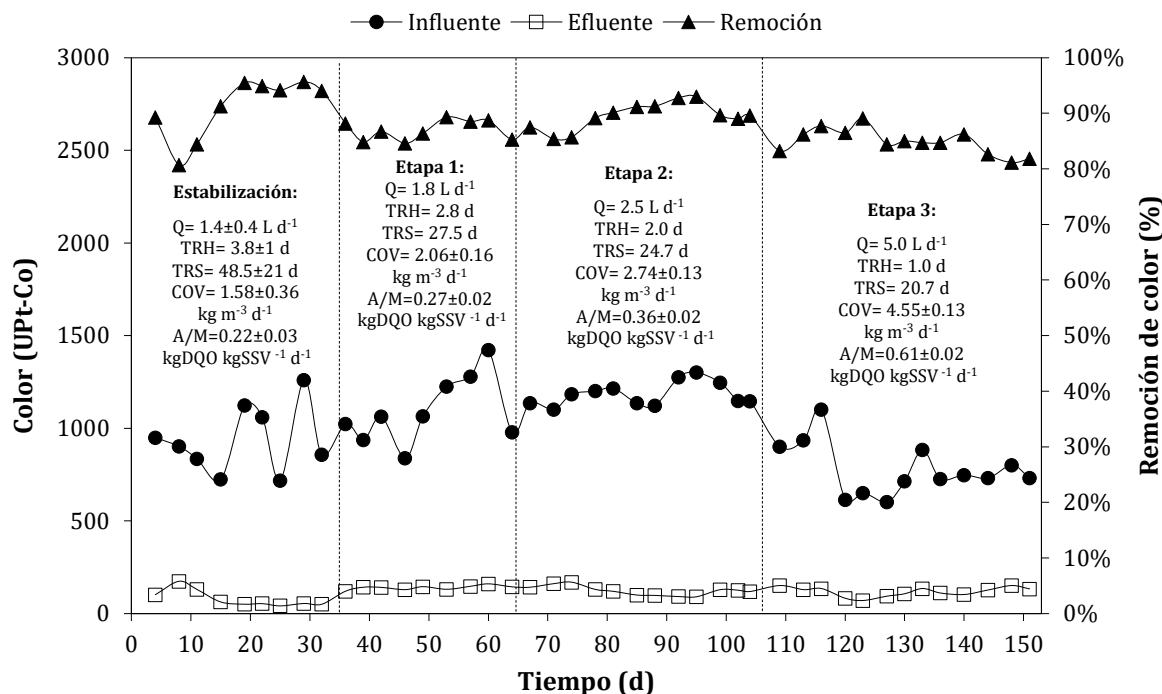


Figura 3.10. Valores del color en el influente y efluente del BRMS y porcentajes de remoción.

Asimismo, se obtuvieron porcentajes de remoción de entre el 80.7 y el 95.6 %. Cabe destacar que, aparentemente ni el TRH ni la carga orgánica influyeron significativamente en la eficiencia de remoción de este parámetro, por lo que se infiere que el proceso de filtración por membrana fue el que intervino en mayor medida para tal efecto. A manera de resumen, en la siguiente tabla se presenta el desempeño del BRMS en cuanto a la eliminación del color.

Tabla 3.4. Promedios de los valores del color y sus porcentajes de remoción en el BRMS.

Etapa experimental	Relación A/M (kg DQO kg SSVLM <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	COV (kg DQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	Influente (UPt-Co)	Efluente (UPt-Co)	Remoción (%)
Estabilización	0.22±0.03	1.58±0.36	909±352	108±66	88.17±7.46
1	0.27±0.02	2.06±0.16	1,131±293	141±20	86.96±2.35
2	0.36±0.02	2.74±0.13	1,202±100	130±39	89.20±3.81
3	0.61±0.02	4.52±0.10	852±249	119±48	85.12±3.97

En un estudio similar, Banerjee *et al.* (2016) evaluaron el rendimiento de un BRM en sus dos distintas configuraciones (BRMS y BRMFL) para tratar aguas residuales cosméticas. Usando membranas de UF capilar, los autores reportaron haber alcanzado hasta un 99.22 % de remoción del color. Es claro que esta eficiencia es superior a las obtenidas en el presente trabajo. No obstante, el grado en que se remueven los

colorantes (hablando del sistema BRMS) está en función de su concentración inicial. Por deducción, entre mayor sea esta concentración, la eficiencia también lo será. En este caso, los niveles de color en el influente fueron relativamente bajos, por lo que no es de extrañarse que las remociones apenas se acercaran al 90 %.

Como se ha visto en este apartado, la carga orgánica expresada como COV y relación A/M es un factor determinante en la eficiencia del sistema BRMS, especialmente en la remoción de DQO. Moeller *et al.* (2011) aseguran que cuando la COV es alta, es probable que los microorganismos no sean capaces de metabolizar todo el material orgánico, propiciando la acumulación de éste dentro del tanque, disminuyendo así, la eficiencia del tratamiento (lo cual ocurrió en este estudio). Del mismo modo, sugieren que es necesario mantener una relación A/M dentro del rango típico de operación, con el fin de evitar condiciones de respiración endógena.

Se calcularon los valores de la COV y de la relación A/M para todas las fases experimentales. En la Figura 3.11 se muestra el perfil de variación de estos dos parámetros operacionales que fueron clave en el seguimiento del proceso biológico.

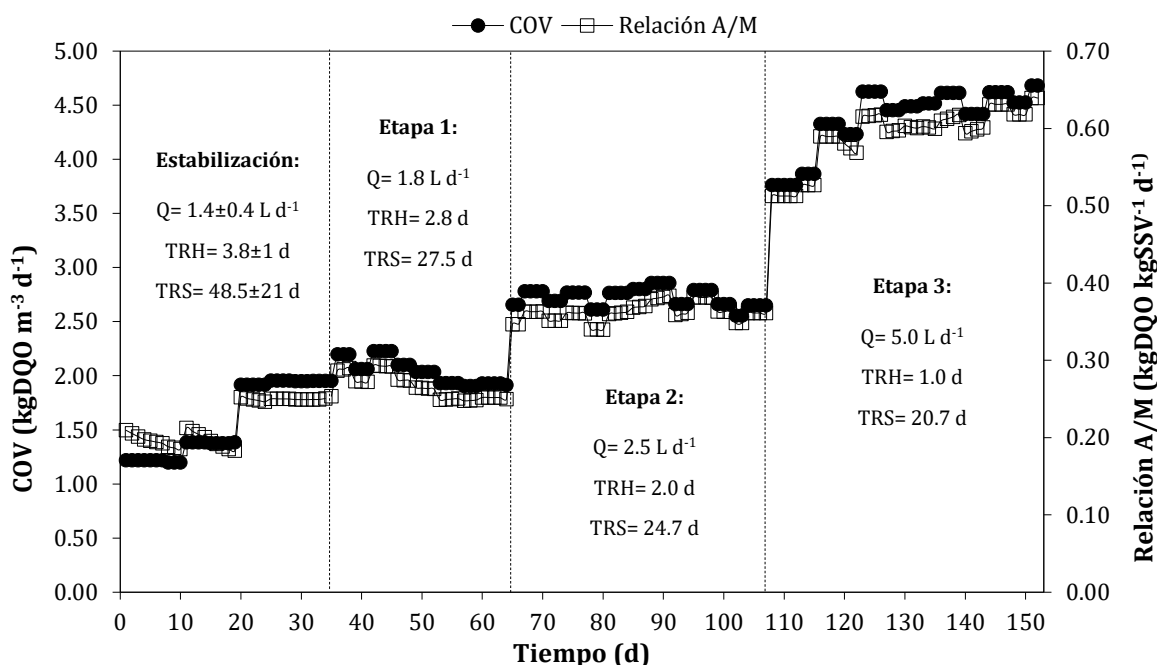


Figura 3.11. Evolución de la carga orgánica durante la operación del BRMS.

Como se puede observar, la etapa de estabilización inició con una COV de 1.22 kgDQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> y una relación A/M de 0.21 kgDQO kgSSVLM<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. Sin embargo, era deseable disminuir el TRH hasta un valor más aceptable. Para ello, se fue incrementando el caudal e indirectamente la carga orgánica. De esta manera, se finalizó la etapa de estabilización con una COV de 1.95 kgDQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> y una relación A/M de 0.25 kgDQO kgSSVLM<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. En las siguientes etapas, ambos parámetros fueron cada vez mayores.

Los valores promedio se pueden consultar en las Tablas 3.3 y 3.4. En el caso de la COV, las pequeñas variaciones observadas en cada etapa se deben únicamente a la disimilitud de los valores de la  $DQO_{inf}$ ; en cambio, la relación A/M además depende de la cantidad de biomasa cuantificada como SSV. A partir de lo dicho, en los primeros 20 d de proceso, se distinguen claramente varios descensos del valor de la relación A/M; lo cual ocurrió porque durante esos días, hubo un crecimiento exponencial de los microorganismos, tal y como podrá verse en el siguiente apartado.

### 3.4.2 Seguimiento de la biomasa

Se determinaron las concentraciones de SSTLM y SSVLM en el BRMS; esto con el objetivo de dar seguimiento al desarrollo de la biomasa. Las mediciones se llevaron a cabo semanalmente y se estimaron valores intermedios de acuerdo con la tendencia observada. En la Figura 3.12 se presentan los resultados obtenidos. El sistema comenzó a operarse con 7,473 y 5,813  $mg L^{-1}$  de SSTLM y SSVLM, respectivamente. Tal y como se observa, en los primeros 20 d de operación las concentraciones de sólidos aumentaron de forma exponencial para después permanecer constantes. Para cuando finalizó la etapa de estabilización (día 34), los SSTLM eran de 9,931  $mg L^{-1}$ ; mientras que los SSVLM alcanzaron una concentración de 7,746  $mg L^{-1}$ . Al observar y analizar este comportamiento, se optó por extraer cantidades más grandes de biomasa, con lo que fue posible reducir el TRS. En las posteriores etapas, los niveles de sólidos continuaron creciendo, por lo que se resolvió incrementar aún más la purga de biomasa, con la intención de mantener los valores constantes; como resultado, el TRS continuó descendiendo. En la Tabla 3.5 se dan a conocer los promedios de los SSTLM y SSVLM para cada etapa de operación.

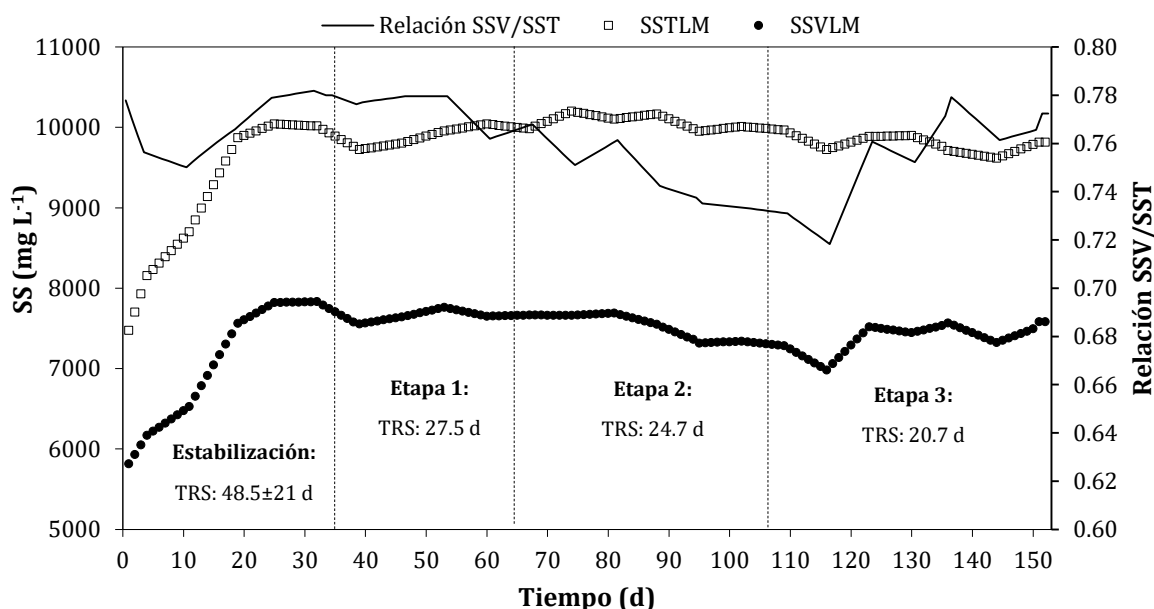


Figura 3.12. Concentración de sólidos suspendidos durante la operación del BRMS.

Asimismo, se calculó la relación SSV/SST. Se obtuvieron valores que oscilan entre 0.72 y 0.78; esto indica un alto contenido de material orgánico, conformado principalmente por células microbianas y compuestos orgánicos del agua residual que se acumulan dentro del biorreactor.

**Tabla 3.5.** Promedios de los SSTLM y SSVLM en el BRMS.

<b>Etapa experimental</b>	<b>SSTLM (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>SSVLM (mg L<sup>-1</sup>)</b>
<b>Estabilización</b>	8,757±1,284	6,822±1,009
<b>1</b>	9,881±160	7,657±103
<b>2</b>	10,075±125	7,503±188
<b>3</b>	9,860±245	7,451±130

De acuerdo Stephenson *et al.* (2000), Melin *et al.* (2006) y Yoon (2016), el rango típico de SSTLM en los BRM se encuentra entre 5,000 y 20,000 mg L<sup>-1</sup>; mientras que para SSVLM es de 4,000 a 16,000 mg L<sup>-1</sup>. Así pues, es evidente que las concentraciones de sólidos suspendidos obtenidas en el presente estudio están dentro del rango especificado. En vista de los valores señalados, hubiera sido posible mantener concentraciones más elevadas y con ello, favorecer al proceso de biodegradación; no obstante, no se realizó de esta manera, con la intención prevenir la colmatación de la membrana.

### 3.4.3 Consumo de nutrientes

El contenido de N y P en el agua residual modelo fue bajo; por tal motivo, no fue un objetivo determinar la remoción de estos. No obstante, con el fin de monitorear su consumo, se midieron los siguientes parámetros: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. En la Figura 3.13 se observan las concentraciones del NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en el influente y efluente del BRMS. Con base en el contenido de materia orgánica biodegradable (DBO) y tomando en cuenta la relación DBO:N:P recomendada por Metcalf y Eddy (2014) para los sistemas biológicos aerobios, la cual es 100:5:1, se calculó la concentración de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> requerida en el influente, únicamente con el diseño de propiciar el crecimiento microbiano; por lo tanto, debía añadirse una cantidad justa para evitar su presencia en el permeado. De acuerdo con la relación antes mencionada, dicha concentración debía ser aproximadamente 223 mg L<sup>-1</sup>; sin embargo, se notó que, con este valor, las concentraciones en el efluente aumentaron de forma sustancial, por lo que se decidió emplear una cantidad menor. Así pues, se probaron diferentes concentraciones de este compuesto en el influente (50 - 112 mg L<sup>-1</sup>), las cuales estuvieron en función de los valores obtenidos en el permeado. De igual modo se aprecia que durante los primeros 21 días de operación no se añadió NH<sub>4</sub><sup>+</sup> al sistema y, a pesar de ello, se tienen considerables concentraciones en el efluente, que van desde los 11.5 mg L<sup>-1</sup> a los 51.7 mg L<sup>-1</sup>. Esto es porque durante la aclimatación de la biomasa se agregó NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, que

nunca fue consumido y persistió en el licor mezclado que posteriormente se utilizó como inóculo del BRMS.

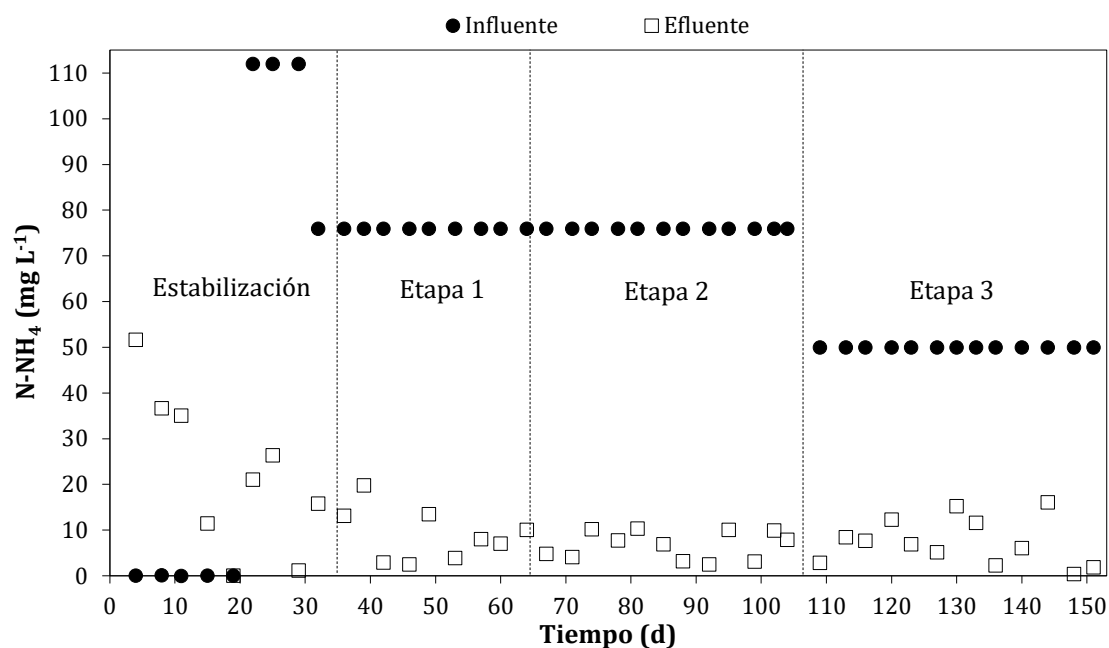


Figura 3.13. Concentración del nitrógeno amoniacal en el influente y efluente del BRMS.

Se midieron las concentraciones de  $NO_2^-$  y  $NO_3^-$  en el efluente del BRMS con el propósito de observar el proceso de nitrificación. Tal y como se puede apreciar en la Figura 3.14, los  $NO_2^-$  oscilan entre 0.001 y 0.008 mg  $L^{-1}$ ; mientras que, los  $NO_3^-$  varían entre 1.1 y 3.1 mg  $L^{-1}$ . Estos valores indican que el proceso de nitrificación se llevó a cabo de forma incompleta, ya que, como se podrá recordar, el influente contenía una mayor cantidad de N (50-112 mg  $L^{-1}$  de  $NH_4^+$ ). A partir de lo anterior, podría inferirse que la mayor parte de este nutriente fue utilizado por las bacterias heterótrofas para la síntesis de nuevas células. La posible causa de que la nitrificación no ocurriera completamente, es que las bacterias involucradas para este fin son más sensibles a los compuestos químicos presentes en las aguas residuales, especialmente si se trata de compuestos usados en la elaboración de productos cosméticos, algunos de los cuales son difíciles de biodegradar y, por ende, tienden a acumularse dentro del BRMS, inhibiendo así, su crecimiento e incluso causando su muerte. De acuerdo con Snyder y Wyant (2017), las bacterias implicadas en la nitrificación son autótrofas (a diferencia de las bacterias que degradan el material orgánico, que son heterótrofas), específicamente *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*.

Otro aspecto que vale la pena notar, es que las concentraciones tanto de  $NO_2^-$  como de  $NO_3^-$  fueron aumentando etapa tras etapa. Esto se atribuye a que se aplicaron cargas orgánicas cada vez más grandes al sistema y esto provocó una inhibición del

metabolismo microbiano y, por lo tanto, hubo una menor síntesis de bacterias heterótrofas.

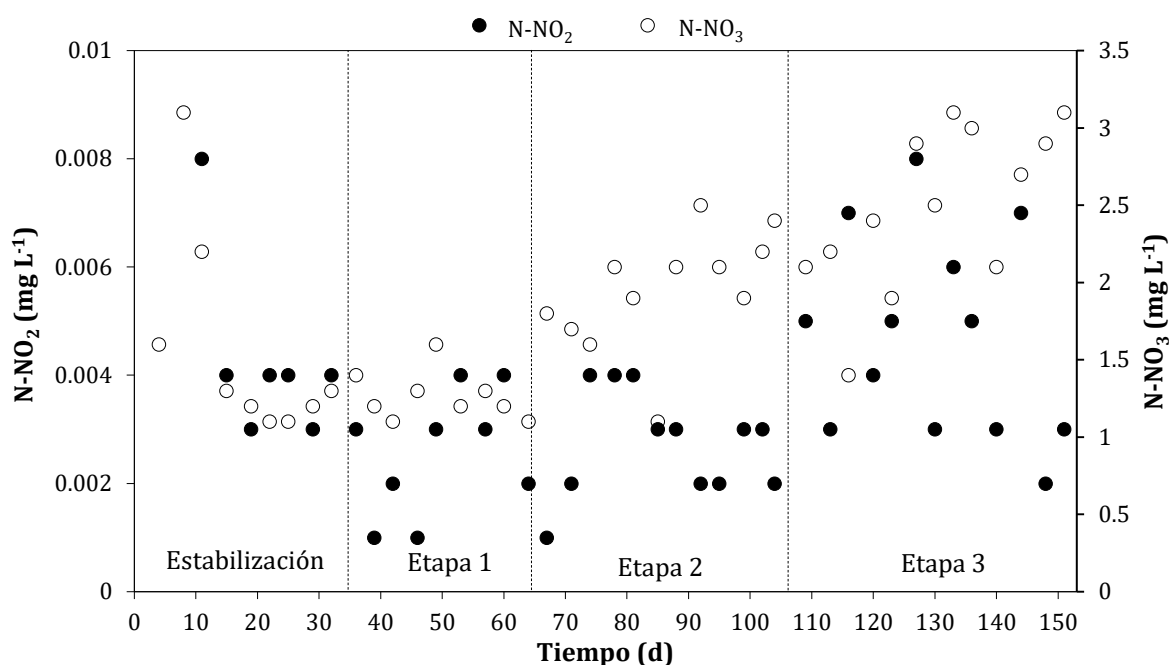


Figura 3.14. Concentraciones de nitritos y nitratos en el efluente del BRMS.

Por último, la concentración del  $P-PO_4^{3-}$  se midió en el influente y efluente del BRMS (ver Figura 3.15). Al igual que el  $NH_4^+$ , este componente se añadió externamente como fosfato de amonio  $[(NH_4)H_2PO_4]$  con la finalidad de cumplir con la relación DBO:N:P de 100:5:1. Conforme avanzó el proceso de operación, la concentración de  $PO_4^{3-}$  de entrada se fue ajustando de acuerdo con las concentraciones obtenidas en el permeado, y como consecuencia, se observan valores que oscilan entre 8.2 y 25 mg L<sup>-1</sup>. Por otro lado, a partir de la etapa 1, en el efluente se obtuvieron concentraciones de  $P-PO_4^{3-}$  por debajo de los 2.3 mg L<sup>-1</sup>, lo que indica que este compuesto se consumió satisfactoriamente.

Es preciso señalar que la relación DBO:N:P estuvo variando constantemente. Durante la etapa de estabilización se calcularon las concentraciones para ajustarla a 100:5:1. No obstante, se observó que, al usar dicha relación, los nutrientes no se consumían por completo y, además, la membrana de ultrafiltración no es capaz de retenerlos, por lo que continuaban estando presentes en el efluente o permeado. Así pues, se optó por añadirlos en menor proporción, de tal modo que, al llegar a la tercera etapa la relación calculada fue de 100:2.17:0.43.

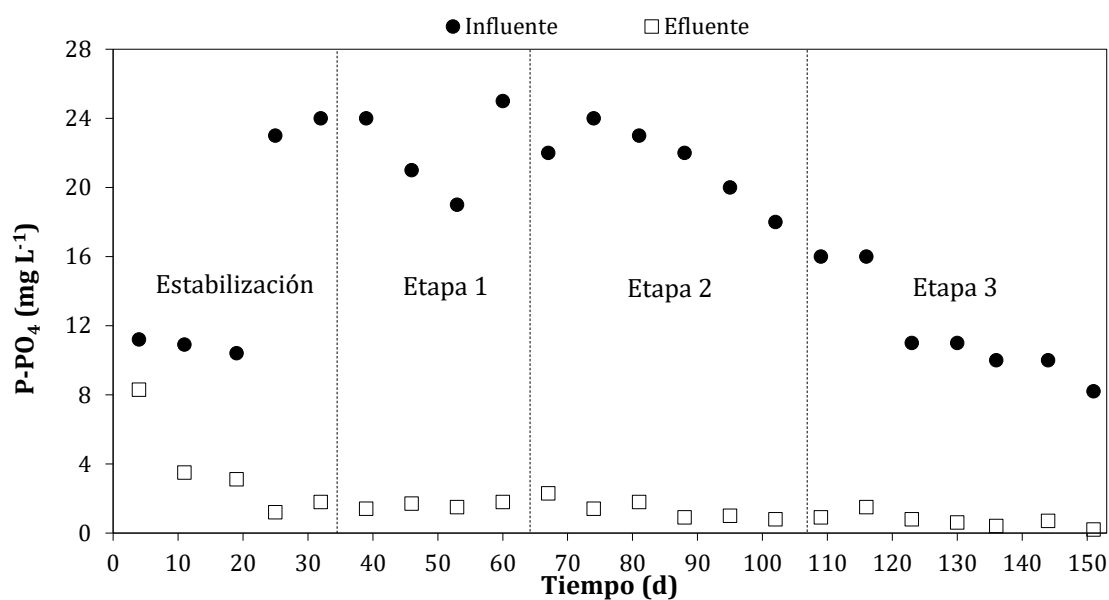


Figura 3.15. Concentración de fosfatos en el influente y efluente del BRMS.

### 3.4.4 Otros parámetros

Durante la operación del BRMS se midieron diariamente los parámetros de control: pH, temperatura, conductividad y OD. Las mediciones se llevaron a cabo en el influente, efluente y dentro del biorreactor (licor mezclado).

Respecto al pH, los valores obtenidos oscilaron entre 6.96 y 7.54 en los tres puntos monitoreados, tal y como se puede ver a continuación en la Figura 3.16.

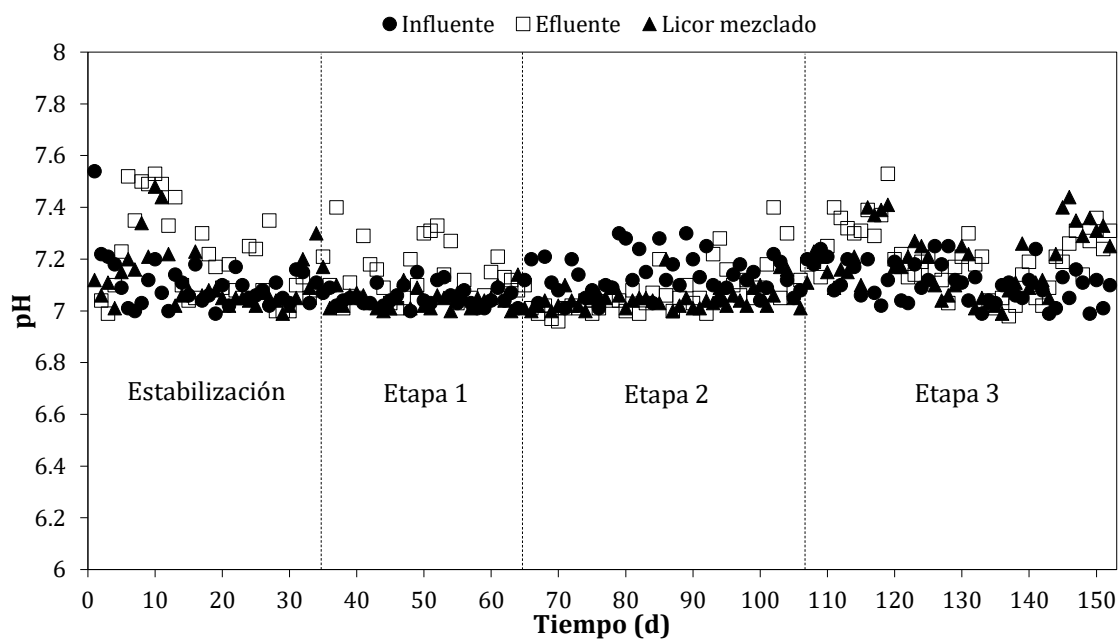
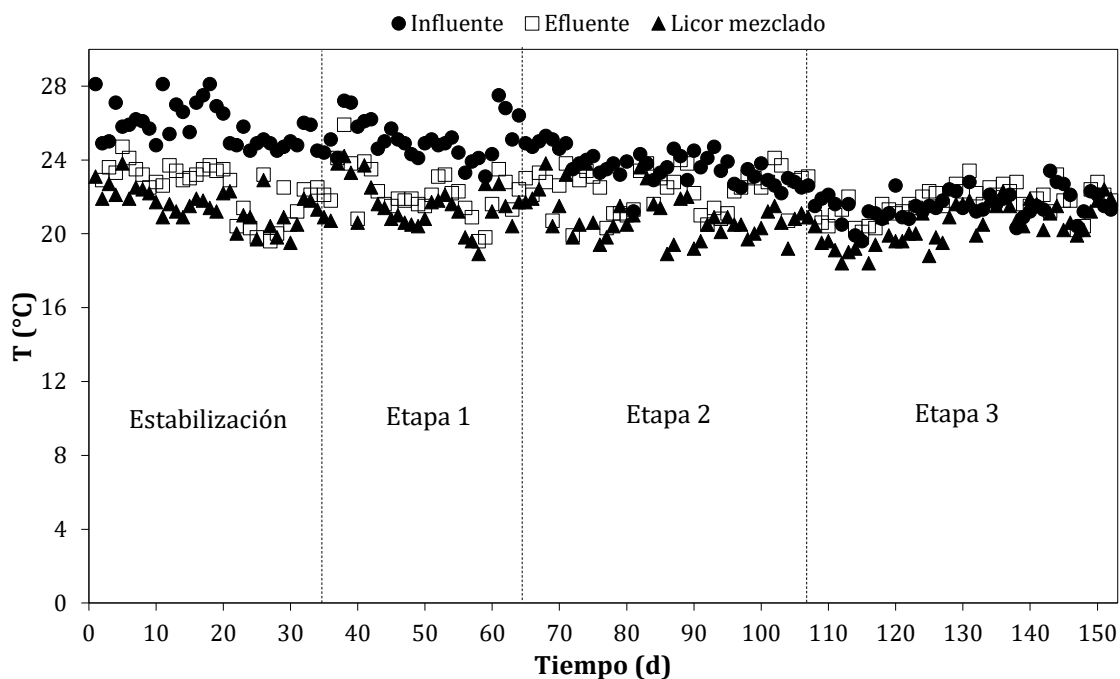


Figura 3.16. Valores del pH en los puntos monitoreados.



En el licor mezclado, los valores del pH variaron entre 6.99 y 7.48, por lo que se encuentran dentro del intervalo óptimo para el crecimiento bacteriano especificado por Metcalf y Eddy (2014), el cual es de 6.5 a 7.5. Es importante añadir que después de aplicar el coagulante al agua residual en la etapa de pretratamiento, el pH de ésta decreció considerablemente, de modo que fue necesario neutralizar el influente con el objeto de evitar la acidificación del licor mezclado; para tal efecto, se utilizó una solución de NaOH 1 M.

Desde otro ángulo, los datos de la temperatura estuvieron únicamente en función de las condiciones ambientales. En la Figura 3.17 se presentan los valores obtenidos; estos se encuentran entre 18.4 °C y 28.1 °C. Se observa que las temperaturas más bajas corresponden al interior del BRMS; una posible explicación a esto, es que el aire que se estuvo suministrando al biorreactor durante su operación causó un ligero enfriamiento del licor mezclado. En este sentido, la temperatura promedio en el licor de mezcla fue de 21 °C, lo que indica que se operó en un ambiente mesofílico de acuerdo con la clasificación presentada por Metcalf y Eddy (2014).



**Figura 3.17.** Valores de la temperatura en los puntos monitoreados.

En la Figura 3.18 se muestran los valores de la conductividad eléctrica durante la operación del BRMS. Nótese que, en la etapa de estabilización, hubo un incremento inusual en los tres puntos monitoreados. Tanto la aplicación del coagulante en el pretratamiento como el posterior uso de soluciones neutralizantes causaron aumentos considerables de la conductividad en el influente; sin embargo, la principal razón del

aumento observado en los primeros días de operación, estriba en que al influente se le agregaron dos reactivos más: sulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y fosfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>); ambos como fuente de nutrientes. Inicialmente se probaron varias concentraciones de estos componentes hasta encontrar la adecuada, lo que provocó alteraciones en los valores de la conductividad. Ahora bien, debido a que la membrana de ultrafiltración es incapaz de retener iones divalentes ni monovalentes (Yoon, 2016), la conductividad en el licor mezclado y en el efluente o permeado, está directamente relacionada con la conductividad del influente, y, por ende, el comportamiento es muy similar. Una vez estabilizado el proceso biológico, se aprecia una dispersión considerable de los valores de la conductividad, lo cual se atribuye al uso de distintos lotes de agua residual. De forma general, los valores de la conductividad estuvieron entre 777 y 2880  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .

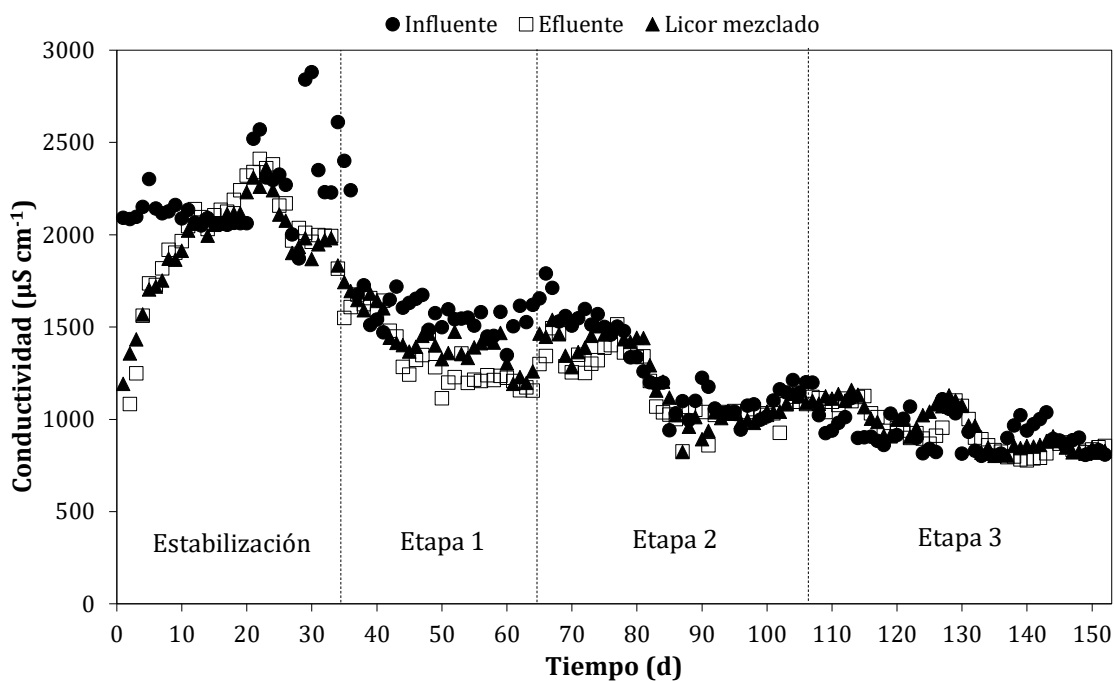


Figura 3.18. Valores de la conductividad en los puntos monitoreados.

De acuerdo con Metcalf y Eddy (2014), la concentración de OD recomendada en sistemas biológicos aerobios utilizados en el tratamiento de aguas es de 2 mg L<sup>-1</sup>. Para garantizar dicha concentración, durante la operación del BRMS se midió el OD en el licor mezclado. Como se puede ver en la Figura 3.19, los valores oscilaron entre 3.94 y 5.43 mg L<sup>-1</sup>. Es evidente que el OD siempre se mantuvo por encima de lo recomendado. Las elevadas concentraciones de oxígeno en el biorreactor reportadas en el presente estudio son el resultado de utilizar mayores flujos de aire, con el fin de evitar zonas muertas en el tanque.

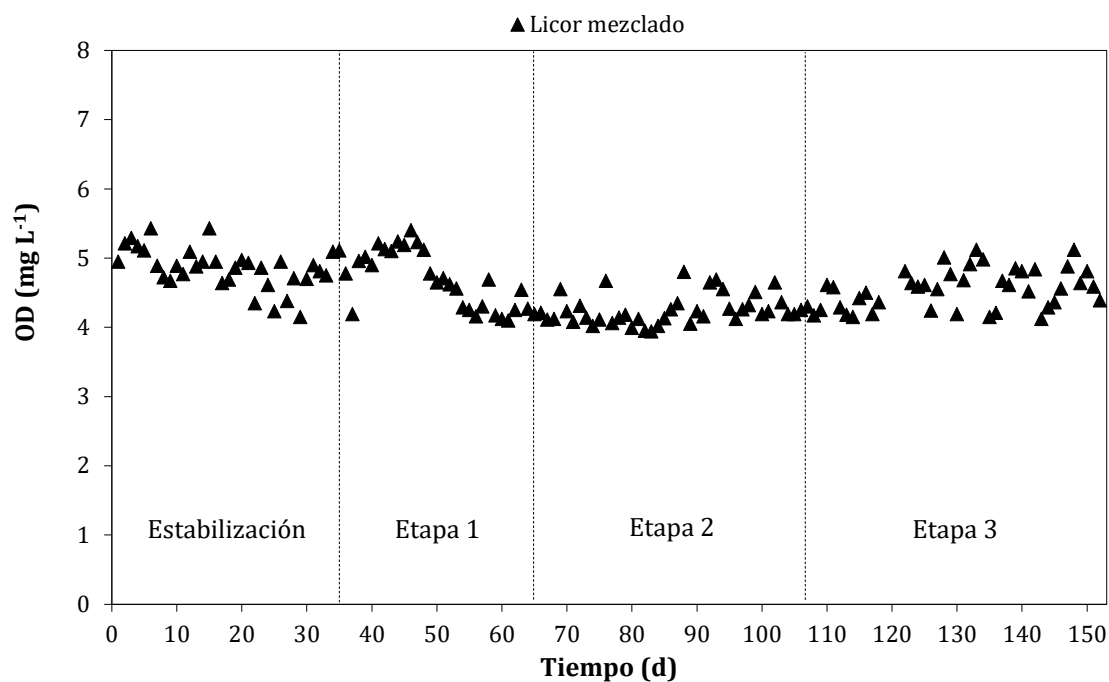


Figura 3.19. Valores del OD en el licor mezclado.

### 3.5 Metabolismo microbiano

En la etapa de aclimatación de la biomasa se suspendió la alimentación de uno de los reactores (R2) durante 18 d, con el propósito de obtener una cinética de degradación de los compuestos lentamente biodegradables. Así pues, se midieron las concentraciones de la DQO en el efluente del reactor; la DQO inicial fue  $1,942 \text{ mg L}^{-1}$  y disminuyó a razón de  $68 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  en promedio. Al término de este periodo, la DQO obtenida fue  $720 \text{ mg L}^{-1}$ . La concentración de SSVLM se mantuvo en  $5,700 \text{ mg L}^{-1}$ . Tal y como puede apreciarse en la Figura 3.20, la tasa de degradación inicial fue de  $0.0067 \text{ mgDQO mgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$  y después del segundo día, se mantuvo casi constante entre  $0.0111$  y  $0.0132 \text{ mgDQO mgSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Este comportamiento demuestra, en primer lugar, que el metabolismo microbiano se ve afectado por algunas sustancias con propiedades bactericidas presentes en los productos cosméticos, como los shampoos. Además, se observó que una vez que se dejó de alimentar el reactor (no se agregaron dichas sustancias), la biomasa recuperó rápidamente su capacidad metabólica y logró oxidar aquellos compuestos acumulados en el tanque. Sin embargo, cabe señalar que el tiempo requerido para tal efecto es extenso.

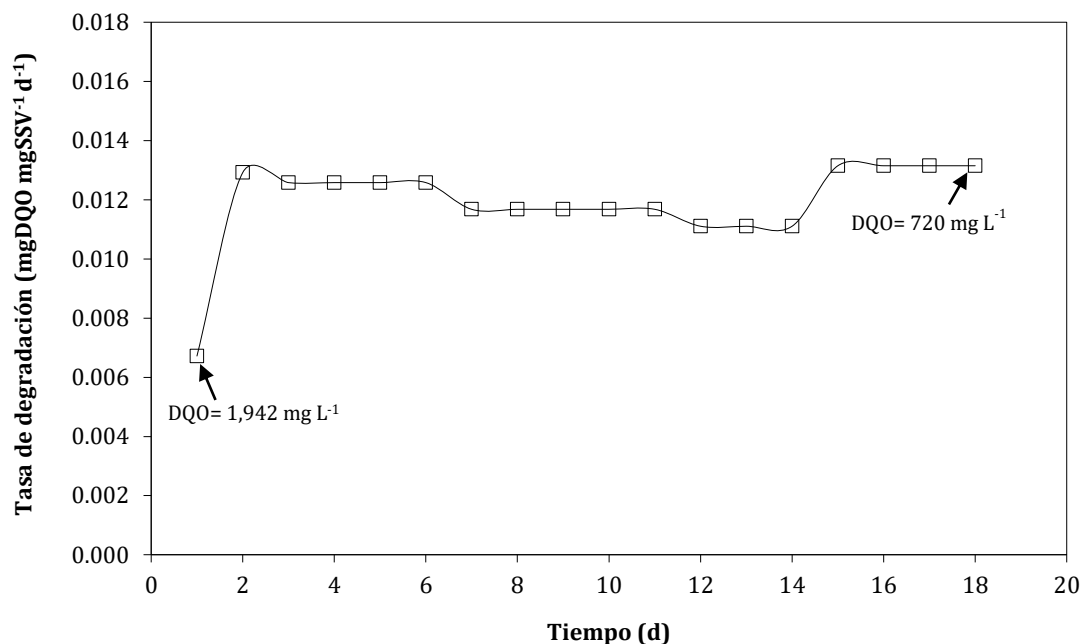


Figura 3.20. Degradación de compuestos difícilmente biodegradables.

Asimismo, durante la fase de aclimatación y las subsecuentes etapas de evaluación del BRMS se realizaron pruebas de respirometría con el fin de observar la actividad metabólica de los microorganismos y detectar posibles efectos tóxicos causados por los componentes del agua residual modelo. En los 138 d de aclimatación se llevaron a cabo tres pruebas, que consistieron en determinar las tasas de consumo de oxígeno (TCO) y de respiración (TR). En la Figura 3.21 se presentan los resultados obtenidos. Cabe mencionar que el consumo de oxígeno se encuentra en función tanto de la carga orgánica que entra al reactor como de la concentración de SSVLM; por tal motivo, en la Tabla 3.6 se especifican tales características. Como puede verse, la TCO en el R1 disminuyó en la segunda prueba y posteriormente aumentó en la tercera. Los valores obtenidos oscilaron entre 15.84 y 20.11 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. De acuerdo con Yoon (2016), la TCO depende de la carga orgánica: a menor cantidad de alimento, menor actividad microbiana. Sin embargo, en este caso la carga fue cada vez mayor, por lo que este comportamiento se atribuye más bien a las diferentes concentraciones de SSVLM (ver Tabla 3.6). Por otra parte, la TR en este mismo reactor se mantuvo constante en las tres pruebas (3.79±0.1 mgO<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>), lo que significa que los microorganismos metabolizaron los contaminantes a la misma velocidad sin mostrar señales de intoxicación.

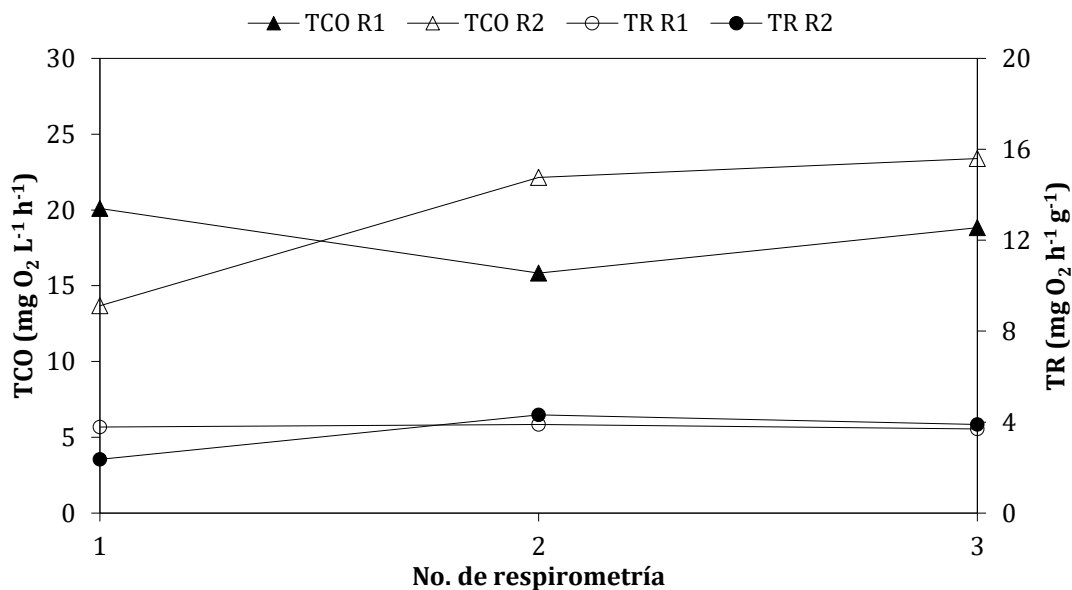


Figura 3.21. Perfiles de la TCO y TR durante la fase de aclimatación.

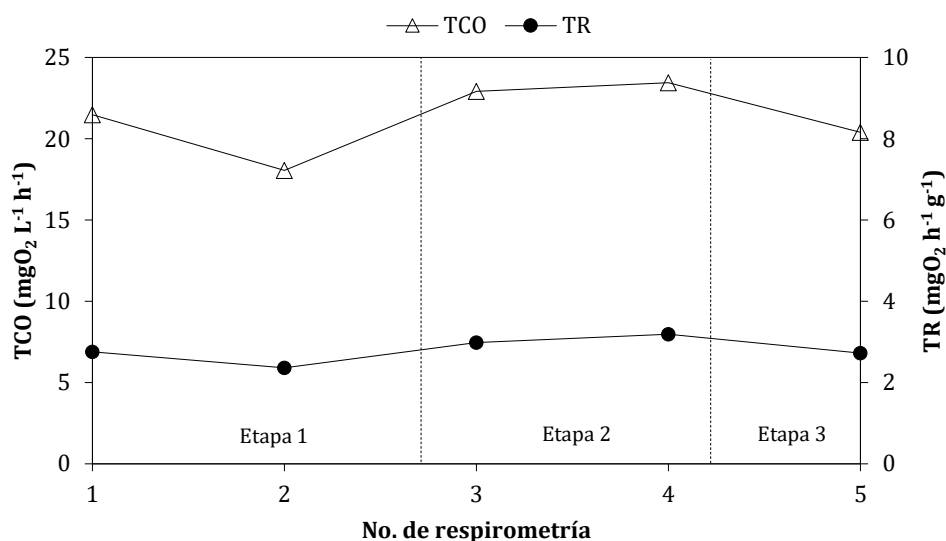
Ahora bien, la TCO en el R2 aumentó en la segunda prueba y para la tercera no hubo un cambio significativo, obteniéndose valores entre 13.68 y 23.40 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. En este caso, se observó que la carga orgánica sí tuvo influencia en los valores obtenidos. Asimismo, es notorio que la TR en la prueba 2 indica un incremento de la actividad metabólica microbiana (4.32 mgO<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>), la cual decreció ligeramente en la última prueba a pesar de usar una mayor carga. La razón más probable de esto, es que la biomasa se inhibió por la presencia y acumulación de sustancias químicas que le resultaron tóxicas. La gran disimilitud observada en los perfiles de la TCO y TR entre R1 y R2 (ver Figura 3.21) se atribuye únicamente a las condiciones de operación utilizadas al momento de realizar cada prueba. Como bien se muestra en la Tabla 3.6, la COV, la relación A/M y la concentración de SSVLM varió entre un reactor y otro; las razones de ello se mencionaron previamente en el apartado 3.3.1.

Tabla 3.6. Parámetros operacionales considerados en las respirometrías correspondientes a la fase de aclimatación.

Prueba	Día	COV (kg DQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )		Relación A/M (kg DQO kg SSVLM <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )		SSVLM (mg L <sup>-1</sup> )	
		R1	R2	R1	R2	R1	R2
		1	52	1.09	0.91	0.21	0.16
2	102	1.74	1.29	0.43	0.25	4,073	5,133
3	138	1.76	1.46	0.32	0.24	5,100	6,030

Durante la evaluación del BRMS se llevaron a cabo cinco pruebas de respirometría: dos en la primera etapa, dos en la segunda y una última en la tercera. En la Figura 3.22 se

presentan los resultados obtenidos. Del mismo modo, en la Tabla 3.7 se indican las condiciones de operación utilizadas al momento de estas pruebas.



**Figura 3.22.** Perfiles de la TCO y TR durante las fases de evaluación del BRMS.

En la etapa 1 se observa una disminución de las TCO y TR, a pesar de que la carga orgánica y los SSVLM son muy similares, lo que demuestra un ligero efecto inhibitorio derivado de la composición del agua residual modelo. No obstante, al incrementar la carga orgánica (etapa 2), el consumo de oxígeno aumentó y no necesariamente debido a la concentración de SSVLM, ya que se mantuvo prácticamente constante, sino por dicho incremento. Por último, en la etapa 3 las TCO y TR decrecieron, cuando en teoría debió pasar lo contrario. Esto podría atribuirse a dos cosas: la acumulación de sustancias retenidas por la membrana, que en mayor cantidad pudieron inhibir el metabolismo bacteriano; y el menor tiempo de contacto entre la biomasa y la materia biodegradable propiciado por usar caudales cada vez más grandes. Ambas conjeturas apuntan hacia una disminución de la eficiencia del sistema, lo cual, en efecto, sucedió.

**Tabla 3.7.** Parámetros operacionales considerados en las respirometrías realizadas en el BRMS.

Prueba	Día	COV (kg DQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	Relación A/M (kg DQO kg SSVLM <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	SSVLM (mg L <sup>-1</sup> )
1	35	1.95	0.25	7,704
2	63	1.93	0.25	7,656
3	81	2.77	0.36	7,690
4	107	2.65	0.36	7,371
5	139	4.61	0.62	7,475

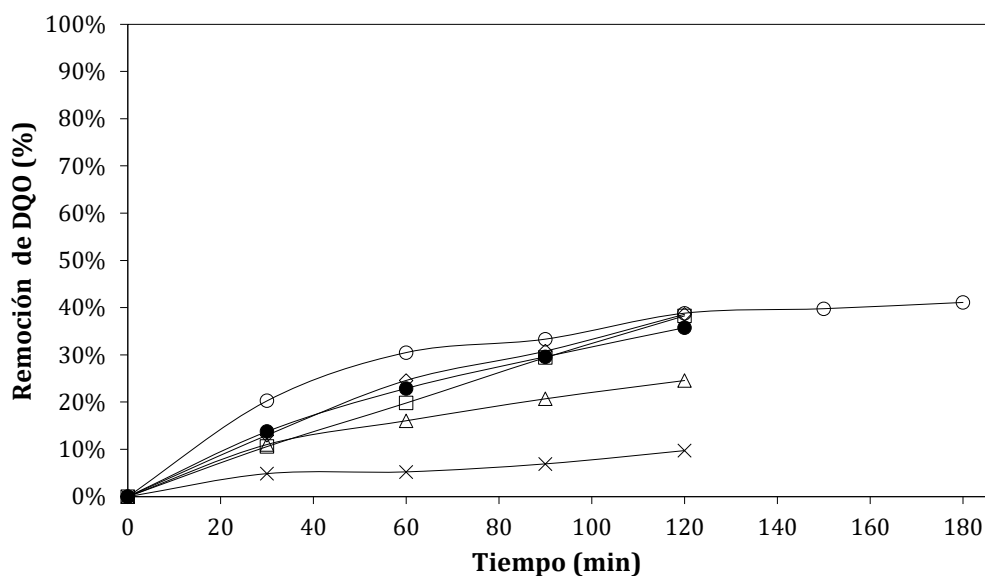
Los valores de la TCO oscilaron entre 18.06 y 23.46 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; mientras que la TR varió entre 2.36 y 3.19 mgO<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Cabe mencionar que ambas tasas entran en los

rangos especificados por Yoon (2016) refiriéndose a BRM, los cuales son de 15 a 60 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> y de 2 a 5 mgO<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> para TCO y TR, respectivamente.

### 3.6 Oxidación electroquímica de materia orgánica y color

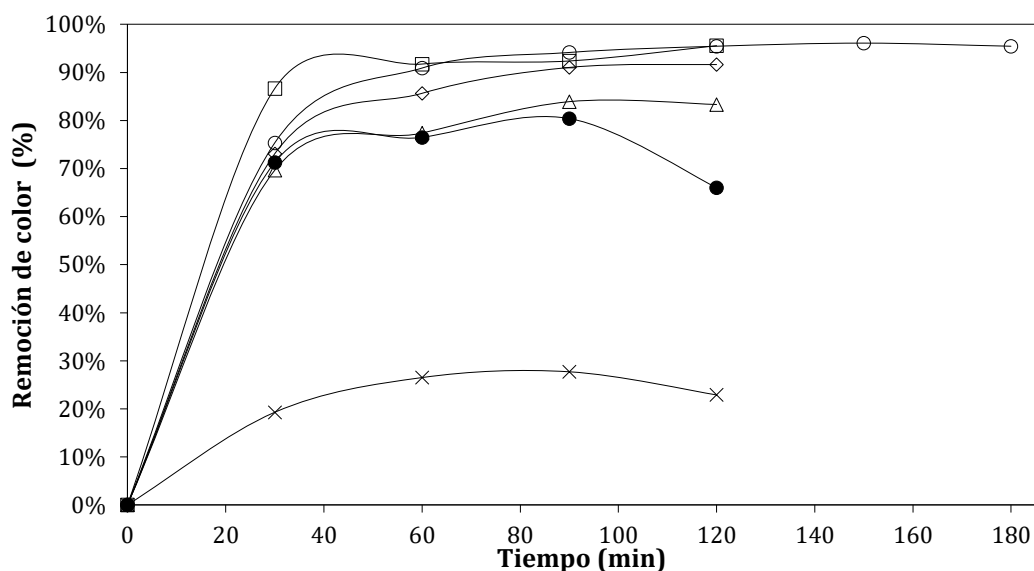
#### 3.6.1 Delimitación de la región experimental

El efluente o permeado proveniente del BRMS recibió un tratamiento electroquímico, con el fin de descomponer o mineralizar aquellos compuestos presentes en el agua residual cosmética que no son biodegradables y que, además, no fueron retenidos por la membrana de ultrafiltración. Mediante una serie de pruebas preliminares, se determinó la degradación de materia orgánica (DQO) y color. En estas, se evaluaron varios factores: la intensidad de corriente, el tiempo de reacción, la configuración del reactor, los tipos de electrodos (ánodo de Ti/PbO<sub>2</sub> con cátodo de Ti; y ánodo de Nb/DDB con cátodo de acero) y el flujo de recirculación. La Figura 3.23 muestra los porcentajes de remoción obtenidos de forma preliminar. Como se observa, la eficiencia aumenta cuando la intensidad de corriente es mayor. Después de 120 min de reacción, la mayor remoción alcanzada con 0.5 A fue 9.7 %; con 3 A, la mayor fue 24.56%; y con 5 A, se logró hasta un 38.83 %. Asimismo, se aprecia que las eficiencias obtenidas utilizando un ánodo de Nb/DDB y disminuyendo el flujo de recirculación de 800 a 500 mL min<sup>-1</sup> fueron muy similares. Por otro lado, la prueba que se extendió hasta 180 min, reveló que es posible mejorar la eficiencia si se utilizan tiempos de reacción más largos, obteniéndose un porcentaje de remoción del 41.1 %. No obstante, se nota una clara tendencia hacia intensidades de corriente y tiempos de reacción mayores.



**Figura 3.23.** Perfil de degradación de la DQO mediante EO a pH 7. (x) 0.5 A, electrodos de Ti/Pb<sub>2</sub> y Ti, 800 mL/min; (Δ) 3 A, electrodos de Ti/Pb<sub>2</sub> y Ti, 800 mL/min; (◇) 5 A, electrodos de Ti/Pb<sub>2</sub> y Ti, 800 mL/min; (○) 5 A, 180 min, electrodos de Ti/Pb<sub>2</sub> y Ti, 800 mL/min; (●) 5 A, electrodos de Nb/DDB y acero, 800 mL/min; (□) 5 A, electrodos de Ti/Pb<sub>2</sub> y Ti, 500 mL/min.

Ahora bien, en la Figura 3.24 se presenta el perfil de degradación del color obtenido mediante las pruebas preliminares. Se aprecia un comportamiento completamente distinto con respecto a la remoción de DQO. Nótese que utilizando una intensidad de corriente de 0.5 A, la eficiencia de remoción máxima fue 27.71 %, la cual se obtuvo a los 90 min de reacción. Cuando se empleó una corriente de 3 A, la mayor remoción alcanzada fue 83.93 %, de igual manera a los 90 min de reacción, siendo ligeramente superior a la obtenida con el ánodo de Nb/DDB y cátodo de acero a 5 A. Finalmente, el comportamiento observado con las demás pruebas a 5 A, reveló que los mejores resultados se logran a los 120 min; sin embargo, es preciso añadir que desde los primeros 30 min, el proceso comenzó a estabilizarse y la eficiencia solamente aumentó en menor medida. Tal y como puede observarse, después de 120 min, la remoción se mantuvo prácticamente constante. El mayor porcentaje de remoción alcanzado fue 96.10 % y se consiguió a una corriente de 5 A y 150 min de reacción.



**Figura 3.24.** Perfil de degradación del color mediante EO a pH 7. (x) 0.5 A, electrodos de Ti/Pb<sub>2</sub> y Ti, 800mL/min; (Δ) 3 A, electrodos de Ti/Pb<sub>2</sub> y Ti, 800 mL/min; (◊) 5 A, electrodos de Ti/Pb<sub>2</sub> y Ti, 800 mL/min; (○) 5 A, 180 min, electrodos de Ti/Pb<sub>2</sub> y Ti, 800 mL/min; (●) 5 A, electrodos de Nb/DDB y acero, 800 mL/min; (□) 5 A, electrodos de Ti/Pb<sub>2</sub> y Ti, 500 mL/min.

En vista de los resultados obtenidos, se resolvió utilizar el ánodo de Ti/PbO<sub>2</sub> con cátodo de Ti. El flujo de recirculación no influyó en el proceso; y a pesar de que, económicamente hablando, es más factible usar flujos bajos, se optó por recircular el líquido a razón de 800 mL min<sup>-1</sup> para asegurar una mejor homogenización en el reactor.

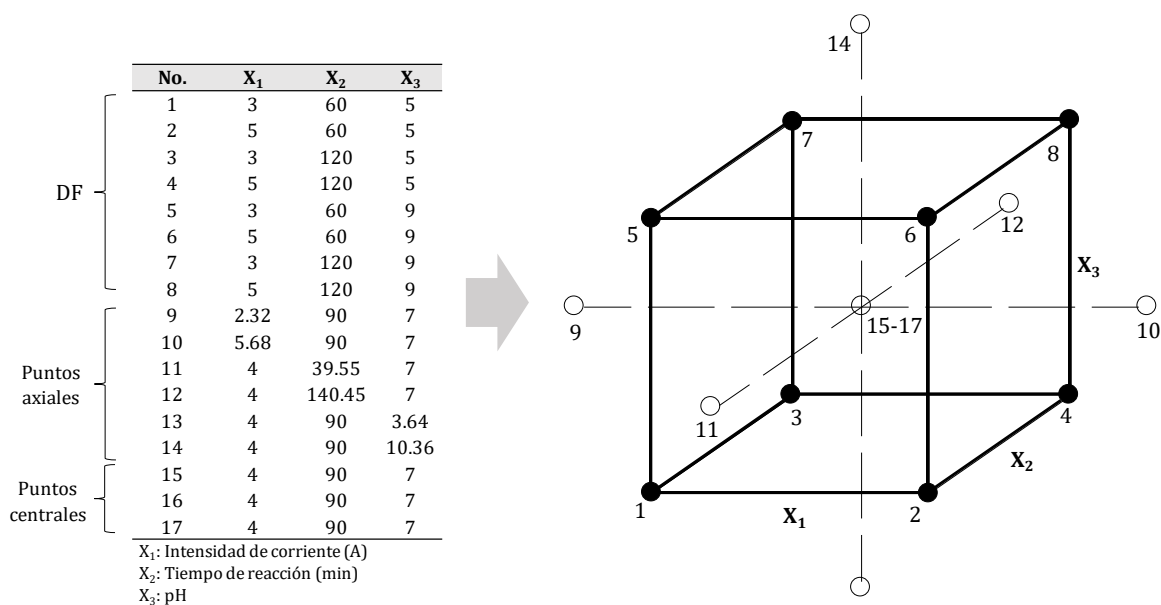
Además, mediante los datos preliminares, fue posible definir los niveles experimentales para cada una de las variables correspondientes al diseño factorial (DF) 2<sup>3</sup> y con ello, obtener los puntos centrales (X<sub>i,0</sub>). Asimismo, se calcularon las diferencias entre los niveles y el valor central (ΔX<sub>i</sub>) para determinar los puntos axiales, considerando una



distancia ( $\alpha$ ) de 1.6818, propia de un diseño rotatable. De esta forma se completó la matriz del diseño central compuesto (DCC). Esta información y su representación geométrica se dan a conocer en la Tabla 3.8 y en la Figura 3.25.

**Tabla 3.8.** Intervalo experimental y niveles de las variables independientes.

Variable	Descripción	Niveles		$X_{i,0}$	$\Delta X_i$
		Bajo (-1)	Alto (+1)		
$X_1$	Intensidad de corriente (A)	3.0	5.0	4.0	0.68
$X_2$	Tiempo de reacción (min)	60	120	90	20.45
$X_3$	pH	5.0	9.0	7.0	1.36



**Figura 3.25.** Matriz y representación geométrica del DCC.

### 3.6.2 Análisis estadístico del proceso electroquímico - efluente de la primera etapa del BRMS

El desempeño del proceso de electrooxidación (EO) se analizó estadísticamente utilizando un DCC partiendo de un DF  $2^3$ , en el cual las variables independientes fueron la intensidad de corriente ( $X_1$ ), el tiempo de reacción ( $X_2$ ) y el pH ( $X_3$ ); por otro lado, se evaluaron dos variables de respuesta: el porcentaje de remoción de materia orgánica en términos de la DQO y el del color (%R DQO y %R color). En este apartado se reportan los resultados correspondientes a las corridas electroquímicas usando como solución electrolítica el efluente de la primera etapa del BRMS. La DQO en este efluente fue de  $463 \pm 74 \text{ mg L}^{-1}$  y el color de  $141 \pm 20 \text{ UPt-Co}$ . En la Tabla 3.9 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos a partir de la aplicación del DCC. Experimentalmente hablando, %R DQO osciló entre 10.95 y 43.65 %; mientras que %R color, entre 67.90 y 93.45 %.

En ambos casos, las eficiencias más altas se lograron utilizando una intensidad de corriente de 5 A, 120 min de reacción y un pH de 5.

**Tabla 3.9.** Porcentajes de remoción experimentales y predichos de materia orgánica (DQO) y color - efluente de la etapa 1 del BRMS.

Diseño experimental				Plan experimental			%R DQO experimental	%R DQO predicho	%R Color experimental	%R Color predicho
No.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Intensidad de corriente (A)	Tiempo de reacción (min)	pH				
1	-1	-1	-1	3	60	5	22.65	19.24	76.82	76.45
2	1	-1	-1	5	60	5	32.80	33.02	87.96	87.96
3	-1	1	-1	3	120	5	32.15	29.94	86.38	83.34
4	1	1	-1	5	120	5	43.65	43.72	93.45	94.85
5	-1	-1	1	3	60	9	23.71	21.07	77.05	75.04
6	1	-1	1	5	60	9	37.27	34.85	90.06	86.55
7	-1	1	1	3	120	9	27.87	25.72	82.96	81.93
8	1	1	1	5	120	9	41.36	39.50	92.64	93.44
9	-α	0	0	2.32	90	7	10.95	15.49	67.90	70.83
10	+α	0	0	5.68	90	7	38.03	38.67	90.32	90.18
11	0	-α	0	4	39.55	7	24.10	27.28	78.37	81.01
12	0	+α	0	4	140.45	7	38.20	40.19	92.38	92.60
13	0	0	-α	4	90	3.64	32.16	33.04	88.20	88.49
14	0	0	+α	4	90	10.36	27.97	31.03	83.59	86.12
15	0	0	0	4	90	7	31.77	32.04	84.17	83.74
16	0	0	0	4	90	7	33.72	32.04	83.15	83.74
17	0	0	0	4	90	7	30.24	32.04	84.25	83.74

Los modelos matemáticos utilizados en la determinación de las respuestas predichas mostradas en la Tabla 3.9, son representados por los polinomios cuadráticos que se muestran a continuación:

$$Y_{DQO} = 32.04 + 13.78X_1 + 7.68X_2 - 1.20X_3 - 3.50X_1^2 + 1.20X_2^2 - 3.02X_2X_3 \quad (3.1)$$

$$Y_{color} = 83.74 + 11.51X_1 + 6.89X_2 - 1.41X_3 - 2.29X_1^2 + 2.17X_2^2 + 2.52X_3^2 \quad (3.2)$$

Dos estadísticos que resultan de suma utilidad para medir la calidad de estos modelos son el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y el coeficiente de determinación ajustado ( $R^2_{aj}$ ), los cuales son obtenidos a partir del ANOVA. Estos cuantifican el porcentaje de variabilidad presente en los datos y que es explicado por el modelo. Para su interpretación debe cumplirse que  $0 \leq R^2_{aj} \leq R^2 \leq 100$ , siendo deseables los valores próximos a 100. Cuando se cuenta con varios factores es preferible el uso del estadístico  $R^2_{aj}$  en lugar del  $R^2$ , debido a que este último aumenta artificialmente con cada término

que se agrega al modelo, incluso si es un término que no contribuya en gran medida a la explicación de la respuesta; en cambio,  $R^2_{aj}$  varía en función de la importancia de cada factor. En general, para fines de predicción es recomendable que el valor de  $R^2_{aj}$  sea mayor al 70 % (Gutiérrez y de la Vara, 2008). Dicho esto, los coeficientes obtenidos para %R DQO utilizando como solución electrolítica el permeado de la etapa 1 del BRMS fueron:  $R^2=91.20$  % y  $R^2_{aj}=85.92$  %; mientras que para %R color fueron:  $R^2=92.82$  % y  $R^2_{aj}=88.51$  %. Por consiguiente, se puede afirmar con entera certeza que los modelos expresados en las ecuaciones 3.1 y 3.2, describen satisfactoriamente el proceso de EO dentro del intervalo experimental analizado.

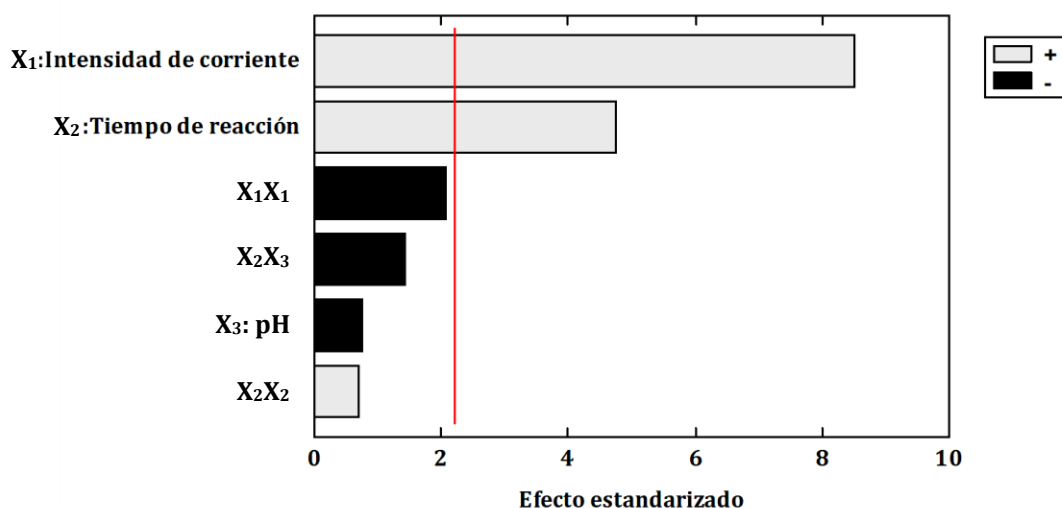
Asimismo, mediante el software *StatGraphics Centurions XV. II.* se obtuvieron los ANOVA para las dos variables de respuesta (%R DQO y %R color), los cuales se presentan en la Tabla 3.10. Este análisis permite probar la significancia estadística de cada efecto, comparando su cuadrado medio contra una estimación del error experimental. Como puede observarse, tanto para la DQO como para el color, dos de los efectos tienen un valor- $p$  menor a 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95 %; estos corresponden a la intensidad de corriente y el tiempo de reacción. Por otro lado, también se indica que los efectos del pH y de las interacciones entre las variables independientes no son estadísticamente significativos, ya que en tales casos el valor- $p$  está por encima de 0.05.

**Tabla 3.10.** ANOVA de los modelos cuadráticos en la degradación de materia orgánica (DQO) y color - efluente de la etapa 1 del BRMS.

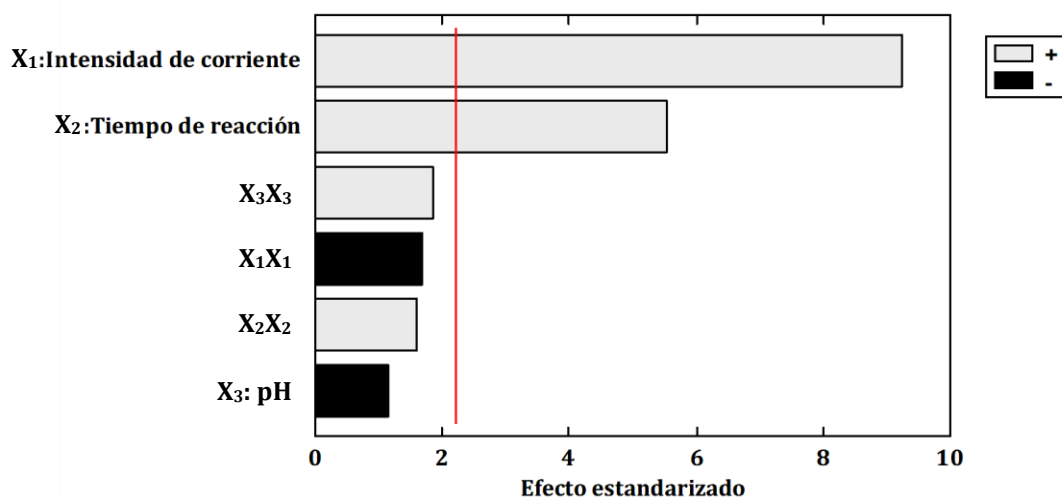
FV	SC	GL	CM	Razón-F	Valor- $p$
<b>%R DQO</b>					
X <sub>1</sub> :Intensidad de corriente	648.49	1	648.49	72.75	0.0000
X <sub>2</sub> :Tiempo de reacción	201.16	1	201.16	22.56	0.0008
X <sub>3</sub> : pH	4.88	1	4.88	0.55	0.4764
X <sub>1</sub> X <sub>1</sub>	37.87	1	37.87	4.25	0.0663
X <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	4.45	1	4.45	0.50	0.4960
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	18.30	1	18.30	2.05	0.1824
Error	89.14	10	8.91		
Total	1012.86	16			
<b>%R Color</b>					
X <sub>1</sub> :Intensidad de corriente	452.05	1	452.05	85.67	0.0000
X <sub>2</sub> :Tiempo de reacción	162.06	1	162.06	30.71	0.0002
X <sub>3</sub> : pH	6.80	1	6.80	1.29	0.2828
X <sub>1</sub> X <sub>1</sub>	14.72	1	14.72	2.79	0.1258
X <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	13.26	1	13.26	2.51	0.1439
X <sub>3</sub> X <sub>3</sub>	17.94	1	17.94	3.40	0.0950
Error	52.76	10	5.28		
Total	734.55	16			

Nota. FV: fuente de variación; SC: suma de cuadrados; GL: grados de libertad; CM: cuadrados medios.

Es importante mencionar que en los cuadros ANOVA contenidos en la Tabla 3.10 se consiguieron a través de varias rondas de análisis, en las cuales se fueron descartando aquellos efectos que claramente no resultaron ser significativos. A través de dicho análisis, se logró aumentar el valor de los coeficientes  $R^2$  y  $R^2_{aj}$  y con ello mejorar el ajuste de los modelos seleccionados (Ec. 3.1 y 3.2) al proceso electroquímico. Para llevar a cabo este procedimiento fueron de ayuda los diagramas de Pareto, ya que en ellos se ilustran gráficamente los efectos que tienen un mayor o menor impacto sobre las respuestas. En las Figuras 3.26 y 3.27 se presentan los diagramas de Pareto estandarizados para %R DQO y %R color respectivamente.



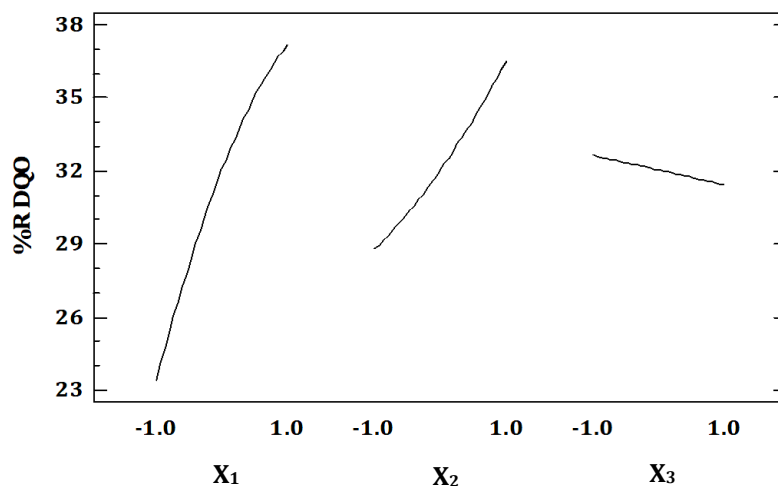
**Figura 3.26.** Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de la DQO - efluente de la etapa 1 del BRMS.



**Figura 3.27.** Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción del color - efluente de la etapa 1 del BRMS.

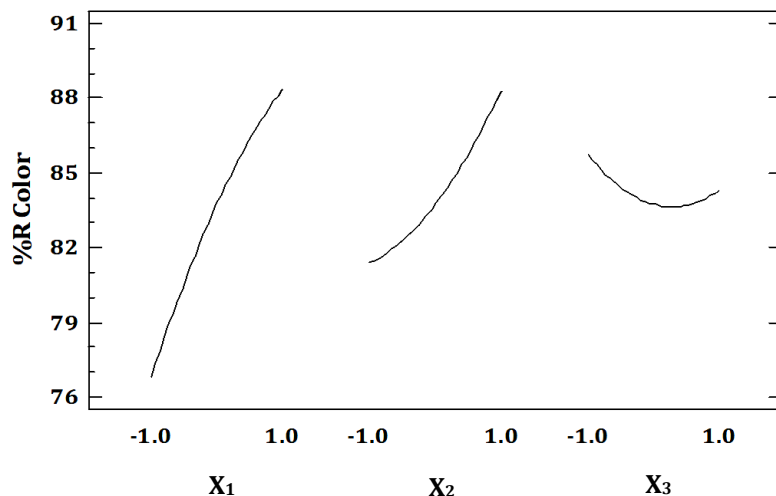
En los diagramas de Pareto, solamente los efectos cuyas barras superan la línea del valor crítico (línea roja) son significativos (Gutiérrez y de la Vara, 2008). Así pues, tanto en %R DQO como en %R color, es evidente que la variable que tiene un mayor efecto es la intensidad de corriente, seguida por el tiempo de reacción; de igual modo, se observa que ambas variables tienen un impacto positivo al incrementar el valor de estas. Por su parte, el efecto del pH además de no ser significativo, es negativo al incrementar su valor; no obstante, es impracticable desprestigiar en el análisis una de las variables principales. Ahora bien, a pesar de que la interacción  $X_2X_3$ , no fue estadísticamente significativa, ayudó a incrementar el valor de la  $R^2_{aj}$  en el modelo de %R DQO (ver Figura 3.26). Respecto a las interacciones cuadráticas ( $X_1X_1$ ,  $X_2X_2$  y  $X_3X_3$ ), ninguna fue significativa y únicamente se consideraron en los modelos porque se sabe que éstas son útiles para observar los efectos de curvatura en la superficie de respuesta, como se verá más adelante.

Ahora bien, en la Figuras 3.28 y 3.29 se muestran los gráficos de efectos principales para la degradación de materia orgánica medida como DQO y color, respectivamente.



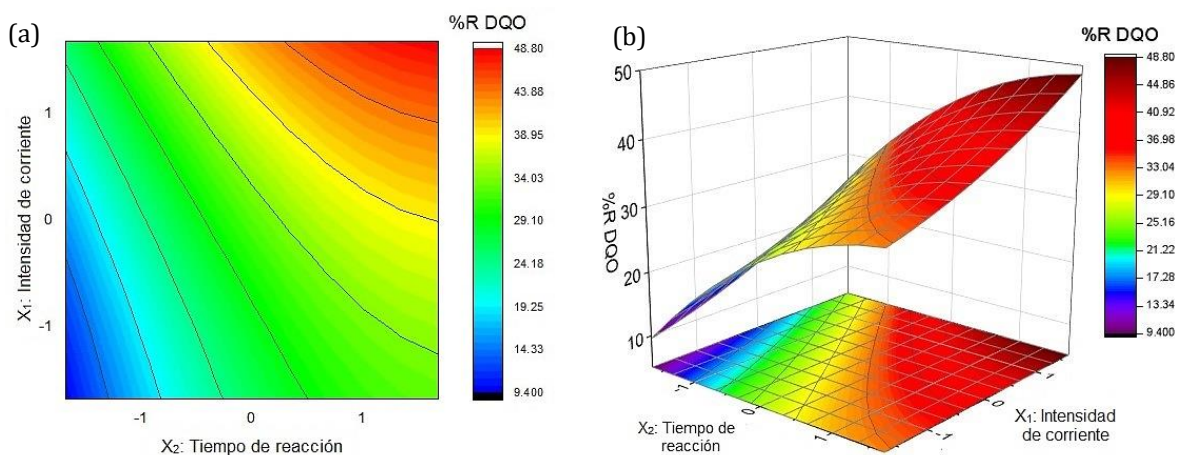
**Figura 3.28.** Gráfico de efectos principales para la remoción de la DQO - efluente de la etapa 1 del BRMS.  $X_1$ : intensidad de corriente,  $X_2$ : tiempo de reacción,  $X_3$ : pH.

En términos generales, el gráfico de efectos principales para %R DQO (Figura 3.28) indica que la eficiencia del proceso electroquímico en el tratamiento del efluente de la primera etapa del BRMS es mayor cuando la intensidad de corriente y el tiempo de reacción están en su nivel alto (+1), y el pH en su nivel bajo (-1); esto es: 5 A, 120 min y pH 5. En lo referente al %R color (Figura 3.29), el comportamiento es muy similar, salvo que la línea del pH muestra una curvatura más marcada, que es causada por la interacción cuadrática ( $X_3X_3$ ) implícita en el modelo. Del mismo modo, se confirma cuáles son los efectos más significativos; en este caso, cuanto más vertical es la línea ilustrada de cada variable, mayor es su significancia.

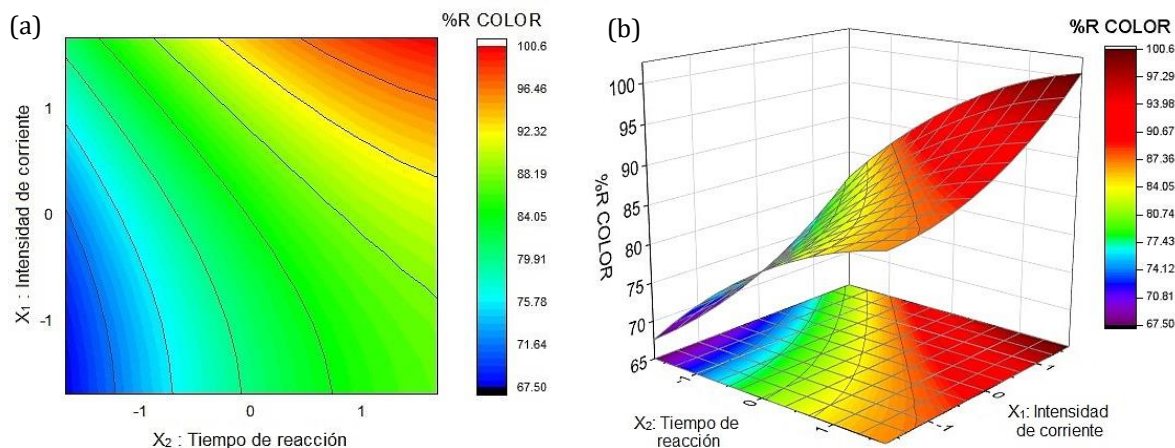


**Figura 3.29.** Gráfico de efectos principales para la remoción del color - efluente de la etapa 1 del BRMS. X<sub>1</sub>: intensidad de corriente, X<sub>2</sub>: tiempo de reacción, X<sub>3</sub>: pH.

Las respuestas predichas por los modelos seleccionados, pueden visualizarse por medio de gráficos de contornos y de superficie de respuesta (García, 2018). En las Figuras 3.30 y 3.31 se describe el comportamiento del %R DQO y el %R color, dentro de la región experimental estudiada, en función de X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub>. Es innegable, tal y como se aprecia en las gráficas, que las eficiencias de degradación aumentan cuando se emplean mayores tiempos de reacción e intensidades de corriente. Así pues, tomando en cuenta el intervalo experimental previamente definido en el DCC para cada variable independiente (intensidad de corriente: 2.32 A [-1.68] a 5.68 A [+1.68]; tiempo de reacción: 39.55 [-1.68] a 140.45 min [+1.68]; y pH: 2.32 [-1.68] a 10.36 [+1.68]), los mejores porcentajes de remoción predichos fueron 43.72 % y 94.85 % para la DQO y el color respectivamente.



**Figura 3.30.** Remoción de la DQO en función de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción - efluente de la etapa 1 del BRMS. (a) gráfico de contornos, (b) gráfico de superficie de respuesta.



**Figura 3.31.** Remoción del color en función de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción - efluente de la etapa 1 del BRMS. (a) gráfico de contornos, (b) gráfico de superficie de respuesta.

Por otro lado, en las superficies de respuesta obtenidas se observa apenas un acercamiento a la zona de optimización del proceso, de modo que sería adecuado ampliar o mover la región experimental en la dirección sugerida, con la finalidad de encontrar el punto óptimo. Este procedimiento sería útil especialmente en el caso de la DQO, donde las eficiencias de remoción son más bajas (ver Figura 3.30). No obstante, hacerlo así, involucraría mayores costos y tiempos de experimentación, e incluso no existe certeza alguna de que las eficiencias en realidad vayan a mejorar de forma sustancial. Otra razón, y la más importante, por la que es inviable llevar a cabo la búsqueda del punto óptimo es que los modelos matemáticos sugieren elevar la intensidad de corriente y alargar el tiempo de reacción; empero, un aumento en ambas variables conduciría a una disminución de la eficiencia de corriente, que de acuerdo con Muff (2014), se define como “la relación que existe entre la carga utilizada para la oxidación de cada compuesto y la carga total durante la electrólisis”. Por consiguiente, una baja eficiencia de corriente indica que una buena fracción de la energía requerida en el proceso electroquímico no es usada en la oxidación de los compuestos orgánicos, sino que es desperdiciada en otras reacciones parásitas. Pensando en el escalamiento del reactor, un desperdicio de la energía se traduce en gastos innecesarios. A pesar de estas limitantes, resulta de interés determinar las mejores condiciones de operación del proceso en cuestión dentro de la región experimental de estudio. En la Tabla 3.11 se reportan dichas condiciones.

**Tabla 3.11.** Mejores condiciones de operación obtenidas en el DCC - efluente de la etapa 1 del BRMS.

Factor	Valor codificado	Valor real	%R DQO estimado	%R Color estimado
X1: Intensidad de corriente	0.99	4.99 A		
X2: Tiempo de reacción	1.01	120.3 min	43.78	94.87
X3: pH	-0.99	5.02		

En cuanto al tratamiento del efluente de la primera etapa del BRMS se refiere, las mejores condiciones de operación son las mismas tanto para la DQO como para el color, alcanzándose porcentajes de degradación teóricos del 43.78 % y el 94.87 % respectivamente.

### 3.6.3 Análisis estadístico del proceso electroquímico - efluente de la segunda etapa del BRMS.

En esta sección se dan a conocer los resultados correspondientes al análisis estadístico del proceso electroquímico usando como solución electrolítica el permeado de la segunda etapa del BRMS. La DQO en este efluente fue de  $697 \pm 46$  mg L<sup>-1</sup> y el color de  $130 \pm 39$  UPt-Co. En la Tabla 3.12 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos a partir de la ejecución del DCC. Se observa que %R DQO experimental varió entre 29 y 51.18 %, lográndose este último aplicando una intensidad de corriente de 4 A, 140.45 min de reacción y pH 7; mientras que el %R color experimental, osciló entre 77.13 % y 94.74 %, donde las condiciones de operación usadas para alcanzar el valor más alto fueron: 5 A, 120 min de reacción y un pH de 5.

**Tabla 3.12.** Porcentajes de remoción experimentales y predichos de materia orgánica (DQO) y color - efluente de la etapa 2 del BRMS.

No.	Diseño experimental			Plan experimental			%R DQO experimental	%R DQO predicho	%R Color experimental	%R Color predicho
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Intensidad de corriente (A)	Tiempo de reacción (min)	pH				
1	-1	-1	-1	3	60	5	32.49	31.01	81.86	79.19
2	1	-1	-1	5	60	5	38.57	40.34	85.21	87.47
3	-1	1	-1	3	120	5	43.39	42.87	89.68	88.53
4	1	1	-1	5	120	5	50.90	52.20	94.74	94.31
5	-1	-1	1	3	60	9	33.30	31.44	77.62	76.90
6	1	-1	1	5	60	9	39.67	40.76	87.00	85.18
7	-1	1	1	3	120	9	40.60	39.40	88.42	86.24
8	1	1	1	5	120	9	47.75	48.73	91.07	92.02
9	-α	0	0	2.32	90	7	29.00	32.02	77.13	80.41
10	+α	0	0	5.68	90	7	50.70	47.70	93.45	92.23
11	0	-α	0	4	39.55	7	33.86	35.43	79.20	80.26
12	0	+α	0	4	140.45	7	51.18	52.10	92.89	93.87
13	0	0	-α	4	90	3.64	41.30	40.69	86.96	87.04
14	0	0	+α	4	90	10.36	37.50	38.13	82.14	83.19
15	0	0	0	4	90	7	44.80	43.76	84.65	85.12
16	0	0	0	4	90	7	45.81	43.76	84.90	85.12
17	0	0	0	4	90	7	43.14	43.76	85.20	85.12



Los modelos que se emplearon en la determinación de las respuestas predichas mostradas en la tabla anterior, son representados por los polinomios que se muestran en las ecuaciones 3.3 y 3.4 con las variables codificadas.

$$Y_{DQO} = 43.76 + 9.33X_1 + 9.91X_2 - 1.52X_3 - 2.76X_1^2 - 1.95X_2X_3 - 3.08X_3^2 \quad (3.3)$$

$$Y_{color} = 85.12 + 7.03X_1 + 8.09X_2 - 2.29X_3 + 0.85X_1^2 - 1.25X_1X_2 + 1.38X_2^2 \quad (3.4)$$

En este caso, los coeficientes de determinación obtenidos utilizando como solución electrolítica el permeado de la etapa 2 del BRMS fueron:  $R^2=94.30\%$  y  $R^2_{aj}=90.88\%$ , para %R DQO; y  $R^2=91.43\%$  y  $R^2_{aj}=86.29\%$ , para %R color. Con base en el criterio sugerido por Gutiérrez y de la Vara (2008) de que el valor de  $R^2_{aj}$  debe ser superior al 70 %, es manifiesto que los modelos seleccionados son capaces de predecir las respuestas del proceso de EO en la región experimental estudiada, pues en ambos casos se supera contundentemente el valor recomendado.

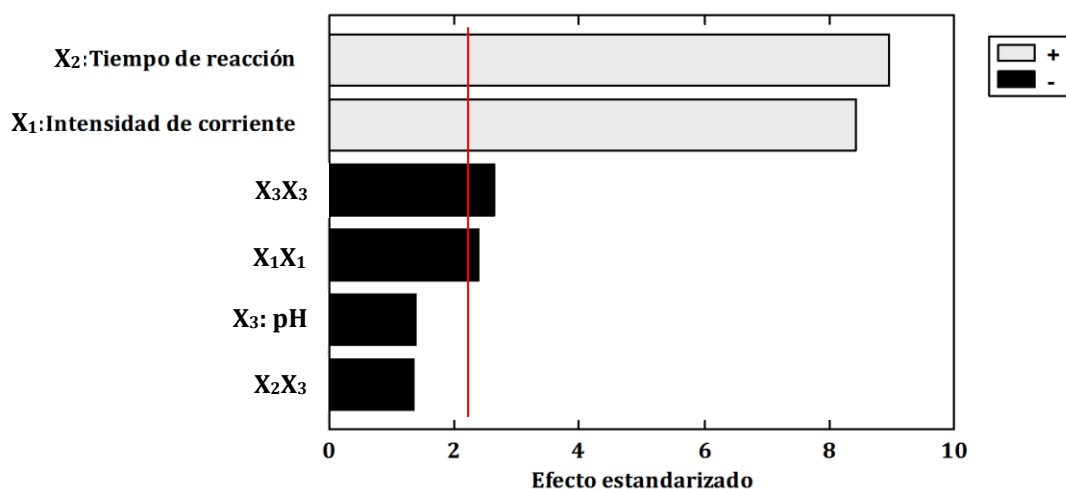
Los ANOVA para las dos variables de respuesta (%R DQO y %R color), se presentan en la Tabla 3.13. En lo referente a %R DQO, se puede observar que hay cuatro efectos ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_1X_1$  y  $X_3X_3$ ) cuyo valor- $p$  es menor a 0.05 y, consiguientemente, son significativos considerando un nivel de confianza del 95 %. Por el contrario, los efectos significativos para %R color son dos: la intensidad de corriente ( $X_1$ ) y el tiempo de reacción ( $X_2$ ).

**Tabla 3.13.** ANOVA de los modelos cuadráticos en la degradación de materia orgánica (DQO) y color - efluente de la etapa 2 del BRMS.

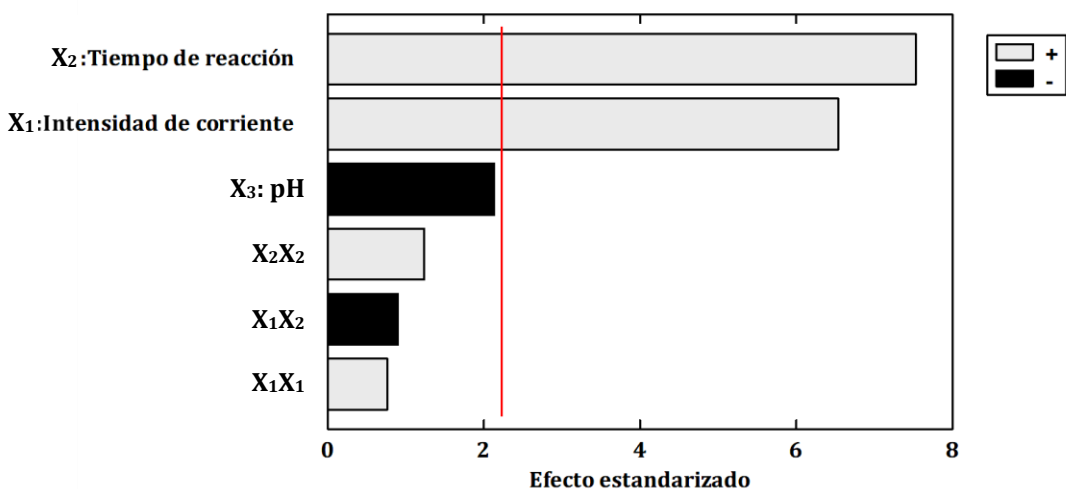
FV	SC	GL	CM	Razón-F	Valor-p
<b>%R DQO</b>					
$X_1$ :Intensidad de corriente	297.07	1	297.07	71.13	0.0000
$X_2$ :Tiempo de reacción	335.55	1	335.55	80.35	0.0000
$X_3$ : pH	7.91	1	7.91	1.89	0.1989
$X_1X_1$	23.53	1	23.53	5.63	0.0390
$X_2X_3$	7.60	1	7.60	1.82	0.2070
$X_3X_3$	29.27	1	29.27	7.01	0.0244
Error	41.76	10	4.18		
Total	732.96	16			
<b>%R Color</b>					
$X_1$ :Intensidad de corriente	168.58	1	168.58	42.83	0.0001
$X_2$ :Tiempo de reacción	223.44	1	223.44	56.77	0.0000
$X_3$ : pH	17.91	1	17.91	4.55	0.0587
$X_1X_1$	2.22	1	2.22	0.56	0.4696
$X_1X_2$	3.12	1	3.12	0.79	0.3938
$X_2X_2$	5.87	1	5.87	1.49	0.2500
Error	39.36	10	3.94		
Total	459.22	16			

Nota. FV: fuente de variación; SC: suma de cuadrados; GL: grados de libertad; CM: cuadrados medios.

Del mismo modo, en las Figuras 3.32 y 3.33 se presentan los diagramas de Pareto estandarizados para %R DQO y %R color respectivamente, en donde es posible visualizar la contribución ya sea positiva o negativa de cada factor y sus interacciones. Tanto en %R DQO como en %R color, el tiempo de reacción y la intensidad de corriente fueron las variables más significativas, en ese orden; ambas en su valor positivo. Y, en el caso particular de la DQO, las interacciones cuadráticas ( $X_3X_3$  y  $X_1X_1$ ) resultaron tener significancia en su valor negativo. Los otros términos observados en los diagramas, a pesar de representar una contribución estadísticamente despreciable, fueron útiles para mejorar el ajuste de los modelos al proceso electroquímico.



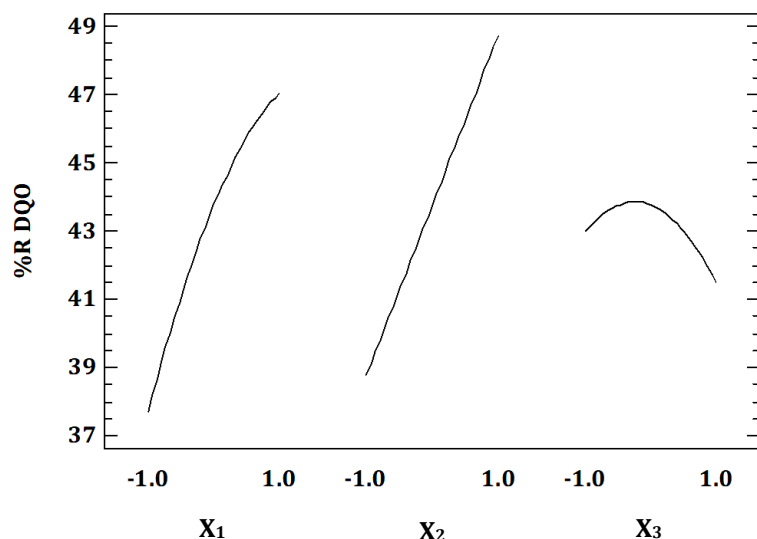
**Figura 3.32.** Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de la DQO - efluente de la etapa 2 del BRMS.



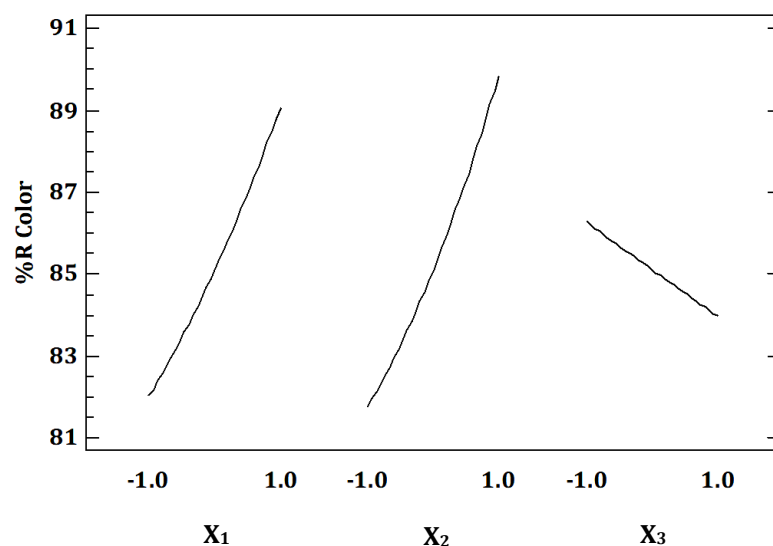
**Figura 3.33.** Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción del color - efluente de la etapa 2 del BRMS.

En las Figuras 3.34 y 3.35 se ilustran los gráficos de efectos principales para %R DQO y %R color respectivamente. De acuerdo con Dunn (2019), un efecto principal se

interpreta como el cambio en la variable de respuesta debido a la influencia individual de cada factor. Así pues, en ambos gráficos se aprecia que las eficiencias de remoción tienden a aumentar cuando se opera con la intensidad de corriente y el tiempo de reacción en sus niveles altos (+1: 5 A y 120 min) y el pH en su nivel bajo (-1: 5). Cabe señalar que la curvatura que se distingue en las líneas de los gráficos es causada por las correspondientes interacciones cuadráticas implícitas en los modelos (ecuaciones 3.3 y 3.4).

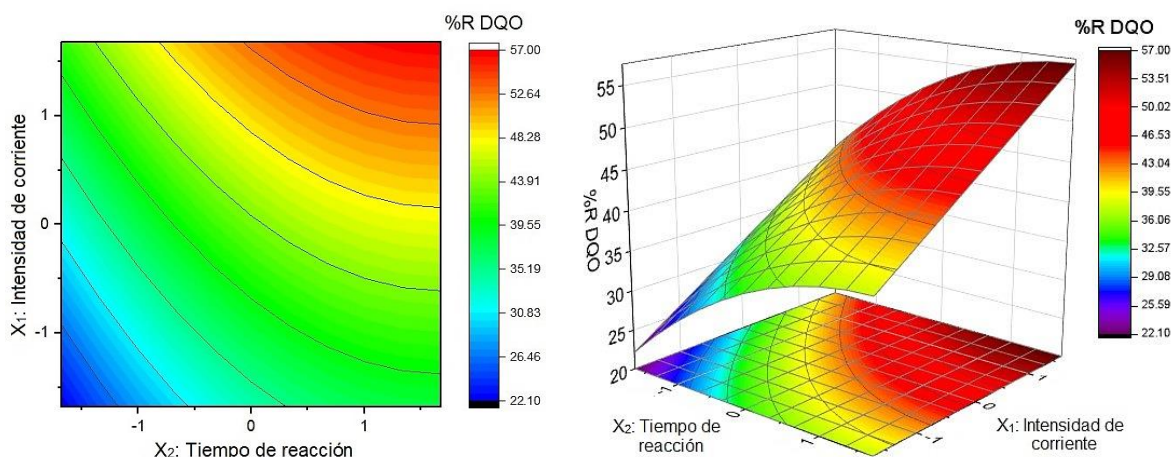


**Figura 3.34.** Gráfico de efectos principales para la remoción de la DQO - efluente de la etapa 2 del BRMS. X<sub>1</sub>: intensidad de corriente, X<sub>2</sub>: tiempo de reacción, X<sub>3</sub>: pH.

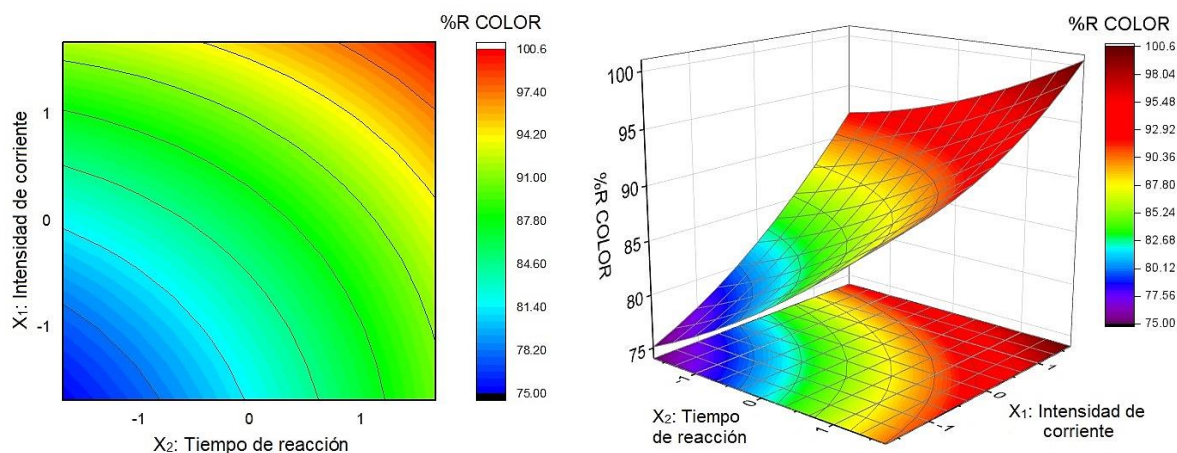


**Figura 3.35.** Gráfico de efectos principales para la remoción del color - efluente de la etapa 2 del BRMS. X<sub>1</sub>: intensidad de corriente, X<sub>2</sub>: tiempo de reacción, X<sub>3</sub>: pH.

Las Figuras 3.36 y 3.37 muestran los gráficos de contornos y de superficie de respuesta para %R DQO y %R color, en función de  $X_1$  y  $X_2$ . Tal y como se observa, los porcentajes de remoción para ambas variables se incrementan al utilizar mayores tiempos e intensidades de corriente. A partir de lo dicho, y tomando en consideración el rango experimental analizado en el DCC de cada factor independiente (intensidad de corriente: 2.32 [-1.68] a 5.68 A [+1.68]; tiempo de reacción: 39.55 [-1.68] a 140.45 min [+1.68]; y pH: 2.32 [-1.68] a 10.36 [+1.68]), las mejores eficiencias de degradación predichas fueron 52.20 y 94.31 % para la DQO y el color, respectivamente. Estos porcentajes se obtuvieron con las condiciones del tratamiento 4: 5 A, 120 min y pH 5 (ver Tabla 3.12).



**Figura 3.36.** Remoción de la DQO en función de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción - efluente de la etapa 2 del BRMS. (a) gráfico de contornos, (b) gráfico de superficie de respuesta.



**Figura 3.37.** Remoción del color en función de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción - efluente de la etapa 2 del BRMS. (a) gráfico de contornos, (b) gráfico de superficie de respuesta.

Mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) es posible optimizar el proceso. No obstante, dadas las razones mencionadas en el apartado anterior, en el presente trabajo se optó por encontrar únicamente las mejores condiciones de

operación dentro de la zona experimental estudiada; estas se dan a conocer en la Tabla 3.14. Ahora bien, para elegir tales condiciones se le dio prioridad al parámetro DQO, ya que sus valores resultaron ser notoriamente inferiores a los del color; por lo tanto, las mejores condiciones seleccionadas, son aquellas que se obtuvieron para %R DQO. Posteriormente, el %R color estimado se calculó sustituyendo los valores codificados indicados en la Tabla 3.14, en el modelo expresado en la ecuación 3.4. De esta forma, se predijeron porcentajes de degradación teóricos del 52.22 y 94.29 % para la DQO y el color respectivamente.

**Tabla 3.14.** Mejores condiciones de operación obtenidas en el DCC - efluente de la etapa 2 del BRMS.

Factor	Valor codificado	Valor real	%R DQO estimado	%R Color estimado
X <sub>1</sub> : Intensidad de corriente	1.0	5.0 A		
X <sub>2</sub> : Tiempo de reacción	1.0	120 min	52.22	94.29
X <sub>3</sub> : pH	-0.98	5.04		

### 3.6.4 Análisis estadístico del proceso electroquímico - efluente de la tercera etapa del BRMS.

Finalmente, los resultados del análisis estadístico aplicado a las corridas electroquímicas usando como solución electrolítica el efluente de la tercera etapa del BRMS. La DQO en este efluente fue de  $919 \pm 74$  mg L<sup>-1</sup> y el color de  $119 \pm 48$  UPt-Co. En la Tabla 3.15 se dan a conocer los porcentajes de degradación correspondientes al DCC, donde se observa que %R DQO experimental se encuentra entre 29.80 y 57.24 %, lográndose este último con una intensidad de corriente de 5 A, 120 min de reacción y pH 9; mientras que %R color experimental, varió entre 76.50 y 93.20 %, obteniéndose la máxima eficiencia bajo las siguientes condiciones: 5 A, 120 min de reacción y pH 5.

Por otra parte, las respuestas predichas fueron calculadas a partir de dos modelos, los cuales son expresados por los polinomios cuadráticos que se muestran en las ecuaciones 3.5 y 3.6 con sus variables codificadas.

$$Y_{DQO} = 42.10 + 7.64X_1 + 11.25X_2 + 0.94X_3 - 2.45X_1^2 + 2.08X_2^2 + 6.15X_2X_3 + 3.81X_3^2 \quad (3.5)$$

$$Y_{color} = 82.73 + 5.55X_1 + 6.29X_2 - 2.91X_3 + 4.75X_1^2 + 3.44X_2^2 - 2.00X_3^2 \quad (3.6)$$

Los coeficientes de determinación para los modelos antes descritos, fueron:  $R^2=94.06\%$  y  $R^2_{aj}=89.44\%$  para %R DQO; y  $R^2=92.08\%$  y  $R^2_{aj}=87.32\%$  para %R color. En ambos casos la  $R^2_{aj}$  superó el 70 % (Gutiérrez y de la Vara, 2008); esto quiere decir que los

modelos son aptos para predecir el rendimiento del proceso de electrooxidación, exclusivamente en términos de DQO y color, dentro de la región experimental seleccionada.

**Tabla 3.15.** Porcentajes de remoción experimentales y predichos de materia orgánica (DQO) y color - efluente de la etapa 3 del BRMS.

No.	Diseño experimental			Plan experimental			%R DQO experimental	%R DQO predicho	%R Color experimental	%R Color predicho
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Intensidad de corriente (A)	Tiempo de reacción (min)	pH				
1	-1	-1	-1	3	60	5	36.80	36.98	81.20	81.36
2	1	-1	-1	5	60	5	41.50	44.62	89.40	86.91
3	-1	1	-1	3	120	5	42.79	42.08	90.50	87.65
4	1	1	-1	5	120	5	47.39	49.72	93.20	93.21
5	-1	-1	1	3	60	9	32.86	31.77	79.10	78.45
6	1	-1	1	5	60	9	39.00	39.41	84.60	84.00
7	-1	1	1	3	120	9	51.17	49.17	85.10	84.74
8	1	1	1	5	120	9	57.24	56.81	92.00	90.30
9	- $\alpha$	0	0	2.32	90	7	29.80	32.21	83.60	84.78
10	+ $\alpha$	0	0	5.68	90	7	48.11	45.06	92.30	94.12
11	0	- $\alpha$	0	4	39.55	7	36.89	35.58	81.20	82.31
12	0	+ $\alpha$	0	4	140.45	7	53.80	54.50	91.00	92.89
13	0	0	- $\alpha$	4	90	3.64	49.40	46.70	80.30	82.35
14	0	0	+ $\alpha$	4	90	10.36	46.20	48.28	76.50	77.45
15	0	0	0	4	90	7	41.90	42.10	83.60	82.73
16	0	0	0	4	90	7	42.50	42.10	82.10	82.73
17	0	0	0	4	90	7	41.80	42.10	83.00	82.73

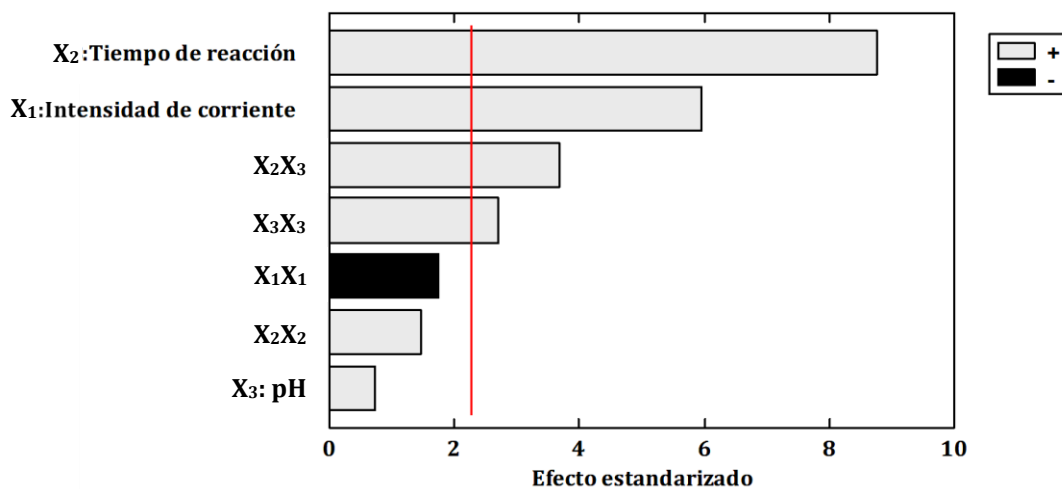
Se realizaron varias rondas de análisis de los datos, a través de las cuales se descartaron los efectos que evidentemente no resultaron ser significativos sobre las variables de respuesta. Fue así como se obtuvo lo que se conoce como el mejor ANOVA. Para tal propósito, se utilizó el software *StatGraphics Centurions XV. II*. En la Tabla 3.16 se presentan los ANOVA para %R DQO y %R color. Respecto a la DQO, cuatro efectos resultaron ser estadísticamente significativos bajo un nivel de confianza del 95 % (su valor-*p* es menor a 0.05); estos son: la intensidad de corriente, el tiempo de reacción y la interacción tiempo de reacción-pH (X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>) y la interacción cuadrática del pH (X<sub>3</sub>X<sub>3</sub>). En el caso del color, todos los términos considerados en el análisis, incluyendo las tres variables independientes principales, son significativos, a excepción de la interacción cuadrática X<sub>3</sub>X<sub>3</sub>, cuyo valor-*p* es 0.0985.

**Tabla 3.16.** ANOVA de los modelos cuadráticos en la degradación de materia orgánica (DQO) y color - efluente de la etapa 3 del BRMS.

FV	SC	GL	CM	Razón-F	Valor-p
<b>%R DQO</b>					
X <sub>1</sub> :Intensidad de corriente	199.34	1	199.34	35.47	0.0002
X <sub>2</sub> :Tiempo de reacción	432.14	1	432.14	76.89	0.0000
X <sub>3</sub> : pH	3.016	1	3.016	0.54	0.4825
X <sub>1</sub> X <sub>1</sub>	16.91	1	16.91	3.01	0.1169
X <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	12.15	1	12.15	2.16	0.1756
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	75.64	1	75.64	13.46	0.0052
X <sub>3</sub> X <sub>3</sub>	40.88	1	40.88	7.27	0.0245
Error	50.58	9	5.62		
Total	851.22	16			
<b>%R Color</b>					
X <sub>1</sub> :Intensidad de corriente	105.35	1	105.35	31.01	0.0002
X <sub>2</sub> :Tiempo de reacción	135.27	1	135.27	39.81	0.0001
X <sub>3</sub> : pH	28.97	1	28.97	8.53	0.0153
X <sub>1</sub> X <sub>1</sub>	63.66	1	63.66	18.74	0.0015
X <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	33.44	1	33.44	9.84	0.0106
X <sub>3</sub> X <sub>3</sub>	11.28	1	11.28	3.32	0.0985
Error	33.98	10	3.40		
Total	428.86	16			

Nota. FV: fuente de variación; SC: suma de cuadrados; GL: grados de libertad; CM: cuadrados medios.

Con el fin de obtener más información sobre la contribución de cada factor en las respuestas se recurrió, además, a los diagramas de Pareto (Figuras 3.38 y 3.39). En ellos se observa que para %R DQO, el factor más importante fue X<sub>2</sub>, seguido por X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>X<sub>3</sub> y X<sub>3</sub>X<sub>3</sub>, justo en ese orden y todos en su valor positivo. Para %R color, los términos X<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub>X<sub>2</sub> tienen un impacto positivo al incrementar su valor; mientras que X<sub>3</sub>, es más significativo en su valor negativo.

**Figura 3.38.** Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de la DQO - efluente de la etapa 3 del BRMS.

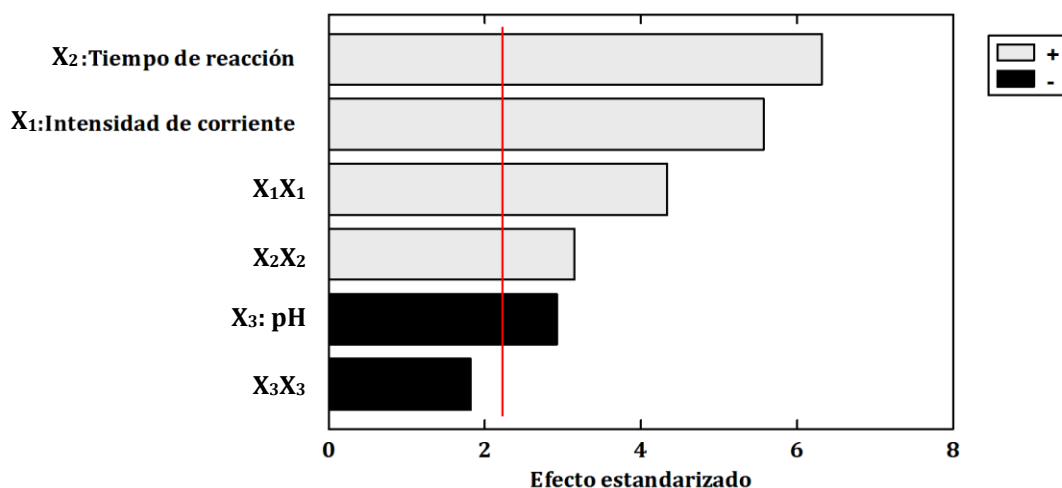


Figura 3.39. Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción del color - efluente de la etapa 3 del BRMS.

Es indiscutible que las variables más significativas para la remoción de materia orgánica medida como DQO y color en el efluente de la tercera etapa del BRMS, son el tiempo de reacción y la intensidad de corriente. Por su parte, el pH tiene un efecto estadísticamente significativo únicamente en la remoción de color. En los gráficos de efectos principales mostrados en las Figuras 3.40 y 3.41, se observa el efecto individual de cada una de estas variables. En este caso, se observa que las eficiencias de remoción de la DQO tienden a aumentar cuando se opera con las tres variables principales en sus niveles altos (+1: 5 A, 120 min y 9). En lo que al color se refiere, se obtienen mayores eficiencias cuando se opera con la intensidad de corriente y el tiempo de reacción en sus niveles altos y el pH en el bajo: 5 A, 120 min y pH 5.

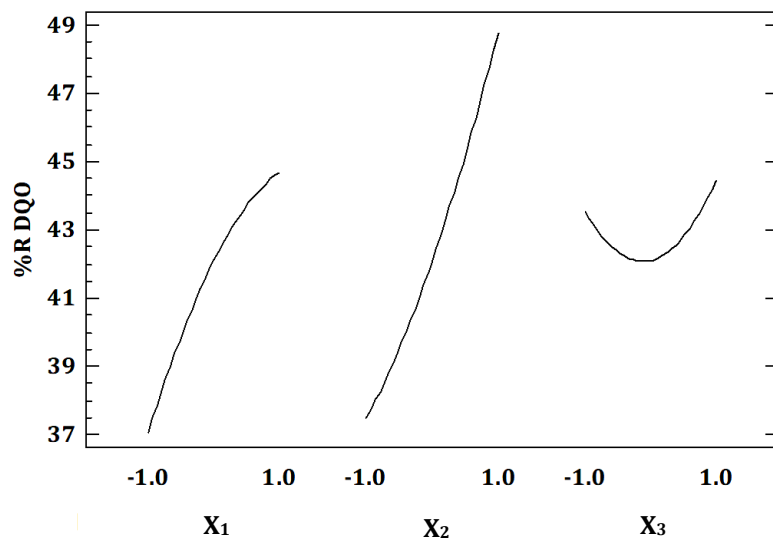
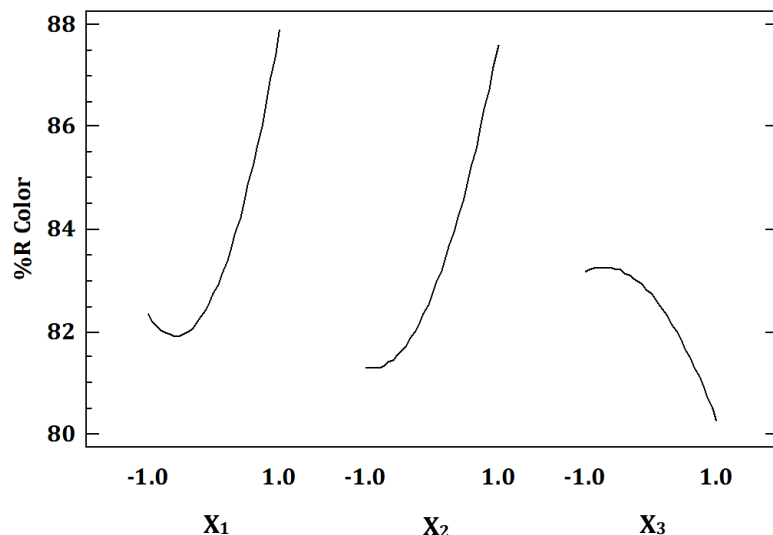


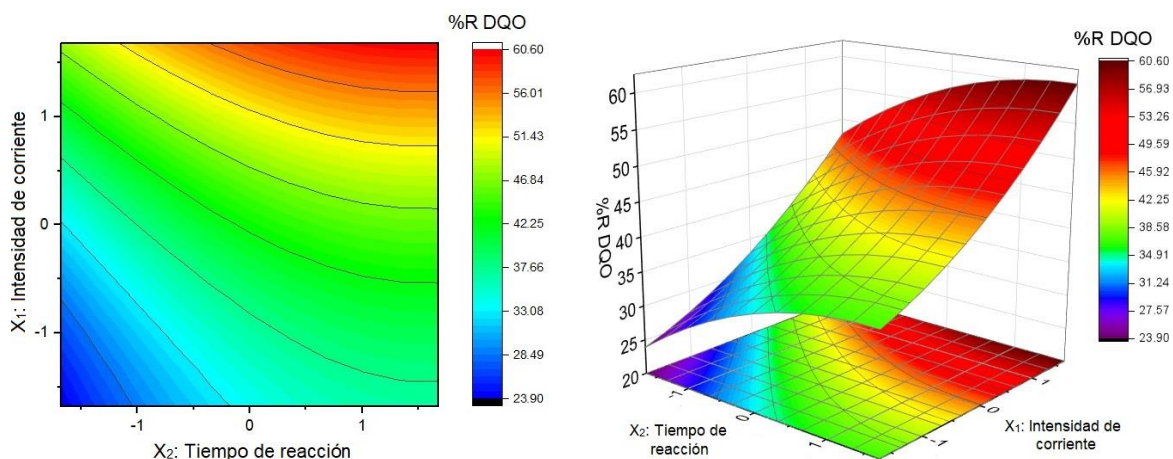
Figura 3.40. Gráfico de efectos principales para la remoción de la DQO - efluente de la etapa 3 del BRMS. X1: intensidad de corriente, X2: tiempo de reacción, X3: pH.



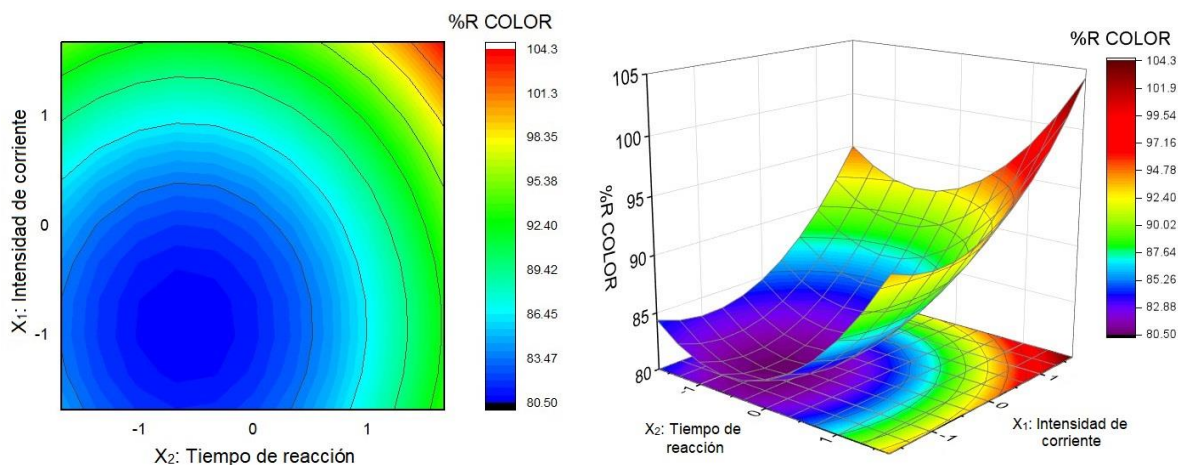


**Figura 3.41.** Gráfico de efectos principales para la remoción del color - efluente de la etapa 3 del BRMS. X<sub>1</sub>: intensidad de corriente, X<sub>2</sub>: tiempo de reacción, X<sub>3</sub>: pH.

Las Figuras 3.42 y 3.43 muestran los gráficos de contornos y de superficie de respuesta para %R DQO y %R color respectivamente; en estas se aprecia cómo las eficiencias de degradación de ambas variables tienden a aumentar al utilizar tiempos de reacción más largos e intensidades de corriente más altas. Tomando en cuenta el intervalo experimental definido en el DCC (intensidad de corriente: 2.32 [-1.68] a 5.68 A [+1.68]; tiempo de reacción: 39.55 [-1.68] a 140.45 min [+1.68]; y pH: 2.32 [-1.68] a 10.36 [+1.68]), el mayor porcentaje de degradación predicho para %R DQO fue 56.81 %, y se alcanzó con las siguientes condiciones: 5 A, 120 min de reacción y pH 9. En cambio, la mayor eficiencia de remoción predicha para el color fue 94.12 % y se consiguió con las condiciones del tratamiento número 10: 5.68 A, 90 min y pH 7 (ver Tabla 3.15).



**Figura 3.42.** Remoción de la DQO en función de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción - efluente de la etapa 3 del BRMS. (a) gráfico de contornos, (b) gráfico de superficie de respuesta.



**Figura 3.43.** Remoción del color en función de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción - efluente de la etapa 3 del BRMS. (a) gráfico de contornos, (b) gráfico de superficie de respuesta.

Una vez analizados los efectos de las variables independientes y la tendencia de las variables de respuesta, se definieron las mejores condiciones de operación para el tratamiento electroquímico del efluente de la tercera etapa del BRMS, dentro de la región experimental estudiada; estas se presentan en la Tabla 3.17. Del mismo modo, para elegir dichas condiciones se le dio prioridad a la DQO, ya que sus valores resultaron ser más bajos que los del color; así que, las mejores condiciones seleccionadas, son las que se obtuvieron para %R DQO. Ulteriormente, el %R color estimado se calculó sustituyendo los valores codificados indicados en la Tabla 3.17, en la ecuación 3.6. Siguiendo este procedimiento, se predijeron eficiencias teóricas del 57.57 y 90.71 % para la DQO y el color respectivamente.

**Tabla 3.17.** Mejores condiciones de operación obtenidas en el DCC - efluente de la etapa 3 del BRMS.

Factor	Valor codificado	Valor real	%R DQO estimado	%R Color estimado
X <sub>1</sub> : Intensidad de corriente	0.98	4.98 A		
X <sub>2</sub> : Tiempo de reacción	1.08	122.4 min	57.57	90.71
X <sub>3</sub> : pH	0.99	8.98		

### 3.6.5 Interpretación y análisis comparativo de los resultados obtenidos

Con base en la información obtenida por medio de los análisis estadísticos anteriormente presentados, es evidente que en los tres efluentes (etapas 1, 2 y 3 del BRMS), las eficiencias de remoción de la DQO y el color tienden a aumentar cuando se utilizan intensidades de corriente más elevadas y tiempos de reacción más prolongados. La razón de esto estriba en que ambos factores favorecen la oxidación por

vía directa e indirecta. En el caso de la oxidación directa, cuanto mayor es la intensidad de corriente, más grande será el flujo de electrones en la superficie del ánodo; esto aunado a un mayor tiempo de contacto entre el agua residual y la pared del electrodo, propician la degradación de los compuestos orgánicos. Por otro lado, la predominante significancia de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción por vía indirecta se debe a que ambos se encuentran estrechamente relacionados con la cantidad de electrones que entran al sistema (García, 2018), lo cual significa una mayor producción de especies oxidantes, tales como  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$  y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (Moreira *et al.*, 2017). Además, cabe recordar que el ánodo de  $\text{Ti/PbO}_2$  usado en el presente estudio, pertenece al grupo de los ánodos inactivos, que se caracterizan por tener un alto sobrepotencial de evolución de oxígeno (Panizza, 2010) y presentar interacciones débiles entre el  $\bullet\text{OH}$  adsorbido y la pared del electrodo, propiciando así la interacción del  $\bullet\text{OH}$  con los compuestos orgánicos hasta lograr su mineralización (García, 2018). Esta explicación justifica la significativa influencia de la intensidad de corriente y el tiempo de reacción en la degradación de materia orgánica medida como DQO y color en aguas residuales provenientes de la industria cosmética previamente tratadas biológicamente. Hablando de la intensidad de corriente, dista mucho de ser una buena idea el aumentar su valor indefinidamente, ya que esto fomenta la tasa de reacciones parásitas, lo que conduce a una disminución de la eficiencia de corriente y a una eliminación de contaminantes similar o incluso menor que con corrientes inferiores (Moreira *et al.*, 2017). Ahora bien, en cuanto a %R DQO, el pH no tuvo efecto estadísticamente significativo en ninguno de los casos. Se infiere que esto puede deberse a que algunos de los compuestos orgánicos contenidos en los productos cosméticos no son capaces de disociarse (altos valores del pKa) en el intervalo de pH estudiado. En %R color, el pH no fue significativo para el tratamiento de los efluentes de las etapas 1 y 2 del BRMS; no obstante, en el efluente de la etapa 3, sí lo fue. La explicación más sensata a su inesperada significancia es que se utilizaron lotes de agua residual cruda con características variables para cada etapa y muy probablemente, las moléculas de ciertas sustancias variaron de un lote a otro; moléculas que en algunos casos presentaban enlaces más fuertes que en otros, de modo que los enlaces de los colorantes u otro tipo de compuestos presentes en el agua residual utilizada en la tercera etapa, fueron más fáciles de romper electroquímicamente por influencia del pH.

De igual modo, se observó que en el tratamiento por EO del efluente de la etapa 1 del BRMS, el factor con mayor influencia sobre las dos variables de respuesta (%R DQO y %R color) fue la intensidad de corriente, seguido por el tiempo de reacción. Sin embargo, para los permeados de las etapas 2 y 3, los papeles se invirtieron; en estos, el tiempo de reacción resultó ser el factor más significativo tanto en la remoción de la DQO como del color. Esto se atribuye a que, en dichos permeados la carga orgánica fue cada vez más alta. Por ende, al haber más compuestos orgánicos que oxidar, se requiere de

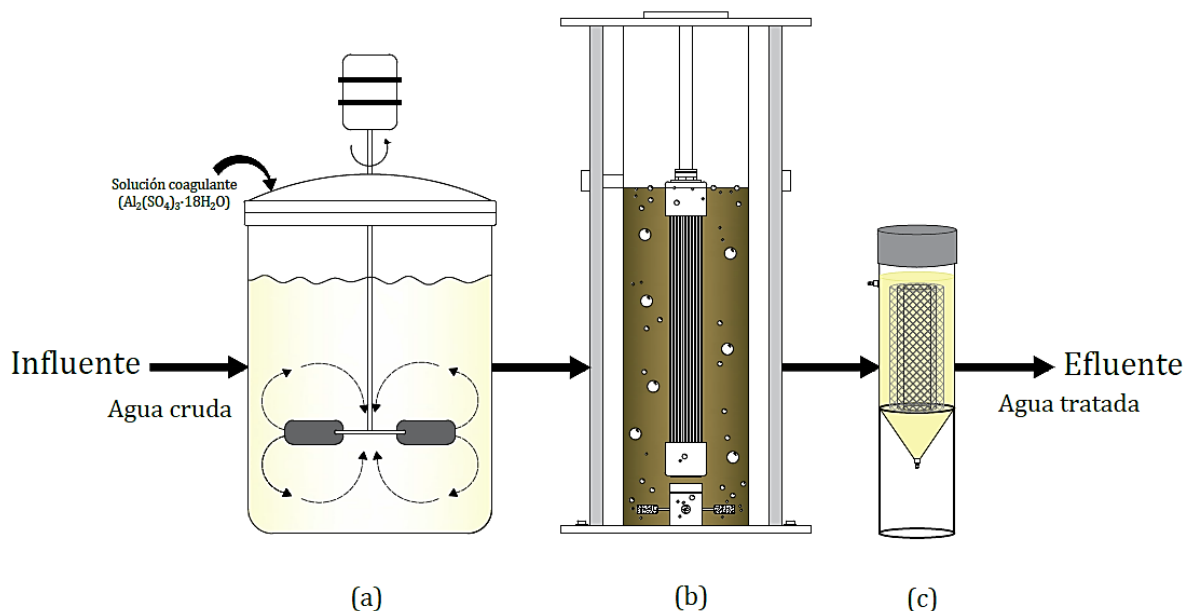
un mayor periodo de contacto entre la pared del ánodo y tales compuestos, además de una mayor cantidad de especies oxidantes, mismas que se generan a través del tiempo.

Adicionalmente, el rendimiento del proceso electroquímico en la remoción de materia orgánica medida como DQO fue relativamente bajo (10.95 % - 57.24 %). Esto se debe a que previamente el agua recibió un tratamiento biológico en un BRMS, donde se eliminaron una gran cantidad de compuestos biodegradables (por acción de los microorganismos) y no biodegradables (que fueron retenidos por la membrana), permaneciendo en el agua únicamente una pequeña fracción de compuestos orgánicos y una abundante cantidad de iones inorgánicos (por ejemplo:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), que pueden reaccionar con los  $\bullet\text{OH}$  y otras especies reactivas, dando como resultado una disminución de las eficiencias de degradación (He *et al.*, 2016). Por otro lado, Moreira *et al.* (2017) afirman que cuando la concentración de productos orgánicos es mayor, se tienen también tasas de eliminación de contaminantes más elevadas. Respecto a esto, se observó que la eficiencia de remoción de la DQO, en efecto, aumentó cuando la DQO en el influente fue más alta, obteniéndose porcentajes óptimos del 43.78, 52.22 y 57.57 % para los permeados de las etapas 1, 2 y 3 respectivamente.

En un estudio similar, Awad y Abdel (2013), evaluaron el efecto de un ánodo de  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$  modificado, sobre la oxidación de materia orgánica y color en aguas residuales reales de la industria cosmética. En sus resultados se reveló que el tiempo de reacción se encuentra relacionado con la intensidad de corriente y que un mayor tiempo de reacción, permite alcanzar eficiencias de degradación superiores. Los autores lograron remover la DQO hasta en un 98 %, lo cual se debe en gran medida a que a la solución electrolítica se le añadieron  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{NaCl}$ , con el fin de catalizar la reacción, formar radicales  $\bullet\text{OH}$  y aumentar la conductividad eléctrica.

### 3.7 Evaluación del sistema integral de tratamiento

En el presente estudio se propuso un tren de tratamiento para las aguas residuales de la industria cosmética. Este consistió en un pretratamiento por coagulación-sedimentación, en el cual se redujeron sustancialmente las concentraciones de SST, DQO, color y turbiedad; un BRMS, en el que se eliminó un alto porcentaje de la materia orgánica biodegradable por medio de las bacterias, y otro tanto de los compuestos no biodegradables que fueron retenidos por la membrana de ultrafiltración; y finalmente un reactor electroquímico, en donde se degradaron y mineralizaron gran parte de los compuestos recalcitrantes aún presentes en el agua (esto se estimó en términos de la DQO). En la Figura 3.44 se muestra el esquema del tren de tratamiento antes descrito.



**Figura 3.44.** Esquema del tren de tratamiento para aguas residuales de la industria cosmética. (a) coagulación-sedimentación, (b) BRMS, (c) reactor electroquímico.

Los parámetros de respuesta en el estudio fueron la DQO y el color. En la Tabla 3.18 se reportan las eficiencias de degradación obtenidas en cada tecnología de tratamiento y las eficiencias globales. A grandes rasgos, la mejor tecnología para remover la materia orgánica medida como DQO, fue el BRMS, lográndose eficiencias en un rango de entre 80.62 y 91.80 %; mientras que la tecnología más eficaz para reducir los niveles de color fue el reactor electroquímico, obteniéndose porcentajes de remoción de entre 93.20 y 94.74 %. No obstante, el proceso de coagulación-sedimentación implementado como pretratamiento también permitió disminuir significativamente las concentraciones de DQO y color, con eficiencias de hasta el 46.16 y 90.45 % respectivamente.

**Tabla 3.18.** Eficiencias de remoción de DQO y color por tecnología de tratamiento y globales.

Etapa	Parámetro	Eficiencias de remoción (%)			
		Coagulación - sedimentación	BRMS	Reactor electroquímico	Global
1	DQO	44.04	91.80	43.65	<b>97.41</b>
	Color	90.45	86.96	93.45	<b>99.92</b>
2	DQO	46.16	87.25	51.18	<b>96.64</b>
	Color	89.53	89.20	94.74	<b>99.94</b>
3	DQO	40.90	80.62	57.24	<b>94.96</b>
	Color	88.22	85.12	93.20	<b>99.88</b>
Desviación estándar	DQO	2.65	5.62	6.81	1.25
	Color	1.12	2.04	0.83	0.03

Nota.  $DQO_{inf}: 8,961 \pm 1,150 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $color_{inf}: 9,038 \pm 2,413 \text{ UPT-Co}$ .

De igual manera, las mayores eficiencias de remoción globales fueron 97.41 y 99.94% para la DQO y el color respectivamente. En términos de concentración, los valores más bajos alcanzados fueron 261.4 mg L<sup>-1</sup> y 6.81 UPt-Co. Nótese que en cuanto a la DQO, las eficiencias fueron disminuyendo etapa tras etapa como consecuencia del cambio en las condiciones de operación. Sin embargo, los porcentajes globales de degradación del color se mantuvieron prácticamente invariables ante este cambio. A partir de lo dicho, las mejores condiciones de operación seleccionadas corresponden a la etapa 1, esto es, coagulación-sedimentación: solución de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, dosis de 40.4 mgAl<sup>3+</sup> L<sup>-1</sup>, pH de 7 y 5 min de agitación a 300 rpm; BRMS: TRH de 2.8 d, TRS de 27.5 d, y cargas orgánicas de 0.27±0.02 kgDQO kgSSVLM<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> y 2.06±0.16 kgDQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>; y reactor electroquímico: intensidad de corriente de 5 A, tiempo de reacción de 120 min y pH de 5.

Por otra parte, la NOM-001-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles (LMP) de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Así pues, con la finalidad de conocer si los efluentes finales (salida del reactor electroquímico) cumplían con los límites especificados en dicha norma, se midieron los parámetros pertenecientes al grupo de los contaminantes básicos. En la Tabla 3.19 se presentan los resultados obtenidos. Como puede verse, los efluentes correspondientes a las etapas 1 y 2 alcanzaron la calidad requerida para descarga en ríos destinados al uso en riego agrícola; en cambio, el efluente de la etapa 3 sobrepasa el LMP de la DBO, por lo que no es apto para descargarse al medio ambiente.

**Tabla 3.19.** Características del agua residual cosmética antes y después de cada tratamiento y su cumplimiento con la normatividad vigente.

Parámetro	Unidad	Agua residual cruda	Agua residual coagulada	Permeado del BRMS			Efluente del reactor electroquímico			NOM-001-SEMARNAT-1996*
				1	2	3	1	2	3	
Temperatura	°C	25±1	24±4	25.1	23.6	21.7	31.4	30.9	32.1	N.A.
G y A	mg L <sup>-1</sup>	329±170	14.8	12.4	10.1	9.26	8.42	9.89	10.2	15
Materia flotante	mg L <sup>-1</sup>	N.D.	N.D.	Ausente			Ausente			Ausente
Sólidos sedimentables	mL L <sup>-1</sup>	N.D.	N.D.	0			0			1
SST	mg L <sup>-1</sup>	738±188	110±14	0			0			150
DBO <sub>5</sub>	mg L <sup>-1</sup>	4,201±652	2,920	185	276	331	104	135	161	150
Nitrógeno Total	mg L <sup>-1</sup>	1.9±0.7	1.47±0.3	3.4	3	0.5	1.5	1.1	0.3	40
Fósforo Total	mg L <sup>-1</sup>	15±4.8	10.2±2	2.3	1.4	0.3	1.3	0.7	0.1	20

\*LMP para descarga en ríos destinados a uso en riego agrícola.

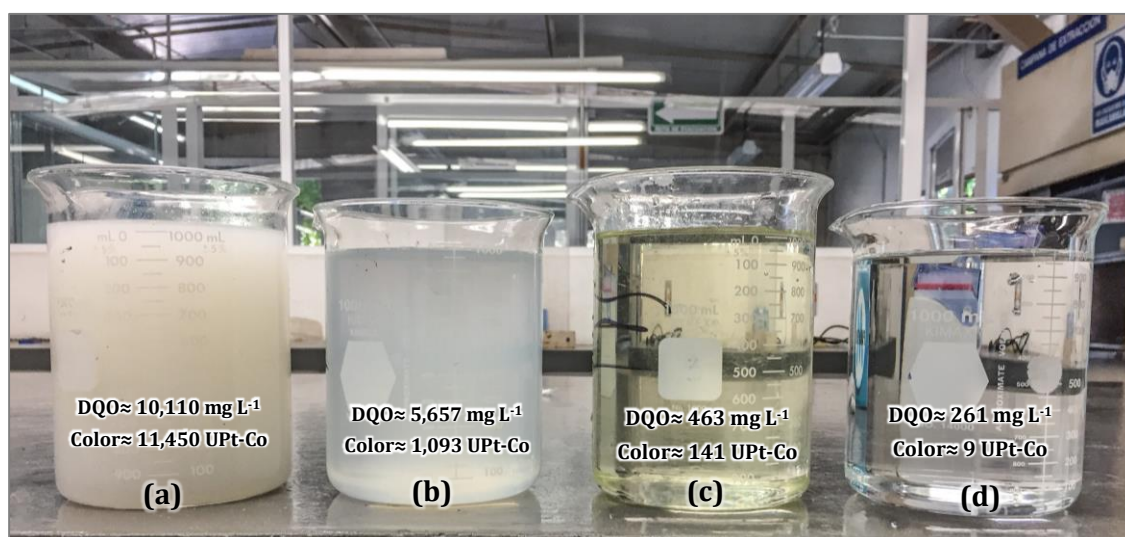
N.D.: No determinado.

N.A.: No aplica.

Con base en la información mostrada previamente en la Tabla 3.18, se resolvió que las mejores condiciones de operación fueron las que se utilizaron en la etapa 1. Sin embargo, por lo visto en la Tabla 3.19, el efluente de la etapa 2 también cumple con los requerimientos establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996. Las condiciones de la

etapa 2 fueron para coagulación-sedimentación:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , dosis de  $40.4 \text{ mgAl}^{3+} \text{ L}^{-1}$ , pH de 7 y 5 min de agitación a 300 rpm; BRMS: TRH de 2 d, TRS de 24.5 d, y cargas orgánicas de  $0.36 \pm 0.02 \text{ kgDQO kgSSVLM}^{-1} \text{ d}^{-1}$  y  $2.74 \pm 0.13 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ; y reactor electroquímico: intensidad de corriente de 5 A, tiempo de reacción de 120 min y pH 5. Dicho esto, si se deseara escalar el tren de tratamiento propuesto a un nivel industrial, resultaría más económico utilizar las condiciones de la etapa 2, ya que el TRH en el BRMS es inferior al de la etapa 1. Es importante recordar que cuanto más bajo sea el TRH, menor será el volumen del reactor, lo cual se traduce en una reducción del costo de inversión. Del mismo modo, el consumo de energía también disminuye. De acuerdo con Krzeminski *et al.* (2012), los BRMS consumen en promedio  $0.84 \text{ kWh m}^{-3}$ , de los cuales el 17 % es utilizado en la aireación biológica y el 3 % en el retrolavado. Así que, por ejemplo, para tratar  $1 \text{ m}^3$  de agua residual al día, con las condiciones de la segunda etapa se requerirían  $0.14 \text{ kWh d}^{-1}$  y  $0.025 \text{ kWh d}^{-1}$  para la aireación y los retrolavados respectivamente; mientras que empleando las condiciones de la etapa 1, se requeriría un 40 % de energía extra ( $2.8 \text{ d}/2 \text{ d}=1.4$ ):  $0.20 \text{ kWh d}^{-1}$  y  $0.035 \text{ kWh d}^{-1}$  para la aireación y los retrolavados respectivamente. Por estos motivos, las condiciones óptimas (que son aquellas que involucran el factor económico) corresponderían a la etapa 2. En cuanto al reactor electroquímico, el consumo energético y la eficiencia de corriente para las mejores condiciones de operación seleccionadas fueron de  $2.86 \text{ kWh m}^{-3}$  y 85.27 % respectivamente.

Finalmente, en la Figura 3.45 se muestra la transformación del agua residual de la industria cosmética a través de los tratamientos aplicados. Como bien puede observarse, la DQO se redujo desde 10,110 hasta  $261 \text{ mg L}^{-1}$ ; por otro lado, el color se redujo desde 11,450 a 9 UPt-Co.



**Figura 3.45.** Evolución del agua residual cosmética antes y después de cada método de tratamiento. (a) agua residual cruda, (b) agua residual coagulada, (c) permeado del BRMS [etapa 1] (d) efluente del reactor electroquímico [etapa 1].

## CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Algunos de los compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales de la industria cosmética, además de encontrarse en elevadas concentraciones, son difícilmente biodegradables. Por tal motivo, el uso individual de cualquier método de tratamiento biológico resulta insuficiente para cumplir con los límites máximos permisibles de descarga y, desde luego, los criterios de reúso. En el presente estudio se evaluó un sistema compuesto por un BRMS seguido por un reactor electroquímico en el tratamiento de estos efluentes. Asimismo, dadas las características del agua residual modelo, se implementó un proceso de coagulación-sedimentación como pretratamiento. A continuación, se dan a conocer las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos.

El rendimiento del proceso de coagulación-sedimentación varió considerablemente en función de las características de cada lote de agua residual recolectado; pero, en términos generales los mayores porcentajes de remoción alcanzados fueron: 46.16 %, 90.45 %, 90.58 % y 91.22 % para DQO, color aparente, turbiedad y SST respectivamente. Esto se logró bajo las siguientes condiciones de operación:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , dosis de  $40.4 \text{ mgAl}^{3+} \text{ L}^{-1}$ , pH de 7 y 5 min de agitación a 300 rpm. Tanto el pH como el tiempo de agitación tuvieron una importante contribución en el rendimiento. A partir de lo dicho, es innegable que la coagulación-sedimentación es eficiente como pretratamiento de las aguas residuales cosméticas; sin embargo, es importante añadir que es probable obtener eficiencias más altas si se experimenta con otras variables, o bien se amplía el intervalo de operación.

Ahora bien, el BRMS, operándose bajo las condiciones de la primera etapa de evaluación (TRH de 2.8 d, TRS de 27.5 d, y cargas orgánicas de  $0.27 \pm 0.02 \text{ kgDQO kgSSVLM}^{-1} \text{ d}^{-1}$  y  $2.06 \pm 0.16 \text{ kgDQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ), permitió remover hasta un 93.62 % de la materia orgánica medida como DQO y hasta un 89.31 % del color. Se observó que el aumento intencional de la carga orgánica y la disminución del TRH provocaron que la eficiencia de degradación de la DQO bajara, lo cual se atribuye a la acumulación de sustancias difícil o lentamente biodegradables dentro del biorreactor. Aunado a esto, los ajustes en la carga orgánica y el TRH no influyeron en la eficiencia de remoción del color, razón por la cual se infiere que el mecanismo de filtración por membrana fue el que intervino en mayor medida para tal efecto, y no tanto el proceso de biodegradación aerobia en sí. Resumiendo, en aguas residuales de la industria cosmética, el TRH y la carga orgánica influyen sobre la eficiencia de remoción de la DQO, mas no sobre la del color. Asimismo, los resultados de las pruebas de respirometría llevadas a cabo durante la operación del



BRMS, demostraron que hubo un ligero efecto inhibitorio del metabolismo microbiano causado por algunas sustancias con propiedades bactericidas presentes en los productos cosméticos, como los shampoos.

Respecto al tratamiento electroquímico, la configuración de un reactor cilíndrico con ánodo de Ti/Pb<sub>2</sub> y cátodos de Ti, resultó ser más eficiente que un reactor rectangular con ánodo de Nb/DDB y cátodo de acero. Además, el flujo de recirculación no influyó significativamente en el proceso. Por otra parte, los análisis estadísticos revelaron que los factores con mayor efecto sobre la remoción de DQO y color fueron la intensidad de corriente y el tiempo de reacción, obteniéndose mayores eficiencias cuando ambos se aplicaron en su nivel alto. De igual forma, se observó que cuanto mayor fue la concentración de la DQO en el influente, mayor fue el rendimiento del proceso. Los mejores porcentajes de remoción conseguidos de forma experimental fueron 57.24 % y 94.74 % para DQO y color respectivamente. En general, se obtuvieron mejores resultados cuando se operó bajo estas condiciones: intensidad de corriente de 5 A, tiempo de reacción de 120 min y pH de 5.

Por último, con el sistema integral de tratamiento evaluado, se obtuvieron eficiencias de remoción globales del 97.41 % y 99.92 % para la DQO y el color aparente respectivamente. En relación a lo anterior, la mejor tecnología para eliminar la materia orgánica (DQO) fue el BRMS; mientras que el color se removió mejor en el reactor electroquímico. Del mismo modo, con base en las especificaciones de la NOM-001-SEMARNAT-1996, el efluente obtenido es apto para ser descargado en ríos destinados al uso en riego agrícola, ya que cumple con los LMP de temperatura, G y A, materia flotante, sólidos sedimentables, SST, DBO, nitrógeno total y fósforo total. Resulta pues, con plena evidencia, que el sistema propuesto en este estudio representa una alternativa prometedora para tratar las aguas residuales de la industria cosmética.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ameta, S. C. (2018). Introduction. En Ameta, S. C., y Ameta, R. (Eds.), *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Emerging green chemical technology* (pp. 1-12). Londres, Reino Unido: Elsevier.
- (AOCS) The American Oil Chemists' Society. (2017). *AOCS Approved Procedure Am 5-04. Rapid Determination of Oil/Fat Utilizing High Temperature Solvent Extraction*. Illinois, E.U.A.: AOCS.
- Awad, A. M., y Abdel, N. A. (2013). Electrochemical advanced oxidation of cosmetics waste water using IrO<sub>2</sub>/Ti-modified electrode. *Desalination and Water Treatment*, 53(3), 681-688.
- Aziz, H. A., y Ramli, S. F. (2018). Recent development in sanitary landfilling and landfill leachate treatment in Malaysia. *International Journal of Environmental Engineering*, 9(3-4), 201-229.
- Banerjee, P., Dey, T., Sarkar, S., Swarnakar, S., Mukhopadhyay, A., y Ghosh, S. (2016). Treatment of cosmetic effluent in different configurations of ceramic UF membrane based bioreactor: Toxicity evaluation of the untreated and treated wastewater using catfish (*Heteropneustes fossilis*). *Chemosphere*, 146, 133-144.
- Bautista, P. (2008). *Tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética mediante el proceso Fenton y con el sistema Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* (Tesis de doctorado). Universidad Autónoma de Madrid, España.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., y Rodriguez, J. J. (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 128-134.
- Bello, L. A., Omoboye, A. J., Abiola, T.O., Oyetade, J. A., Udorah, D. O., y Ayeola, E. R. (2018). Treatment technologies for wastewater from cosmetic industry - A review. *International Journal of Chemical and Biomolecular Science*, 4(4), 69-80.
- Bennett, A. (2010). High and ultra-high purity water. *Pumps and Production-Environment*, (67), 39-42.
- Bogacki, J. P., Marcinowski, P., Naumczyk, J., y Wiliński, P. (2017). Cosmetic wastewater treatment using dissolved air flotation. *Archives of Environmental Protection*, 43(2), 65-73.
- Bogacki, J., Naumczyk, J., Marcinowski, P., y Kucharska, M. (2011). Treatment of cosmetic wastewater using physicochemical and chemical methods. *Science Technique*, 65(2), 94-97.
- Bom, S., Jorge, J., Ribeiro, H. M., y Marto, J. (2019). A step forward on sustainability in the cosmetics industry: A review. *Journal of Cleaner Production*, 225, 270-290.
- Brausch, J. M., y Rand, G. M. (2011). A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, 82(11), 1518-1532.

- (CANIPEC) Cámara Nacional de la Industria de Productos Cosméticos. (2009). *Código de Autorregulación y Ética Publicitaria de Productos Cosméticos*. México: CANIPEC.
- (CANIPEC) Cámara Nacional de la Industria de Productos Cosméticos. (2017). *Estadísticas*. México: CANIPEC.
- Chao, C., Genot, C., Rodriguez, C., Magniez, H., Lacourt, S., Fievez, A.,...van Hecke, E. (2018). Emollients for cosmetic formulations: Towards relationships between physico-chemical properties and sensory perceptions. *Colloids and Surfaces A*, 536, 156-164.
- Chaplin, B. P. (2018). Advantages disadvantages, and future challenges of the use of electrochemical technologies for water and wastewater treatment. En Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., y Scialdone, O. (Eds.), *Electrochemical water and wastewater treatment* (pp. 451-494). Óxford, Inglaterra: Elsevier- Butterworth-Heinemann.
- Cho, B. D, y Fane, A. G. (2002). Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 209(2), 391-403.
- (CONAGUA) Comisión Nacional del Agua. (2015). *Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. Introducción al tratamiento de aguas residuales municipales*. México: Secretaría de Medio ambiente y Recursos Naturales.
- (CONAGUA) Comisión Nacional del Agua. (2017). *Estadísticas del agua en México*. México: Secretaría de Medio ambiente y Recursos Naturales.
- Cosmetics Europe (2018). *Environmental sustainability. The european cosmetics industry's contribution 2017-2018*. Bruselas, Bélgica: Cosmetics Europe – The Personal Care Association.
- Defrance, L., y Jaffrin, M. Y. (1999). Comparisons between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment. *Environmental science and pollution research international*, 21(22), 12662-12670.
- Deowan, S. A., Bouhadjar, S. I., y Hoinkis, J. (2015). Membrane bioreactors for water treatment. En Basile, A., Cassano, A., y Rastogi, N. K. (Eds.), *Advances in membrane technologies for water treatment. Materials, processes and applications* (pp. 155-184). Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier.
- Dias de Melo, E., Mounteer, A. H., De Souza, L. H., Barros, R. C., y Ferreira, I. M. (2013). Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 329-334.
- (DOF) Diario Oficial de la Federación. Ley de Aguas Nacionales. Texto vigente. Última reforma publicada. *Diario Oficial de la Federación*. Ciudad de México. 06 de enero de 2020.
- (DOF) Diario Oficial de la Federación. Ley General de Salud. Texto vigente. Última reforma publicada. *Diario Oficial de la Federación*. Ciudad de México. 01 de junio de 2021.

- (DOF) Diario Oficial de la Federación. 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. Única sección. *Diario Oficial de la Federación*. Ciudad de México. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, 6 de enero de 1997, pp. 68-85.
- Douguet, M., Picard, C., Savary, G., Merlaud, F., Loubat-bouleuc, N., y Grisel, M. (2017). Spreading properties of cosmetic emollients: Use of synthetic skin surface to elucidate structural effect. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 154, 307-314.
- Dunn, K. (2019). *Process improvement using data*. Hamilton, Canadá: McMaster University.
- (EPA) Environmental Protection Agency. (2004). *Activated sludge process control manual*. E.U.A.: USEPA.
- Esplugas, S., Bila, D. M., Kraue, L.G., y Dezotti, M. (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDC's) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 631-642.
- Estrada-Arriaga, E. B., Mijaylova, P., y García-Sánchez, L. (2015). Effect of mixed liquor volatile suspended solids on membrane fouling during short and long-term operation of membrane bioreactor. *Ingeniería y Ciencia*, 11(21), 137-155.
- Estrada-Arriaga, E. B., Mijaylova-Nacheva, P., Moeller-Chávez, G., Mantilla-Morales, G., Ramírez-Salinas, N., y Sánchez-Zarza, M. (2013). Presencia y tratamiento de compuestos disruptores endócrinos en aguas residuales de la Ciudad de México empleando un bioreactor con membranas sumergidas. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 14(2), 275-284.
- Fane, A. G., Tang, C. Y., y Wang, R. (2011). 4.11 - Membrane technology for water: Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis. *Treatise on Water Science*, 4, 301-335.
- Friha, I., Feki, F., Karray, F., y Sayadi, S. (2012). A pilot study for cosmetic wastewater treatment using a submerged flat sheet membrane biorreactor. *Procedia Engineering*, 44, 819-820.
- Friha, I., Karray, F., Feki, F., Jlaiel, L., y Sayadi, S. (2014). Treatment of cosmetic industry wastewater by submerged membrane bioreactor with consideration of microbial community dynamics. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 88, 125-133.
- Fukui, E. (2017). Water. En Sakamoto, K., Lochhead, R. Y., Maibach, H. I., y Yamashita, Y. (Eds.), *Cosmetic science and technology: theoretical principles and applications* (pp. 159-169). Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier.
- García, J. D. (2018). *Oxidación electroquímica de compuestos farmacéuticos presentes en el agua residual* (Tesis de doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Georgalas, A. (2014). Formulating with natural colors. *Cosmetics and toiletries*, 129, 68.

- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., y Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52-73.
- Giwa, A., Dindi, y A., Kujawa, J. (2019). Membrane bioreactors and electrochemical processes for treatment of wastewaters containing heavy metal ions, organics, micropollutants and dyes: Recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 370, 172-195.
- Glaze, W. H., Kang, J. W., y Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), 335-352.
- González, A. A. (2013). *Evaluación del cumplimiento ambiental y propuesta de plan de acción de mejora de un beneficio de hule en el estado de Veracruz* (Tesis de especialidad). Universidad Veracruzana, México.
- Goswami, L., Kumar, R. V., Borah, S. N., Manikandan, N. A., Pakshirajan, K., y Pugazhenti, G. (2018). Membrane bioreactor and integrated membrane bioreactor systems for micropollutant removal from wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 26, 314-328.
- Guo, L., Li, X., y Chen, G. (2010). Techniques of electrode fabrication. En Comninellis, C., y Chen, G. (Eds.), *Electrochemistry for environment* (pp. 55-98). Nueva York, EUA: Springer.
- Gutiérrez, H., y de la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos (2 ed.)*. México: McGraw-Hill.
- Hayase, M. (2017). Water. En Sakamoto, K., Lochhead, R. Y., Maibach, H. I., y Yamashita, Y. (Eds.), *Cosmetic science and technology: theoretical principles and applications* (pp. 149-154). Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier.
- He, J., Yang, X., Men, B., y Wang, D. (2016). Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 39, 97-109.
- Herman, S. (2017). Introduction to Cosmetic Materials. En Sakamoto, K., Lochhead, R. Y., Maibach, H. I., y Yamashita, Y. (Eds.), *Cosmetic science and technology: theoretical principles and applications* (pp. 267-283). Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier.
- Hopkins, Z. R., y Blaney, L. (2016). An aggregate analysis of personal care products in the environment: Identifying the distribution of environmentally-relevant concentrations. *Environmental International*, 92-93, 301-316.
- Judd, S. (2011). *The MBR Book. Principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*. Segunda edición. Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier.
- Juliano, C., y Magrini, G. A. (2017). Cosmetic ingredients as emerging pollutants of environmental and health concern. A Mini-review. *Cosmetics*, 4(2), 1-18.

- Kapalka, A., Fóti, G., y Comninellis, C. (2010). Basic principles of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. En Comninellis, C., y Chen, G. (Eds.), *Electrochemistry for environment* (pp. 1-23). Nueva York, EUA: Springer.
- Krzeminski, P., van der Graaf, J. H. J. M., y van Lier, J. B. (2012). Specific energy consumption of membrane bioreactor (MBR) for sewage treatment. *Water Science & Technology*, 65(2), 380-392.
- Ladewig, B., y Al-Shaeli, M. N. Z. (2017). *Fundamentals of membrane bioreactors. Materials, Systems and Membrane Fouling*. Singapur: Springer.
- Lasky, J. (2019). Surfactant. *Salem Press Encyclopedia of Science*. 2p.
- Lee, J.D., Lee, J.Y., Kwack, S.J., Shin, C. Y., Jang, H. J., Kim, H. Y., ... Kim, K. B. (2019). Risk assessment of triclosan, a cosmetic preservative. *Toxicological research*, 35(2), 137-154.
- López, A. L. (2019). *Optimización de los procesos de formulación para la obtención de productos de la industria cosmética* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Lores, M., Llompart, M., Alvarez-Rivera, G., Guerra, E, Vila, M., Celeiro, M.,...Garcia-Jares, C. (2016). Positive lists of cosmetic ingredients: Analytical methodology for regulatory and safety controls - A review. *Analytica Chimica Acta*, 915, 1-26.
- Majumdar, B., y Chatterjee, G. (2017). Sunscreen- the double edged sword. *Clinics in Oncology*, 2, 1-3.
- Makenlly, E. (2020). *Remoción de contaminantes emergentes en reactor aerobio con biomasa inmovilizada y membranas sumergidas* (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Melin, T., Jefferson, B., Bixio, D., Thoeye, C., De Wilde, W., De Koning, J., ... Wintgens, T. (2006). Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 187(1-3), 271-282.
- Metcalf y Eddy. (2014). *Wastewater engineering: Treatment and resource recovery*. Quinta edición. Nueva York, EUA: McGraw Hill.
- Miyahara, R. (2017). Emollients. En Sakamoto, K., Lochhead, R. Y., Maibach, H. I., y Yamashita, Y. (Eds.), *Cosmetic science and technology: theoretical principles and applications* (pp. 245-253). Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier.
- Moeller, G., Sandoval, L., Ramírez, A., Ramírez, E., Cardoso, L., Escalante, V., ... Ortiz, G. (2011). *Tratamiento de aguas residuales*. Jiutepec, México: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Molins-Delgado, D., Távora, J., Díaz-Cruz, M. S., y Barceló, D. (2017). UV filters and benzotriazoles in urban aquatic ecosystems: The footprint of daily use products. *Science of the Total Environment*, 601-602, 975-986.

- Monsalvo, V. M., Lopez, J., Mohedano, A. F., y Rodriguez, J. J. (2014). Treatment of cosmetic wastewater by a full-scale membrane bioreactor (MBR). *Environmental science and pollution research international*, 21(22), 12662-12670.
- Montgomery, D. C. (2013). *Design and analysis of experiments (8 ed.)*. Nueva York, EUA: Wiley.
- Moreira, F. C., Boaventura, R. A.R., Brillas, E., y Vilar, V. J.P. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217-261.
- Muff, J. (2014). Electrochemical oxidation-A versatile technique for aqueous organic contaminant degradation. En Søgaaard, E. G. (Ed.), *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water. Fundamentals and Applications* (pp. 75-134). Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier.
- Munguía, S. (2018). *Plan de negocios: Creación de una empresa comercializadora de materia prima (industria cosmética y cuidado personal)* (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Nakama, Y. (2017). Surfactants. En Sakamoto, K., Lochhead, R. Y., Maibach, H. I., y Yamashita, Y. (Eds.), *Cosmetic science and technology: theoretical principles and applications* (pp. 231-244). Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier.
- Naumczyk, J., Bogacki, J., Marcinowski, P., y Kowalik, P. (2014). Cosmetic wastewater treatment by coagulation and advanced oxidation processes. *Environmental Technology*, 35(5), 541-548.
- Naumczyk, J., Marcinowski, P., y Bogacki, J. (2017). Treatment of highly polluted cosmetic wastewater. *Environment Protection Engineering*, 44(2), 25-40.
- Núñez, C. (2017). *Aplicación de un reactor electroquímico dotado de electrodos de diamante dopado con boro para la eliminación del compuesto propranolol* (Tesis de maestría). Universidad Politécnica de Valencia, España.
- Oller, I., Malato, S., y Sánchez-Pérez, L. A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4141-4166.
- Pan, Z., Song, C., Li, L., Wang, H., Pan, Y., Wang, C., ... Feng, X. (2019). Membrane technology coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment: Recent advances and future prospects. *Chemical engineering journal*, 376, 120909.
- Panizza, M. (2010). Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. En Comninellis, C., y Chen, G. (Eds.), *Electrochemistry for environment* (pp. 25-54). Nueva York, EUA: Springer.

- Perdigón-Melón, J. A., Carbajo, J. B., Petre, A. L., Rosal, R., y García-Calvo, E. (2010). Coagulation-Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 127-132.
- Polonini, H. C., Lopes, R. S., Beatriz, A., Gomes, R. S., Silva, A. O., de Lima, R. V.,...de Lima, D. P. (2014). Synthesis and evaluation of octocrylene-inspired compounds for UV-filter activity. *Química Nova*, 37(6), 1004-1009.
- Puyol, D., Monsalvo, V. M., Mohedano, A. F., Sanz, J. L., y Rodriguez, J. J. (2011). Cosmetic wastewater treatment by upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 1059-1065.
- (PwC) PricewaterhouseCoopers (2019). *The value of fragrance. A socio-economic contribution study for the global fragrance industry*. Reino Unido: PwC.
- Quiñones, I. (2017). *Remoción de contaminantes emergentes en aguas residuales utilizando reactores anóxico y aerobio con membrana sumergida* (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Rosen, M. J., y Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena*. Cuarta edición. Nueva Jersey, EUA: Wiley.
- (SEMARNAT) Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2013). *Informe de la situación del medio ambiente en México. Compendio de estadísticas ambientales, indicadores clave, de desempeño ambiental y de crecimiento verde edición 2012*. México: SEMARNAT.
- Solís, R., Laines, J. R., y Hernández, J. R. (2012). Mezclas con potencial coagulante para clarificar aguas superficiales. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 28(3), 229-236.
- Snyder, R., y Wynner, D. (2017) *Activated sludge process control. Training manual for wastewater treatment plant operators*. Gaylord, EUA: State of Michigan Department of Environmental Quality.
- Stephenson, T., Judd, S., Jefferson, B., y Brindle, K. (2000). *Membrane bioreactors for wastewater treatment*. Londres, Reino Unido: IWA Publishing.
- Tækker, H. (2014). Membrane filtration in water treatment - removal of micropollutants. En Søgaard, E. G. (Ed.), *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water. Fundamentals and Applications* (pp. 199-248). Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier.
- Tobajas, M., Polo, A. M., Monsalvo, V. M., Mohedano, A. F., y Rodriguez, J. J. (2014). Analysis of the operating conditions in the treatment of cosmetic wastewater by sequencing batch reactors. *Environmental Engineering and Management Journal*, 13(12), 2955-2962.
- Valerdi, E. (2019). *Tratamiento de aguas residuales de la industria textil mediante biodegradación aerobia seguida por oxidación electroquímica* (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México.



- Vita, N. A., Brohem, C. A., Canavez, A. D. P. M., Oliveira, C. F. S., Kruger, O., Lorencini, M., y Carvalho, C. M. (2018). Parameters for assessing the aquatic environmental impact of cosmetic products. *Toxicology Letters*, 287, 70-82.
- Wiliński, P. R., Marcinowski, P. P., Naumczyk, J., y Bogacki, J. (2017). Pretreatment of cosmetic wastewater by dissolved ozone flotation (DOF). *Desalination and Water Treatment*, 71, 95-106.
- Wu, J., Zhang, H., Oturan, N., Wang, Y., Chen, L., y Oturan, M. A. (2012). Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) anode. *Chemosphere*, 87(6), 614-620.
- Yang, H., Zhang, F., y Wu, H. (2018). Review on life cycle of parabens: synthesis, degradation, characterization and safety analysis. *Current Organic Chemistry*, 22(8), 1-13.
- Yamamoto, K., Hiasa, M., Mahmood, T., y Matsuo, T. (1989). Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. *Water Science & Technology*, 21(4-5), 43-54.
- Yoon S.-H., (2016). *Membrane bioreactor processes. Principles and applications*. Boca Ratón, Florida, EUA: CRC Press.
- Zaviska, F., Drogui, P., y Pablo, G. (2012). Statistical optimization of active chlorine production from a synthetic saline effluent by electrolysis. *Desalination*, 296, 16-23.
- Zhang, C., Ning, K., Guo, Y., Chen, J., Liang, C., Zhang, X., ... Guo, L. (2015). Cosmetic wastewater treatment by a combined anaerobic/aerobic (ABR+UBAF) biological system. *Desalination and Water Treatment*, 53(6), 1606-1612.