

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

# INSTITUTO INTERAMERICANO DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS DEL AGUA

TRATAMIENTO POR ELECTROCOAGULACIÓN EN BATCH Y EN FLUJO CONTINUO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.

# TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS DEL AGUA

Presenta:

I.C. PERLA FABIOLA CARMONA CARMONA

TUTORA ACADÉMICA: DRA. IVONNE LINARES HERNÁNDEZ TUTORA AJUNTA: DRA. GUADALUPE VÁZQUEZ MEJÍA

TOLUCA, MÉXICO, OCTUBRE 2019.



#### RESUMEN

El presente estudio, consistió en el tratamiento de agua residual industrial, en un reactor electroquímico tipo batch y posteriormente en un reactor en flujo continuo para la remoción de la demanda química de oxígeno (DQO), color y turbiedad, con una configuración electródica de ánodo y cátodo de magnesio. Diferentes condiciones de operación se aplicaron; para el rector en batch, cinco diferentes valores de pH, densidad de corriente (J) y tiempo de contacto. Para el rector en flujo continuo, caudal de entrada y densidad de corriente (J). Así mismo, se construyó un modelo digital mediante el software Ansys Fluent, el cual permitió visualizar el campo de presiones y velocidades dentro del reactor en flujo continuo.

En el reactor en batch, los resultados mostraron que bajo las condiciones de pH 7.12, densidad de corriente de 88.66 A/m<sup>2</sup> y 75 min de tiempo de contacto, se obtuvo la eficiencia máxima de remoción de la DQO (63.52%), 97.14% y 99.32% para color y turbiedad respectivamente.

El valor de pH inicial de 7.12 fue considerado para todos los experimentos en flujo continuo; las condiciones que reportaron la máxima eficiencia fueron: densidad de corriente 440 A/m<sup>2</sup> y 20 mL/min de caudal, con 46.58%, 95.96% y 87.19% de eficiencia de remoción para DQO, color y turbiedad, respectivamente.

La modelación, en el software ANSYS FLUENT mostró que dentro del reactor, las velocidades y la geometría del mismo, permiten una baja turbulencia al interior, lo que dificulta la mezcla del coagulante generado in situ, promoviendo una eficiencia de remoción no mayor del 60% de los parámetros estudiados.

#### ABSTRACT

The present study consisted in the treatment of industrial wastewater, in a batch electrochemical reactor and subsequently in a continuous flow reactor for the removal of chemical oxygen demand (COD), color and turbidity, both with an electrodes configuration: anode and magnesium cathode. The operation variables were carried out with five different values of pH, current density ant contact time. Continuous reactor was operated under five conditions of current density and inlet flow. After experimentation, a digital model made by Ansys Fluent was carried to investigate the velocity and pressure camps inside the continuous reactor.

Batch reactor showed that under conditions of pH 7.12, current density 88.66 A/m<sup>2</sup> and 90 minutes of operating time, the maximum efficiency conditions were founded whit 63.52%, 97.14% and 99.32% of COD, color and turbidity, respectably.

The continuous reactor operated with pH value of 7.12 to every experiments, the maximum efficiency were founded with 440  $A/m^2$  of current density and 20 mL/ min of inlet flow. 46.58%, 95.96% and 87.19% were the maximum removal value by COD, color and turbidity respectably.

The modeling, in the ANSYS FLUENT software, showed that within the reactor, the speeds and geometry of the reactor allow a low turbulence inside, which makes it difficult to mix the coagulant generated in situ, generating a removal efficiency of no more than 60% of the parameters studied.

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales procesos biológicos utilizados en el tratamiento de aguas residuales 5
Tabla 2. Tecnologías electroquímicas en el tratamiento de aguas residuales7
Tabla 3. Comparación entre sistemas en batch y en continuo       10
Tabla 4. Intervalo de densidades de corriente y pH    12
Tabla 5. Estado del arte, sistemas en batch13
Tabla 6. Estado del arte, sistemas en continuo14
Tabla 7. Métodos y Normas Mexicanas para la caracterización físico-química de lamuestra.21
Tabla 8. Factores y niveles del diseño de experimento en batch    25
Tabla 9. Factores y niveles del diseño de experimento base, reactor en continuo27
Tabla 10. Caracterización de los electrodos de Mg    33
Tabla 11. Caracterización inicial del agua residual
Tabla 12. Parámetros de operación del sistema batch    37
Tabla 13. Caracterización final del agua residual61
Tabla 14. Relación de minerales comparados visualmente con el difractograma de lafigura 38.68
Tabla 15. Relación de minerales comparados visualmente en el espectro de lodo de agua
residual tratada en batch y en continuo70
Tabla 16. Propiedades de fluorescencia antes y después de un tratamientoelectroquímico.73

# **INDICE DE FIGURAS**

Figura 1. Esquema de una celda electrolítica7
Figura 2. Tipos de reactores en continuo: a) reactor de tanque agitado (CSTR); b) reactor flujo pistón (PFR) y c) reactor de corriente lateral diferencial (DSR)
Figura 3. Diagrama de distribución de especies para el sistema magnesio-agua a 25°C.12
Figura 4. Diagrama de flujo del tratamiento de aguas residuales en batch22
Figura 5. Sistema de electrocoagulación en batch23
Figura 6. Diagrama de flujo del tratamiento de aguas residuales en continuo26
Figura 7. Sistema de electrocoagulación en continuo27
Figura 8. Reactor en flujo continuo, dibujado en el programa AutoCAD
Figura 9. Cuerpo del reactor y llenado del volumen31
Figura 10. Cuerpo del reactor y llenado del volumen31
Figura 11. EDS de electrodos de Mg34
Figura 12. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de la DQO; ♦ 0.66 A; ■ 1.00 A; ▲1.50 A; ● 2.00 A y ж 2.34 A
Figura 13. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de color; ♦ 0.66 A; ■ 1.00 A; ▲ 1.50 A; ● 2.00 A у ж 2.34 A
Figura 14. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de la turbiedad; ♦ 0.66 A; ■ 1.00 A; ▲1.50 A; ● 2.00 A y ж 2.34 A40
Figura 15. Temperatura final en °C respecto a la inicial (19°C), del proceso de EC a diferentes densidades de corriente. ♦: incremento de temperatura en °C41
Figura 16. Efecto del pH en la remoción de la DQO; ♦ pH 7.12; ∎ pH 7.6; ▲pH 8.3; ● pH 9.0; - pH 9.4842
Figura 17. Efecto del pH en la remoción de color en función del tiempo de contacto; ♦ pH
7.12; ■ pH 7.6; ▲ pH 8.3; ● pH 9.0; ж pH 9.48

Figura	18. Efecto	o del pH en la	remoción a	le turbiedad	en función	del tiempo d	e contacto; 🔶
pH 7.12	2; <b>∎</b> pH 7.	6; ▲pH 8.3; •	рН 9.0; ж	oH 9.48			43

*Figura 19. Gráfica de superficie de la remoción de la DQO; valores óptimos de operación: pH 7.12; densidad de corriente 201.5 A/m<sup>2</sup>; tiempo de contacto: 75 min.......45* 

Figura 21. Gráfica de superficie de la remoción de turbiedad, valores óptimos de operación: pH 7.1; densidad de corriente 201.00 A/m<sup>2</sup>; tiempo de contacto 90 min........46

Figura 26. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de Color en función del tiempo de contacto;  $\blacklozenge$  160;  $\blacksquare$  200;  $\blacktriangle$  300; x 400; x 440 (A/m<sup>2</sup>)......53

Figura 27. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de Turbiedad en función del tiempo de contacto;  $\blacklozenge$  160;  $\blacksquare$  200;  $\blacktriangle$  300; x 400; x 440 (A/m<sup>2</sup>)......54

Figura 30. Efecto del caudal en la remoción de color, ♦ 18.33; ■ 20.00; ▲ 23.33; X 26.67; ж28.33 (mL/min)
Figura 31. Efecto del caudal en la remoción de la turbiedad, ♦ 18.33; ■ 20.00; ▲ 23.33; X 26.67; ж28.33 (mL/min)
Figura 32. Gráfica de superficie del efecto combinado del caudal y densidad de corriente en la remoción de la DQO, software Minitab 1857
Figura 33. Gráfica de superficie del efecto combinado del caudal y densidad de corriente en la remoción de Color, software Minitab 18
Figura 34. Gráfica de superficie del efecto combinado del caudal y densidad de corriente en la remoción de Turbiedad, software Minitab 1858
Figura 35. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de la remoción de la DQO, donde A Caudal Q (rpm); B Densidad de corriente (J), software Minitab 1859
Figura 36. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de la remoción de COLOR, donde A Caudal Q (rpm); B Densidad de corriente (J), software Minitab 1859
Figura 37. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de la remoción de turbiedad, donde A Caudal Q (rpm); B Densidad de corriente (J), software Minitab 1860
Figura 38. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis elemental (EDS) de los lodos residuales a) agua residual cruda, b) agua tratada por EC batch, c) agua tratada por EC continuo
Figura 39. Espectro del lodo de agua residual cruda, analizado mediante difracción de rayos X. Difractograma de minerales presentes en la muestra de lodo de agua residual cruda. Clorita-Rojo; Crossita-Azul; Richterita-Verde; Piroaurita-Rosa; Langbeinita-Marron. 
Figura 40. Comparación visual del espectro de la Richterita y la muestra de lodo de agua residual cruda
Figura 41. Espectro DRX, de la muestra de agua tratada en batch a) y en continuo b)70

Figura 42. Difractograma de minerales presentes en la muestra de lodo de agua tratada por EC en batch a) (Piroaurita-Rojo; Monacita-Azul), en continuo b) (Piroaurita-Azul) .....71

Figura 43. Matriz de excitación-emisión del agua cruda74
Figura 44. Matriz de excitación-emisión del efluente del reactor batch
Figura 45. Matriz de excitación-emisión del efluente del reactor continuo
Figura 46. Espectros Infrarrojo: agua cruda (−), tramiento EC batch (−), tratamiento EC continuo (−)
Figura 47 (a, b). Velocidad total del flujo en el reactor. a) Contorno en plano vertical; b) Líneas de corriente, vista en isométrico
Figura 48. Contorno de energía cinética de turbulencia del flujo en el reactor
Figura 49. Velocidad promedio (●) y máxima (♦), con un caudal de 20 ml/min80
Figura 50. Perfiles de velocidad vertical relativa, positiva y máxima relativa (●), positiva (▲) y máxima relativa (■)

# CONTENIDO

1.	INT	ROD	DUCCIÓN	1
2.	MA	RCO	TEÓRICO	3
2	.1.	Agu	as residuales industriales en México	3
2	.2.	Trat	tamiento convencional de aguas residuales	4
2	.3.	Trat	tamiento electroquímico de aguas residuales	6
	2.3	.1.	Electroquímica	6
	2	.3.1.	1. Celdas electroquímicas	6
	2.3	.2.	Tecnologías electroquímicas para el tratamiento de aguas residuales	7
2	.4.	Elec	ctrocoagulación	8
	2.4	.1.	Celdas de electrocoagulación	9
	2.4	.2.	Reactores de electrocoagulación	9
	2.4	.3.	Factores que intervienen en el proceso de electrocoagulación	11
	2	.4.3.	1. Densidad de corriente	11
	2	.4.3.2	2. рН	12
	2	.4.3.3	3. Conductividad eléctrica	13
	2.4	.4.	Investigaciones en tecnologías de EC	13
2	.5.	Мос	delación con Dinámica de Fluidos Computacional (CFD)	14
3.	JUS	STIFI	CACIÓN	17
4.	HIP	ÓTE	SIS	19
5.	OB	JETI	VOS	20
5	.1.	Obj	etivo general	20
5	.2.	Obj	etivos específicos	20
6.	ME	TOD	OLOGÍA	21
6	.1.	Mue	estra de aguas residuales	21
6	.2.	Dia	grama de flujo de la fase experimental	22
	6.2	.1.	Reactor en Batch	22
	6	.2.1.	1. Diseño y construcción del reactor	22
	6	.2.1.2	2. Caracterización de la muestra de aguas residuales	23
	6	.2.1.3	3. Espectroscopia de fluorescencia	23
	6	.2.1.4	4. Caracterización de los electrodos de Mg	24
	6	.2.1.	5. Diseño experimental	24

	6.2.1	.6.	Evaluación del costo de operación	25
	6.2.2.	Rea	actor en flujo continuo	26
	6.2.2	2.1.	Diseño y construcción del reactor	26
	6.2.2	2.2.	Diseño experimental	27
	6.3. Ca	aracte	rización de lodos	28
	6.3.1. de ene	Mic rgía c	croscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectrometría de d le rayos X (EDS)	ispersión 28
	6.3.2.	Difi	racción de rayos X	28
	6.4. Es	pectr	oscopia infrarrojo	29
	6.5. An	álisis	hidrodinámico del reactor mediante CFD	29
	6.4	Ca	racterización de los lodos	32
7.	RESUL	TAD	OS Y DISCUSIÓN	33
	7.1. Ca	aracte	rización de los electrodos	33
	7.2. Ca	aracte	rización inicial del agua residual	34
	7.3. Tra	atami	ento por electrocoagulación	37
	7.3.1.	Sis	tema batch	37
	7.3.1	.1.	Efecto de la densidad de corriente	37
	7.3.1	.2.	Efecto de la temperatura	40
	7.3.1	.3.	Efecto del pH	41
	7.3.1	.4.	Efecto de las variables conjuntas del sistema batch	44
	7.3.1	.5.	Modelo matemático	47
	7.3.1	.6.	Estimación del costo de operación	49
	7.3.2.	Sis	tema en continuo	51
	7.3.2	2.1.	Efecto de la densidad de corriente	51
	7.3.2	2.2.	Efecto del caudal de entrada	55
	7.3.2	2.3.	Efecto de las variables conjuntas del sistema en continuo	57
	7.3.2	2.4.	Modelo matemático	60
	7.4. Me	ecanis	smo de reacción del sistema electroquímico	61
	7.5. Ca	aracte	rización final del agua residual tratada por EC	61
	7.5.1.	Sis	tema Batch	62
	7.5.2.	Sis	tema continuo	65

7.6. Carac mediante ME	cterización de lodos residuales antes y después del tratamiento por EC, EB, EDS y DRX	56
7.6.1. N	1EB y EDS	56
7.6.2. D	Difracción de rayos X	58
7.7. Espec	ctroscopia de Fluorescencia	72
7.8. Espec	ctroscopia infrarrojo	75
7.9. Hidroo	dinámica del reactor estimada mediante CFD	77
8. CONCLUS	SIONES	33
9. Bibliografía	a8	35
10. ANEXO	S	92

#### 1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento del sector industrial y los cambios en procesos de manufactura, han provocado un incremento en volumen y complejidad de las aguas residuales descargadas al medio ambiente. Estos efluentes industriales, pueden contener residuos tóxicos, mismos que deben ser reducidos o eliminados con el fin de proteger el ambiente y la salud pública (Araújo et al. 2005).

Algunos contaminantes relacionados con la descarga de aguas residuales industriales pueden ser: temperaturas extremas, excesiva cantidad de grasas y aceites, sólidos suspendidos, olores, gases corrosivos, metales pesados, patógenos, ácidos, sales, entre otros (Yavuz & Ogütveren 2018), (Ranade & Bhandari 2014). En este sentido, el tratamiento de aguas residuales sirve a múltiples objetivos, algunos de ellos, proteger el ambiente y conservar el agua potable. Las aguas residuales tratadas, se considera en gran parte de las ciudades del mundo una fuente suplementaria para usos como en agricultura, riego de jardines y parques, actividades industriales, recarga de agua subterránea, usos recreativos entre otros (Metcalf & Eddy 2003).

En años recientes, los procesos electroquímicos, han incrementado el interés por ser utilizados en el tratamiento de aguas residuales, uno de estos procesos es la Electrocoagulación (EC). Investigaciones actuales en EC, muestran su eficiencia de remoción de contaminantes como la DQO (Yavuz & Ogütveren 2018), (Akbay, Akarsu & Kumbur 2018), Fósforo (Omwene, Kobya & Can 2018), metales pesados (Xu et al. 2018), (Al-Qodah & Al-Shannag 2017), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) (Gong et al. 2017), colorantes (Amour et al. 2015), (Pirkarami & Olya 2014), nutrientes (Tian et al. 2016), entre otros.

Las ventajas del uso del proceso de EC, incluyen una alta remoción de partículas suspendidas, reactores compactos y fáciles de operar, requerimientos mínimos o nulos de reactivos químicos, costo relativamente bajo de operación y la posibilidad de automatizar el sistema completo (Vasudevan, Lakshmi & Sozhan 2009).

En esta investigación, se realizó un proceso de electrocoagulación con electrodos de Mg en un reactor tipo batch y en flujo continuo, a una muestra de aguas residuales industriales; obtenida de una planta de tratamiento, ubicada en el municipio de Lerma, Estado de México; para la remoción de DQO, color y turbiedad. Los parámetros estudiados y su efecto en el proceso fueron, pH, densidad de corriente y tiempo de contacto, para obtener la máxima eficiencia de remoción.

Una vez obtenidos los parámetros de operación más eficientes, estos se utilizaron para operar un reactor en flujo continuo; en este reactor, se evaluó el efecto de la variación del caudal de entrada, y la densidad de corriente, en la eficiencia de remoción de la DQO, turbiedad y color.

#### 2. MARCO TEÓRICO

#### 2.1. Aguas residuales industriales en México

La industria y la energía representan el 19% total de la demanda de agua. En 2011, la extracción hídrica total nacional para usos consuntivos alcanzó los 80.3 km<sup>3</sup>, destacando el sector agrícola con un consumo de 61.6 km<sup>3</sup>, equivalente al 77 por ciento del total de las extracciones. El consumo municipal alcanzó los 11.4 km<sup>3</sup>, o el 14% del total de las extracciones, la industria alcanzó un consumo de 7.3 km<sup>3</sup>, o el 9% del total de las extracciones (UNESCO 2019)

El agua es fundamental en los procesos industriales de producción, ya sea como vehículo energético, de transporte, disolvente, en operaciones de lavado, como disipador de calor, etcétera. Esto hace de la contaminación industrial, la más diversa. No obstante, su impacto está más relacionado con la calidad de las descargas, que con la cantidad de agua que utilizan (Agua.org.mx 2017). En los países en vías de desarrollo, como México, se descarga sin tratamiento, más del 80% de las aguas residuales contaminando ríos, lagos y zonas costeras. (UNESCO 2019).

El impacto ambiental que las industrias tienen sobre el medio ambiente y los recursos naturales ha sido considerable, no sólo como resultado del crecimiento de la producción, sino también gracias a que dicho crecimiento se concentró en sectores de alto impacto ambiental. Destacan entre los giros industriales que más afectan el ambiente la petroquímica básica, la química y la industria metalúrgica, que en total pueden representar más de la mitad de la contaminación generada por el sector. En materia de residuos peligrosos, las industrias química, metalúrgica y automotriz son los sectores industriales con mayor generación, les siguen la industria eléctrica y la de alimentos (SEMARNAT 2010).

En México en 2012 sólo se trataba el 28.8% del volumen de aguas residuales industriales generado; sin embargo, esto representa más del doble de lo que se trataba en 1998; para ese año, el país contaba con 2 569 plantas de tratamiento industrial instaladas, de las cuales 2 530 (98.5%) estaban en operación; tratando 60.53 m<sup>3</sup>/s, lo que equivale al 80.8% de la capacidad de las plantas en operación. A nivel de entidad federativa, existe una variación muy importante en el porcentaje de aguas residuales que reciben tratamiento respecto al caudal generado: en 2012, Aguascalientes y Nuevo León trataron más del

90% del agua residual generada, mientras que entidades como Yucatán, Campeche e Hidalgo trataron menos del 10% (SEMARNAT 2014).

Respecto al tratamiento de aguas residuales de la industria, en 2012 las plantas de tratamiento industrial del país procesaron 60 532 L/s, removiendo 1.3 millones de toneladas de DBO<sub>5</sub>, un volumen que corresponde tan sólo al 19% de la carga orgánica de las aguas industriales generadas. Las entidades que en ese año trataron el mayor volumen de aguas residuales industriales fueron Sonora (9.03 m<sup>3</sup>/s, cerca del 15% del caudal total tratado a nivel nacional), Veracruz (8.6 m<sup>3</sup>/s), Tamaulipas (7.47 m<sup>3</sup>/s), Chiapas (6.41 m<sup>3</sup>/s) y Baja California Sur (4.94 m<sup>3</sup>/s; Mapa 6.2.3.3). Las aguas residuales industriales son tratadas en tres niveles: primario, secundario y terciario, de los cuales el más utilizado es el secundario (SEMARNAT 2014).

#### 2.2. Tratamiento convencional de aguas residuales

Los contaminantes presentes en las aguas residuales, pueden eliminarse con procesos químicos, físicos y/o biológicos. Se consideran tratamientos convencionales, a las operaciones físicas unitarias y los procesos biológicos unitarios. Las operaciones físicas unitarias, son los métodos de tratamiento en los que predomina la acción de fuerzas físicas; el desbaste, mezclado, floculación, sedimentación, flotación, transferencia de gases y filtración son algunos ejemplos típicos.

Los procesos biológicos unitarios, son procesos en los que la eliminación de los contaminantes se lleva a cabo gracias a la actividad biológica, la principal aplicación de estos, es la eliminación de las sustancias orgánicas biodegradables presentes en las aguas residuales en forma, tanto coloidal, como en disolución y eliminación de nitrógeno (Metcalf & Eddy 2003).

La tabla 1, muestra los principales procesos biológicos utilizados en el tratamiento de aguas residuales.

	NOMBRE	APLICACIÓN
Procesos aerobios:		
Cultivo en suspensión		
	Proceso de fangos activados	Eliminación de la DBO carbonosa (nitrificación)
	Nitrificación de cultivos en suspensión	Nitrificación
	Lagunas aireadas	Eliminación de la DBO carbonosa (Nitrificación)
	Digestión aerobia	Eliminación de la DBO carbonosa
Cultivo fijo		
	Filtros percoladores	Eliminación de la DBO carbonosa, Nitrificación.
	Filtros de desbaste	Eliminación de la DBO carbonosa
	Sistemas biológicos rotativos de contacto (RBC)	Eliminación de la DBO carbonosa
	Reactores de lecho compacto	Eliminación de la DBO carbonosa (nitrificación)
Procesos combinados		
	Biofiltros activados	Eliminación de la DBO carbonosa
	Filtros percoladores con contacto de sólidos, procesos de fangos activados con biofiltros, proceso de filtros percoladores y fangos activados en serie	
Procesos anoxicos:		
Cultivo en suspension	Desnitrificación con cultivo en suspensión	Desnitrificación
Cultivo fijo		
Procesos anaerobios:	Desnitrificación de película fija	Desnitrificación
Cultivo de suspensión		
	Digestión anaerobia	
	Proceso anaerobio de contacto	Eliminación de la DBO carbonosa
	Manto de fango anaerobio de flujo ascendente	Eliminación de la DBO carbonosa
Cultivo fijo		
	Filtro anaerobio	Eliminación de la DBO carbonosa, estabilización de residuos (Desnitrificación)

Tabla 1. Principales procesos biológicos utilizados en el tratamiento de aguas residuales

Fuente: modificada de (Metcalf & Eddy 2003).

#### 2.3. Tratamiento electroquímico de aguas residuales

En las últimas décadas y debido al incremento en los estándares de calidad del agua potable y las descargas de aguas residuales, la aplicación de tecnologías electroquímicas, ha podido competir con las técnicas convencionales de tratamiento en la descontaminación de efluentes industriales (Chen 2004). Así, el tratamiento de efluentes contaminados con iones inorgánicos se puede abordar mediante técnicas de electrodeposición y de electrodiálisis: el tratamiento de efluentes contaminados con baja concentración de materia orgánica, por electrólisis, y el tratamiento de efluentes con materia coloidal o grasas, por técnicas de electrocoagulación y electro flotación (Barrera-Díaz 2014).

#### 2.3.1. Electroquímica

Los procesos electroquímicos, son reacciones redox (oxidación-reducción) en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad (procesos galvánicos). El proceso inverso es la electrólisis, la electricidad se utiliza para inducir una reacción química no espontánea.

La *oxidación* se refiere a la pérdida de electrones y la *reducción* se refiere a la ganancia de electrones; entonces, las reacciones de oxidación-reducción ocurren cuando se transfieren los electrones de un átomo que se oxida a un átomo que se reduce (Brown et al. 2009).

#### 2.3.1.1. Celdas electroquímicas

Existen dos tipos de celdas electroquímicas:

- a) Celda galvánica: dispositivo para generar electricidad, mediante una reacción redox espontánea. En esta celda, el ánodo es el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación, y el cátodo es el electrodo donde se efectúa la reducción; las disoluciones se deben conectar mediante un conductor por el que puedan pasar los cationes y aniones desde un compartimiento al otro (puente salino) (Chang 2010).
- b) Celda electrolítica: dispositivo que utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química no espontánea (Chang 2010). La figura 1 muestra un esquema de una celda electrolítica.



Figura 1. Esquema de una celda electrolítica Fuente: elaboración propia.

En una celda galvánica hay un exceso de  $e^-$  en el ánodo, por lo que la carga es negativa, y en una celda electrolítica, hay una cantidad pequeña de  $e^-$  en el ánodo y por lo tanto una carga positiva, esto motiva a que en ambas celdas, los ánodos tengan cargas invertidas. La interface cátodo-ánodo es el componente más importante, funciona como vínculo entre el electrodo y el electrolito (Chang 2010).

#### 2.3.2. Tecnologías electroquímicas para el tratamiento de aguas residuales

La tabla 2, presenta un resumen de las tecnologías electroquímicas utilizadas en el tratamiento de aguas residuales.

Método	Descripción del tratamiento	Referencia			
Electrodeposición	Proceso de reducción en el que la especie	(Chen 2004)			
	reducida se deposita como metal sobre la				
	superficie catódica de una celda electroquímica				
Electro-flotación	Proceso de flotación de contaminantes a la	(Syed Reza 2018)			
	superficie de un cuerpo de agua, mediante				
	pequeñas burbujas de H2 y O2, generadas por				
	electrólisis del agua, a través de las reacciones:				
	Ánodo: $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_{2(g)} + 2e^-$				
	Cátodo. $2H_20 + 2e^- \rightarrow 20H^- + 2H_{2(g)}$				

Tabla 2. Tecnologías electroquímicas en el tratamiento de aguas residuales

	Global: $2H_20 \rightarrow O_{2(g)} + 2H_{2(g)}$
Electro-oxidación	Degrada completamente los contaminantes (Syed Reza 2018)
	(combustión electroquímica) o, los convierte en
	biodegradables (conversión electroquímica).
	Como tecnología para el tratamiento de aguas, se
	enmarca dentro del grupo de los procesos de
	oxidación avanzada (POA), ya que es posible
	generar radicales hidroxilos bajo ciertas
	condiciones de operación y en ciertos electrodos,
	oxidando la materia orgánica hasta dióxido de
	carbono, sin que sea necesario el consumo de
	reactivos químicos y evitando la generación de
	lodos.
Electro-	Está basada en la generación de oxidantes (Sillanpää &
desinfeccion	anódicos fuertes como oxígeno, ozono <sub>o</sub> Shestakova 2017)
	hipoclorito durante la electrólisis del agua, similar
	a la desinfección química convencional, puede
	ser usada para la remoción o desactivación de
	diferentes microorganismos del agua y
	generalmente es más eficiente que la
	desinfección química.

Fuente: elaboración propia.

#### 2.4. Electrocoagulación

El proceso de EC es muy efectivo en la remoción de contaminantes orgánicos y permite una disminución en la generación de lodos; los coagulantes son generados por la oxidación del ánodo de sacrificio (Do & Chen 1994); este proceso envuelve varios fenómenos químicos y físicos y usa electrodos consumibles para suministrar iones en la corriente de aguas residuales; los iones coagulantes se producen "in situ" a través de tres etapas sucesivas: 1) formación de coagulantes por oxidación electrolítica del ánodo de sacrificio; 2) desestabilización de contaminantes, suspensión de partículas y ruptura de emulsiones y 3) agregación de fases desestabilizadas para formar flóculos (Mollah et al. 2004).

#### 2.4.1. Celdas de electrocoagulación

Las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en el electrodo de material M, pueden resumirse como sigue: la oxidación del material anódico (ecuación 1 y 2) y la reducción del agua a hidrógeno gas y a iones hidroxilo en el cátodo (ecuaciones 3 y 4) (Mollah et al. 2004).

En el ánodo

$$M_{(s)} \to M_{(aq)}^{n+} + ne^{-}$$
 (1)

$$2H_2O_{(l)} \to 4H^+_{(aq)} + O_{2(g)} + 4e^-$$
<sup>(2)</sup>

En el cátodo

$$M^{n+}_{(aq)} + ne^- \to M_{(s)} \tag{3}$$

$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \to H_{2(g)} + 2OH^- \tag{4}$$

Dónde: *M:* material del ánodo y *n:* número de electrones involucrados en la reacción de oxidación/reducción.

Los iones metálicos como Al y Fe, se generan en el ánodo y reaccionan con los iones hidróxido formados en el cátodo (ecuación 5), que reaccionan con lo sólidos y/o coloides suspendidos y precipitan (Kim et al. 2002).

$$M^{n+} + nOH^- \to M(OH)_n \tag{5}$$

Por otro lado, el proceso de EC, está asociado con la electro flotación (EF), se producen burbujas de  $H_2$  y  $O_2$  en el cátodo y ánodo respectivamente. El éxito del proceso de EC y por lo tanto el de EF, está determinado por el tamaño de las burbujas y por la mezcla adecuada de estas con las aguas residuales (Chen, Chen & Yue 2000).

#### 2.4.2. Reactores de electrocoagulación

Los reactores de electrocoagulación reportados en la literatura, se clasifican de acuerdo a los siguientes criterios: primero, por la configuración del sistema; en batch o en continuo; segundo, por el proceso involucrado; con coagulación o con coagulación-flotación. Tercero; por el proceso de separación de contaminantes (si lo requiere), sedimentación,

centrifugado, flotación, filtración, *in situ*, etc. La comparación entre sistemas en batch y en continuo, se presentan en la tabla 3 (Holt 2002).

Los factores principales en el proceso de EC son, el coagulante, el contaminante y las burbujas; la interacción entre ellos es crítica. La mezcla influye en el rendimiento y efectividad de los reactores. En un sistema continuo, la mezcla está determinada por el tiempo de residencia y la trayectoria del flujo. El tiempo de residencia es una función de la geometría del reactor y la velocidad de flujo. Los tipos de reactores más comunes se muestran en la Figura 2 (Holt 2002).

Tabla 3. Comparación entre sistemas en batch y en continuo

Continuo
Caudal constante
Concentración interna constante
El rendimiento se relaciona con el tiempo
de residencia
Operación en régimen estacionario
La mezcla varía entre mezcla perfecta y
flujo pistón

Fuente: (Holt 2002).



Figura 2. Tipos de reactores en continuo: a) reactor de tanque agitado (CSTR); b) reactor flujo pistón (PFR) y c) reactor de corriente lateral diferencial (DSR). Fuente: (Holt 2002).

El proceso de electrocoagulación, utilizado en el tratamiento de aguas residuales, en su forma más simple se describe como una celda electrolítica. La energía eléctrica es

aplicada a los electrodos, promoviendo la generación *in situ* del coagulante, a través de tres etapas sucesivas: 1) formación de coagulantes debido a la oxidación del metal anódico y la reducción del agua en iones OH<sup>-</sup> e hidrógeno gas en el cátodo; 2) desestabilización de contaminantes, suspensión de partículas y ruptura de emulsiones y 3) agregación de fases desestabilizadas para formar flóculos (Mollah et al. 2004). Así mismo, el gas generado participa de la flotación de partículas floculadas en la superficie del agua (Moreno-Casillas et al. 2007).

Los iones metálicos (generalmente Al y Fe) se liberan en el ánodo y reaccionan con los iones hidróxido formados en el cátodo (estos se producen con la reacción de la ecuación 6), que reaccionan con lo sólidos y/o coloides suspendidos y precipitan (Kim et al. 2002). En la presente investigación se utilizaron electrodos de magnesio, más adelante se discutirá el mecanismo de reacciones electroquímicas llevadas a cabo en este sistema.

$$M^{n+} + nOH^- \to M(OH)_n \tag{6}$$

#### 2.4.3. Factores que intervienen en el proceso de electrocoagulación

#### 2.4.3.1. Densidad de corriente

Parámetro más importante para controlar la velocidad de reacción en la mayoría de los procesos químicos. Determina la dosis de coagulante en el proceso (Emamjomeh & Sivakumar 2009); la cantidad de metal disuelto en la electrólisis se puede determinar con la ley de Faraday (ecuación 7), que describe la relación entre la densidad de corriente y la cantidad de material anódico que se libera en la solución:

$$w = \frac{itM}{ZF} \tag{7}$$

Dónde: w: material del ánodo disuelto  $(g/cm^2)$ ; i: densidad de corriente  $(A/cm^2)$ ; t: tiempo de contacto (s); M: peso molecular del material anódico; Z: número de electrones involucrados en la reacción Redox; F: constante de Faraday 96,500 C/mol. Algunos intervalos de esta, reportados en la literatura, se presentan en la tabla 4.

#### 2.4.3.2. pH

En general, el valor del pH en el proceso de EC, determina la formación de especies que puedan o no favorecer la coagulación. De acuerdo al diagrama de distribución de especies del sistema magnesio (Figura 3), se observa que a partir de pH 9, se forman los correspondientes Mg(OH)<sub>2</sub>, necesarios para llevar a cabo la coagulación in situ de materia coloidal. Algunos intervalos de pH se presentan en la tabla 4.



*Figura 3. Diagrama de distribución de especies para el sistema magnesio-agua a* 25°C Fuente: Software Medusa, elaboración propia.

Referencia	Densidad de	pH inicial
	corriente <i>i</i> (A/m <sup>2</sup> )	
(Omwene & Kobya 2018)	10 – 40	4 - 7
(Kobya, Gengec &	20 – 85	5.5
Demirbas 2016)		
(Yavuz & Ogütveren	100 – 500	3.12 – 8.83
2018)		

Tabla 4.	Intervalo	de de	ensidad	les de	e corriente	у рН
----------	-----------	-------	---------	--------	-------------	------

Fuente: elaboración propia.

#### 2.4.3.3. Conductividad eléctrica

La presencia de aniones en el agua representa un impacto significativo en la corrosión y consecuentemente en la disolución del ánodo (Sillanpää & Shestakova 2017). Cuando la conductividad electrolítica del agua a tratar no es elevada, es frecuente la adición de un electrolito soporte para aumentar su valor, obteniendo así una disminución en el potencial de la celda y, por tanto, un ahorro energético considerable. Algunas de las sales más empleadas para este fin, son el cloruro de sodio y sulfato de sodio (Chen 2004), este último, en concentraciones reportadas de 1 - 7 mM (Yavuz & Ogütveren 2018).

#### 2.4.4. Investigaciones en tecnologías de EC

En las Tablas 5 y 6, se presenta el estado del arte del tratamiento por electrocoagulación en aguas residuales; en sistemas en batch y en flujo continuo respectivamente.

No	Referencia	Agua residual	Ánodo- cátodo	Relación A/V (m²/m³)	Parámetros óptimos de operación	Contaminante / Eficiencia de remoción
Siste	ma en batch					
1	(Bukhari 2008)	Municipal	Acero inoxidable	3.67	pHi=7; pHf=N/E; I=0.8A; t=5min; Se=3cm; MAG=70mg/L; Es=N/E; ts=20 min.	SST=95.4%; DBOp=99%.
2	(Yengejeh et al. 2017)	Municipal	AI – AI	20	pH <sub>i</sub> =7.2; pH <sub>f</sub> =N/E; I=3.4A; t=30min; Se=N/E; MAG=2.62mg/L; Es=N/E; ts=N/E.	DQO=88.43%; SST=87.39%; nitrato=100%; turbiedad=80.52%; fosfato=82.69%.
3	(Sharma & Chopra 2017)	Municipal con trat, sec.	AI – AI	8	pHi=7.5; pH <sub>f</sub> =11.23; I=0.4A; t=40min; Se=0.5cm; MAG=0.24mg/L; Es=N/E; ts=60 min.	Nitrato=62.21%; sulfato=79.98%.
4	(Omwene & Kobya 2018)	Sintética	Al – Ti (1) Fe – Ti (2)	16.10	(1) pHi=4; pHf=8.52; I=0.1A; t=50min; Se=1.1cm; MAG=N/E; Es=N/E; ts=N/E. (2) pHi=4; pHf=10.62; I=0.1A; t=100min; Se=1.1cm; MAG=N/E; Es=N/E; ts=N/E.	P=98%

5	(Un, Koparal & Ogutveren 2013)	Sintética	AI-AI	59.5	pHi=6; pHf=N/E; I=1.6A; t=30min; Se=N/E; MAG=N/E; Es=0.01M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; ts=N/E.	F=97.6%
6	(Ali, Asim &	Solución	Zn – Zn (1)	13.36	(1) pHi=6; pHf=N/E;	Zn-Zn; As=99.89%.
	Khan 2013)	acuosa	Cu – Cu		I=3V; t=16min; Se=1cm;	Cu-Cu As=99.56%.
			(2)		MAG=N/E; Es=N/E; ts=2-	
					3h. (2) pHi=7; pHf=N/E;	
					I=5V; t=30min; Se=1cm;	
					MAG=N/E; Es=N/E; ts=2-	
					3h.	

Fuente: elaboración propia.

No	Referencia	Agua residual	Ánodo- cátodo	Relación A/V (m²/m³)	Parámetros óptimos de operación	Contaminante / Eficiencia de remoción	
Siste	ma en continuo						
1	(Merzouk et al. 2009)	Textil sintética	AI - AI	3.10	pH <sub>i</sub> =6.1; pH <sub>f</sub> =6.1; I=1.5A; t=5min; Se=1cm; Es=NaCI 5g/l; ts=9 min; Q=620mL/min.	DQO>80%; Color>85%.	
2	(Kim et al. 2002)	Textil sintética	AI – AI	43	pH <sub>i</sub> =4; pH <sub>f</sub> =N/E; I=2.5A; t=13min; Se=1cm; Es=NaCl 1g/l; ts=N/E; Q=100mL/min.	Color=98.5%.	
3	(Emamjome h & Sivakumar 2009)	Solución acuosa	AI - AI	40.51	pH <sub>i</sub> =6; pH <sub>f</sub> =8; I=1.6A; t=480min; Se=0.5cm; Es=NaCl 0.005M; ts=N/E; Q=150mL/min.	F <sup>-</sup> =99%	

Fuente: elaboración propia.

Nomenclatura de las tablas 5 y 6: pH<sub>i</sub>: valor de pH inicial; I: intensidad de corriente en Amperes; t: tiempo de contacto; Se: separación entre electrodos; MAG: material anódico generado; relación A/V: área anódica de contacto/volumen de agua a tratar; Es: electrolito soporte; ts: tiempo de sedimentación; pH<sub>f</sub>: valor de pH final; N/E: no especificado; Q: caudal.

# 2.5. Modelación con Dinámica de Fluidos Computacional (CFD)

Hoy en día, como en muchas áreas de investigación, las simulaciones de CFD tienen un papel importante en la comprensión y mejora del diseño de reactores de EC para futuras aplicaciones. La Dinámica de Fluidos Computacional (CFD por sus siglas en ingles), es un

término genérico para las ecuaciones y esquemas numéricos que representan el flujo de masa y momentum a través de un continuo (Peterson 1999).

La revisión de la literatura relacionada con la dinámica de fluidos computacional, ha mostrado una relativa falta de enfoque de los sistemas computacionales en el diseño de reactores de EC. Aplicar la dinámica de fluidos computacional, en reactores electroquímicos, resulta muy útil para mejorar su comportamiento y diseño, además de lograr una disminución en los costos de construcción y operación; además puede proporcionar soluciones precisas y predecir el funcionamiento de las celdas de EC bajo una gran cantidad de condiciones de operación (Hakizimana et al. 2017).

La modelación en CFD, permite caracterizar el patrón de flujo, para comprender la distribución hidrodinámica y el tiempo de residencia, y como resultado, obtener los perfiles de velocidad, presión y su relación con los electrodos.

La simulación de los fenómenos en un proceso de EC, involucra una solución numérica de las ecuaciones de conservación de masa, cantidad de movimiento y de energía. Estas ecuaciones surgen de la segunda ley de Newton para el movimiento de fluidos, con el supuesto de que los esfuerzos del fluido son la suma de un término difuso viscoso (proporcional al gradiente de velocidad), más un término de presión.

Las ecuaciones de Navier-Stokes en su forma general se describen en coordenadas cartesianas, para un flujo compresible, considerando esfuerzos viscosos y efectos de presión para un espacio tridimensional. La ecuación 8, representa la conservación de masa en un sistema de coordenadas. (Versteeg & Malalasekera 2007).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho w)}{\partial z} = 0$$
(8)

La ecuación de *momentum* (ecuación 9 a, b y c), usualmente se describe mediante el esquema general Reynolds-Averaged Navier-Stokes para sus tres componentes:

$$Mx \qquad \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + u \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho u)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial(x)} + \mu \frac{\partial^2(u)}{\partial x^2} + \mu \frac{\partial^2(u)}{\partial y^2} + \mu \frac{\partial^2(u)}{\partial z^2}$$
(9 a)

$$My \qquad \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + u \frac{\partial(\rho v)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho v)}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial(y)} + \mu \frac{\partial^2(v)}{\partial x^2} + \mu \frac{\partial^2(v)}{\partial y^2} + \mu \frac{\partial^2(v)}{\partial z^2}$$
(9 b)

$$MZ \qquad \frac{\partial\rho(w)}{\partial t} + u\frac{\partial(\rho w)}{\partial x} + v\frac{\partial(\rho w)}{\partial y} + w\frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial(z)} + \mu\frac{\partial^2(w)}{\partial x^2} + \mu\frac{\partial^2(w)}{\partial y^2} + \mu\frac{\partial^2(w)}{\partial z^2}$$
(9 c)

*Dónde x, y, z* son los ejes del sistema coordenado; *u, v* y *w* son las componentes radial, tangencial y vertical de la velocidad,  $\rho$  es la densidad del fluido, *p* es la presión absoluta,

En la actualidad y con la existencia de supercomputadoras, los procesos requeridos para la solución de dichas ecuaciones se efectúan en poco tiempo con la aplicación de CFD, siendo ésta una herramienta efectiva y con un gran potencial para la solución de problemas de flujo de fluidos (Goula et al. 2008). Además, al considerar un flujo estacionario, densidad y viscosidad constante, los términos correspondientes a dichas suposiciones hacen que las ecuaciones se simplifiquen y la solución numérica sea más rápida en conjunto con la selección adecuada de los esquemas de solución.

El análisis de cualquier fluido bajo estas condiciones conlleva la estimación del efecto de la turbulencia, fenómeno muy importante y a su vez complejo de analizar.

Actualmente existen diferentes ecuaciones y modelos para estimar la turbulencia. Estos se basan en un conjunto de ecuaciones que se añaden y acoplan con la de conservación de masa y momentum. Los modelos de turbulencia más populares son el modelo  $\kappa$ - $\epsilon$  y  $\kappa$ - $\omega$  (Kappa-Épsilon y Kappa-omega). El modelo  $\kappa$ - $\epsilon$ , donde  $\epsilon$  representa la tasa de disipación de la energía cinética turbulenta dentro del sistema. Mientras que el modelo  $\kappa$ - $\omega$ ,  $\omega$  representa la relación entre la tasa disipación de la energía cinética turbulencia,  $\kappa$ . Estudios realizados han comprobado la eficacia del modelo  $\kappa$ - $\epsilon$  aplicado a flujos confinados con esfuerzos cortantes de Reynolds significativos, además de la poca demanda computacional y óptima convergencia para su solución. Este modelo se utiliza para predecir la energía cinética existente y con ello garantizar su aportación a los campos de velocidad para que éstos sean representativos del comportamiento del flujo.

El uso de CFD presenta algunos inconvenientes en su aplicación, como es la necesidad de discretizar espacialmente el dominio de control mediante la generación de mallas finas. La teoría de volumen finito y diferencias finitas aplicada a los volúmenes finitos puede llevar mucho tiempo debido a la búsqueda de solución de las ecuaciones gobernantes y la física del proceso debido a los grandes requerimientos de memoria en el equipo de cómputo para las simulaciones (Versteeg & Malalasekera 2007).

### 3. JUSTIFICACIÓN

A medida que crece la demanda global de agua potable, el volumen de aguas residuales generadas y su nivel de contaminación se encuentran en constante aumento en el mundo. En todos los países, excepto los más desarrollados, la mayor parte de las aguas residuales se vierte directamente al medio ambiente sin un tratamiento adecuado. Esto tiene repercusiones negativas en la salud humana, y en la productividad económica, ya que generan un impacto en la calidad de los recursos de agua dulce y los ecosistemas (UNESCO 2017).

Las aguas residuales, son la principal fuente de contaminantes y microorganismos patógenos que se transmiten a través del ambiente y que llegan a la población, especialmente a través de la contaminación de agua subterránea y superficial destinada para uso y consumo humano, así como el uso en cultivos, o en diversos usos recreativos (Cliver 1984). Las aguas residuales tratadas, podrían ser una fuente rentable y sostenible de energía, nutriente y materia orgánica, entre otros subproductos útiles si son gestionadas apropiadamente (UNESCO 2017).

Existe una gran cantidad de técnicas de tratamiento prometedoras, basadas en tecnologías limpias, como las electroquímicas, que no requieren adición de productos químicos y cuyo principal reactivo verde es el electrón; una de ellas, es la electrocoagulación (EC). Algunas ventajas del proceso de EC son: 1) La técnica puede usarse convenientemente en áreas rurales donde la electricidad no está disponible, ya que un panel solar conectado a la unidad puede ser suficiente para llevar a cabo el proceso, 2) Produce efluentes con menos contenido total de sólidos disueltos (SDT) en comparación con tratamientos químicos. Si se reutiliza esta agua, el bajo nivel de SDT contribuye a una disminución en el costo de recuperación de agua, 3) El lodo formado por EC es menor y tiende a ser fácilmente fraguable y fácil de eliminar (Mollah et al. 2001).

En este sentido, el presente trabajo, se centra en la implementación de un sistema de electrocoagulación en un reactor en batch y de flujo continuo, utilizando electrodos de magnesio, para remover, además de materia orgánica, nutrientes (compuestos nitrogenados y fosfatados). La característica más atractiva del proceso al utilizar electrodos de magnesio es, que es inocuo en comparación con los electrodos de Al, Fe o

Cu. Además, los lodos pueden utilizarse como fertilizantes o mejoradores de suelo, lo que puede reducir significativamente los costos de manejo de residuos. De acuerdo a lo anterior el sistema Mg-Mg, es la principal aportación científica y original de este trabajo de investigación.

# 4. HIPÓTESIS

El tratamiento por electrocoagulación en batch y flujo continuo de aguas residuales municipales, con electrodos magnesio-magnesio es eficiente en términos de la DQO y remoción de nutrientes.

# 5. OBJETIVOS

#### 5.1. Objetivo general

Determinar los parámetros óptimos de diseño y operación de un reactor de electrocoagulación en batch y en flujo continuo para el tratamiento de aguas residuales industriales, utilizando electrodos de magnesio–magnesio.

# 5.2. Objetivos específicos

- a) Caracterizar los electrodos de magnesio por microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis elemental (EDS).
- b) Evaluar los efectos de los parámetros: densidad de corriente, pH inicial, tiempo de residencia, en el reactor en batch; así como caudal y pH en el reactor en flujo continuo, para la remoción de DQO, turbiedad y color.
- c) Realizar el estudio cinético del sistema de electrocoagulación utilizando una configuración de electrodos de magnesio-magnesio.
- d) Caracterizar fisicoquímicamente las aguas residuales antes y después del tratamiento.
- e) Modelación en Ansys Fluent del reactor en continuo, para obtener campos de velocidades y presiones.
- f) Caracterizar por espectroscopia de fluorescencia e IR las muestras de aguas residuales (cruda y tratada por EC)
- g) Caracterizar por microscopia electrónica de barrido, Difracción de rayos X y análisis elemental los lodos del agua residual cruda y tratada por EC en batch y en flujo continuo

### 6. METODOLOGÍA

#### 6.1. Muestra de aguas residuales

La muestra de aguas residuales industriales utilizada, fue obtenida del efluente de un clarificador primario de una planta de tratamiento ubicada en el municipio de Lerma, Estado de México, destinada al tratamiento de la descarga de 167 empresas de un parque industrial, de diferentes giros: industria alimentaria, automotriz, química, cosmética, entre otras.

La recolección de la muestra se efectuó en la entrada a los reactores biológicos, es decir, del efluente del sedimentador primario. La tabla 7, muestra los métodos y normas utilizadas en la caracterización físico-química de la muestra.

maoona.					
Parámetro	Norma	Método			
Acidez y Alcalinidad	NMX-AA-036-SCFI-2001	Titulación volumétrica			
Cloruros	NMX-AA-073-SCFI-2001	Volumétrico.			
Color	Método Normalizado 2120	Método espectrofotométrico.			
Conductividad eléctrica	NMX-AA-093-SCFI-2000	Conductimétrico.			
DBO <sub>5</sub>	NMX-AA-028-SCFI-2001	Oxígeno disuelto.			
DQO	NMX-AA-030/1-SCFI- 2012	Método reflujo cerrado. Método espectrofotométrico.			
СОТ	Método normalizado 5210B.1, C.1 ó D.1	Método de combustión infrarrojo COT≥1 mg/L			
Dureza	NMX-AA-072-SCFI-2001	Titulación complejométrica.			
Fósforo Total	NMX-AA-029-SCFI-2001	Método ácido vanadomolibdofosfórico.			
Ion sulfato	NMX-AA-074-SCFI-2014	Método Nefelométrico.			
Metales: Na, Ca, Mg, Fe	NMX-AA-051-SCFI-2016	Absorción atómica.			
Nitratos	NMX-AA-079-SCFI-2001	Espectrofotometría UV			
Nitrógeno Total	NMX-AA-026-SCFI-2001	Método Hach			
рН	NMX-AA-008-SCFI-2016	Potenciométrico.			
Sólidos sedimentables	NMX-AA-004-SCFI-2013	Volumétrico.			
SST	NMX-AA-034-SCFI-2015	Gravimétrico.			
Temperatura	NMX-AA-007-SCFI-2000	Físico.			
Turbiedad	NMX-AA-093-SCFI-2000	Método Nefelométrico.			

Tabla 7. Métodos y Normas Mexicanas para la caracterización físico-química de la
muestra.

# 6.2. Diagrama de flujo de la fase experimental

Las Figuras 4 y 6, muestran la secuencia de la experimentación realizada en esta investigación para alcanzar los objetivos establecidos. Posteriormente se describe la metodología utilizada para cada paso del proceso.

# 6.2.1. Reactor en Batch



*Figura 4. Diagrama de flujo del tratamiento de aguas residuales en batch* Fuente: Elaboración propia.

# 6.2.1.1. Diseño y construcción del reactor

La Figura 5, muestra el sistema de electrocoagulación utilizado en la etapa experimental para el reactor tipo batch. Construido con cristal de 6 mm, con capacidad de 1 L; 1 ánodo y 1 cátodo, ambos de Mg. Conexión monopolar a una fuente de poder marca STEREN, de una capacidad máxima de 40 A y un multímetro de 10 A.

Los electrodos utilizados cuentan con una geometría cilíndrica, con un diámetro de 19 mm y altura total de 170 mm, de la cual, 120 mm fueron utilizados, para generar un área anódica de contacto de 74.44x10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>. La densidad de corriente generada, se consideró en el intervalo de 88.66 – 314.35 A/m<sup>2</sup>. El valor de pH de operación entre 7.12-9.48 y el tiempo de contacto de 50-100 min.

El tratamiento se llevó a cabo sin la adición de electrolito soporte, debido a la alta conductividad eléctrica inicial de la muestra (3.5 mS/cm). Para el análisis de los parámetros, fueron tomadas alícuotas de 15 mL, cada 10 min. Estas alícuotas fueron centrifugadas y posteriormente se realizó el análisis de DQO, turbiedad y color.



Figura 5. Sistema de electrocoagulación en batch

#### 6.2.1.2. Caracterización de la muestra de aguas residuales

La caracterización de la muestra de aguas residuales, se realizó de acuerdo a los parámetros y métodos presentados en la tabla 7 de la sección 6.1.

#### 6.2.1.3. Espectroscopia de fluorescencia

Se utilizó un espectrofluorómetro (Modelo LS-55, Perkin Elmer, EUA) equipado con una lámpara de xenón de 150 watts como fuente de excitación. El espectrofluorómetro fue controlado con el software WINLAB (Perkin Elmer, EUA, 2000) operado desde una computadora de escritorio. Las matrices de excitación-emisión en 3D (EEM-3D, por sus siglas en inglés) se construyeron colectando 45 espectros de emisión con longitudes de emisión ( $\lambda$ em) entre 250 y 600 nm, mientras que la longitud de excitación ( $\lambda$ exc) se varió

entre 200 y 420 nm cada 5 nm. Para evitar las perturbaciones Rayleigh y Raman del agua se utilizó un filtro a 290 nm y se sustrajo un blanco de agua desionizada, respectivamente.

Los archivos de las EEM-3D se exportaron a hojas de cálculo de Excel con el programa Migración (Esparza-Soto, 2009), en donde a cada EEM-3D se le sustrajo un espectro de agua destilada para eliminar las perturbaciones Rayleigh y Raman. En estas hojas de cálculo de Excel se realizó el análisis visual de las EEM-3D, el cual consistió en la identificación de los picos de florescencia y sus propiedades de fluorescencia ( $\lambda$ exc/ $\lambda$ em e intensidad de fluorescencia (IF).

Se analizaron tres muestras de agua residual: una muestra de agua cruda (AC) y dos muestras después de un tratamiento de electrocoagulación en un reactor batch (RB) y en un reactor continuo (RC). Las muestras AC y RB se diluyeron mil veces con agua destilada (1/1000), mientras que la muestra RC se diluyó 500 veces (1/500) para que entraran en el rango máximo de fluorescencia del espectrómetro. Se obtuvieron las matrices de excitación-emisión (EEM, por sus siglas en inglés) de fluorescencia de cada muestra.

# 6.2.1.4. Caracterización de los electrodos de Mg

Los electrodos de magnesio utilizados en la experimentación fueron, caracterizados por microscopia electrónica de barrido (MEB), para conocer su composición, morfología y análisis elemental mediante Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

#### 6.2.1.5. Diseño experimental

El diseño de experimentos y modelo matemático se analizó mediante la metodología de superficie de respuesta (RSM). Los parámetros fueron considerados de manera independiente y en conjunto con la finalidad de determinar las condiciones óptimas de operación y la mayor eficiencia de remoción en DQO, turbiedad y color. El diseño base para experimentación se planteó con 3 factores y 2 niveles, mostrados en la tabla 8.

Factores	Niveles		
рН	7.6	9	
Densidad de corriente (A/m <sup>2</sup> )	134.34	268.67	
Tiempo de contacto (min)	60	90	

Tabla 8. Factores y niveles del diseño de experimento en batch

El análisis de los factores y niveles propuestos para el diseño de experimentos, se realizó mediante el software Minitab 18, dando como resultado la matriz de diseño mostrada en el anexo 1.

#### 6.2.1.6. Evaluación del costo de operación

El costo de operación del sistema se puede estimar mediante la suma de costos de procesos independientes, como son, el costo por desgaste de electrodo (CEL) y el costo energético de la celda (CEC).

Para estimar el CEL, la cantidad de metal disuelto en la electrólisis se puede determinar con la ley de Faraday (ecuación 10), que describe la relación entre la densidad de corriente y la cantidad de material anódico que se libera en la solución:

$$CEL = \frac{itM}{ZFV}$$
(10)

Dónde: CEL es el material del ánodo disuelto (g/L); i: intensidad de corriente (A); t: tiempo de contacto (s); M: peso molecular del material anódico (g/mol); Z: número de electrones involucrados en la reacción Redox (e<sup>-</sup>); F: constante de Faraday (96,500 C/mol); V: volumen de la muestra (L).

Para la estimación del CEC, la ecuación 11 será utilizada:

$$CEC = \left(\frac{Uit}{V}\right) * 0.001 \tag{11}$$

Dónde: CEC es el consumo de energía (kWh/L); U: voltaje de la celda; i: intensidad de corriente (*A*); t: tiempo de contacto (*h*); V: volumen de la muestra (L).




*Figura 6. Diagrama de flujo del tratamiento de aguas residuales en continuo* Fuente: elaboración propia

# 6.2.2.1. Diseño y construcción del reactor

La Figura 7, muestra el sistema de electrocoagulación para el reactor en continuo, de flujo ascendente, construido con tubo de acrílico de 3 mm y 75 mm de diámetro, con capacidad para de 2 L; 1 ánodo y 1 cátodo, ambos de Mg, conexión monopolar, a una fuente de poder marca STEREN, de una capacidad máxima de 40 A, un multímetro de 10 A, y 1 bomba peristáltica Masterflex, modelo 07557-60, capacidad máxima de 1000 mL/min.

Los electrodos utilizados presentan la misma geometría cilíndrica que los utilizados en el reactor batch, con un diámetro de 19 mm y altura total de 170 mm, para generar un área anódica de contacto de  $0.01 \text{ m}^2$ . La densidad de corriente generada, estuvo en el intervalo de 200 – 441.42 A/m<sup>2</sup> y el caudal en un intervalo de 11 – 17 rpm, equivalente a 18.33 – 28.33 mL/min, para un intervalo de tiempo de retención hidráulico de 71 – 109 min.

El tratamiento se llevó a cabo sin la adición de electrolito soporte, debido a la alta conductividad eléctrica inicial de la muestra (7.74 mS/cm); el pH de operación fue ajustado para todos los experimentos a 7.10.

Para el análisis de los parámetros, se consideró una fase de estabilización del reactor, con un volumen de 2 L, a caudales variables (20 – 26.67 mL/min). Posterior a este

volumen, se tomaron alícuotas de 50 mL cada 50 min, durante 200 min de operación adicional a la etapa de estabilización, Estas alícuotas fueron centrifugadas y posteriormente se realizó el análisis de DQO, turbiedad y color.



Figura 7. Sistema de electrocoagulación en continuo.

### 6.2.2.2. Diseño experimental

El diseño base para experimentación en este reactor, se planteó con 2 factores y 2 niveles, mostrados en la tabla 9, mediante el software Minitab 18, se desarrolló la matriz de diseño presentada en el anexo 2, que representa la totalidad de experimentos a realizar en la presente investigación.

Factores	Niveles		
Densidad de corriente (A/m <sup>2</sup> )	200	400	
Caudal (rpm)	12	16	
Caudal (MI/min)	20	26.67	

Tabla 9. Factores y niveles del diseño de experimento base, reactor en continuo

#### 6.3. Caracterización de lodos

# 6.3.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La MEB y EDS en los lodos del agua cruda, así como del agua residual tratada por EC en batch y en flujo continuo, permitió determinar sus características micro estructurales como: topografía, morfología y tamaño de partícula, así como su análisis elemental respectivamente.

Para el agua residual cruda, se tomó una muestra de 50 ml, para las muestras de agua tratada en batch, la muestra de 50 ml, fue obtenida del interior del reactor después del tiempo óptimo de operación y en flujo continuo, la muestra se obtuvo después del periodo de arranque del reactor. Posteriormente se colocaron en una plancha de calentamiento para evaporar el agua, hasta obtener sólido seco, posteriormente se colocaron en un soporte de grafito el cual se introdujo en un Microscopio Electrónico, con la finalidad de obtener las imágenes de las muestras mencionadas, así como el microanálisis correspondiente señalando los elementos que constituyen a dichas muestras.

#### 6.3.2. Difracción de rayos X

Para la difracción de rayos X se requirió de una fuente de r-x, las muestras investigadas (lodo previamente secado de agua residual cruda, de agua tratada por EC en batch y en continuo) y un detector para recoger los r-x difractados. Posteriormente un difractograma de r-x recogió los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (20) obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes obtenidos a partir del difractograma fueron: posición de los picos expresada en valores de  $2\theta = 1/d2$  e intensidad de pico.

Una vez conocido el difractograma de las muestras, se procedió a comparar algunas fases cristalinas de algunos minerales con contenido de magnesio, lo anterior dado que siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realizó mediante la identificación del patrón de esa fase. Para la identificación cualitativa se usó la Powder Diffraction File, esta base de datos contiene datos de d-I además de información cristalográfica y bibliográfica

para gran cantidad de fases cristalinas de materiales inorgánicos, minerales, productos farmacéuticos, etc.

## 6.4. Espectroscopia infrarrojo

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de moléculas presentes en el material. Para la presente investigación, una muestra de 10 mL de agua residual cruda, así como muestras de agua tratada por EC en batch y en flujo continuo, fueron analizadas mediante un Espectrofotometro FTIR Thermo Scientific Nicolet Is5 con un ATR iD5, equipo perteneciente al Laboratorio de Instrumentación del departamento de Ingeniería Química Industrial y Alimentos de la Universidad Iberoamericana, Ciudad de México. Posteriormente los datos fueron procesados en el software OMNIC.

El espectro electromagnético IR será presentado en un rango de longitudes de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a dos regiones del IR: 1. infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm<sup>-1</sup>) y 2. Infrarrojo lejano (entre 1300 y 400 cm<sup>-1</sup>). En la región 1, se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. En la zona 2, también denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.), pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción (Ostropumov 2007).

#### 6.5. Análisis hidrodinámico del reactor mediante CFD

El análisis hidrodinámico del reactor en continuo se llevó a cabo mediante el software ANSYS FLUENT 19.1. La simulación del reactor consideró la condición de operación óptima experimental del caudal y utilizando la misma geometría que el modelo de laboratorio.

El proceso general para un análisis en CFD consiste en cuatro etapas generales: creación o establecimiento del dominio de control (fluido) mediante herramientas de CAD, la discretización espacial del dominio (mallado), establecimiento de las ecuaciones, condiciones de frontera y esquemas de solución; y finalmente el post-procesamiento para visualización y análisis de resultados.

Las figuras 8, muestran la geometría del reactor, dibujado en el programa AutoCAD, mismo que posteriormente fue importado en el programa ANSYS para su análisis.



Figura 8. Reactor en flujo continuo, dibujado en el programa AutoCAD.

Para llevar a cabo correctamente la modelación del reactor en flujo continuo, atendiendo a las recomendaciones emitidas por la Administración Nacional de Aeronáutica y Espacio (NASA), en el archivo de la NPARC Alliance Verification and Validation, que de manera general enlista los siguientes pasos:

 a) Modelo geométrico y el Dominio Fluido. El modelo tridimensional del reactor fue importado del programa AutoCAD hacia la herramienta Design-Modeler de ANSYS-Workbench. Con ello se procedió a generar el volumen de control (dominio fluido) que corresponde al líquido confinado dentro de la geometría del reactor. La Figura 9 muestra el reactor y el volumen de agua dentro del mismo.



Figura 9. Cuerpo del reactor y llenado del volumen.

b) Proceso de mallado. La generación de la malla fue una etapa de gran importancia ya que de ello depende en gran manera la convergencia de la solución. La discretización consistió en la fragmentación del dominio en pequeños volúmenes finitos con tamaño máximo de elementos de 1mm y tamaños de hasta 0.5 mm (Figura 10). Con ello se garantizó que la estimación de los campos de flujo fuese lo más preciso posible. La malla se creó con elementos hexaédricos en su mayoría, mediante el método de discretización CutCell, los cuales suman un total de 414,942 elementos con una calidad buena (Calidad ortogonal mínima de 0.25) de acuerdo con lo sugerido por ANSYS, Inc. 2012.



Figura 10. Cuerpo del reactor y llenado del volumen.

- c) Set-up and conditions. Los modelos y ecuaciones seleccionados para la simulación del reactor fueron: un esquema de solución basado en presión-velocidad considerando que no existe cambio de densidad en función de tiempo ni espacio. El análisis del flujo fue en estado estacionario, sin variación temporal de caudal y campos de velocidad. Las propiedades del agua se establecieron con una densidad de 998.2 kg/m<sup>3</sup> y viscosidad dinámica 0.001003 kg/m\*s). Las ecuaciones utilizadas fueron bajo el esquema RANS y el modelo de turbulencia k-ε.
- d) Las condiciones iniciales y de frontera para el reactor que operó en flujo ascendente fue la entrada de un flujo másico correspondiente al caudal óptimo de operación de 20 ml/min (3.33x10<sup>-4</sup> kg/s). La condición de salida fue considerada a presión atmosférica asumiendo que la descarga es libre (75 kPa). Finalmente, se seleccionaron los monitores de convergencia del modelo a partir del cumplimiento del balance de flujo másico en la entrada y salida con un total de 2000 iteraciones. Los valores residuales de los esquemas numéricos se establecieron con una precisión de 1e<sup>-6</sup>. Además, se realizó el monitoreo de las variables de velocidad y turbulencia en el interior del volumen de control hasta que no existió diferencias significativas en el campo de flujo.

#### 6.6. Caracterización de los lodos

Los lodos del agua residual cruda y tratada por EC en batch y continuo fueron, caracterizados por microscopia electrónica de barrido, para conocer su composición, morfología y análisis elemental mediante Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

# 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

# 7.1. Caracterización de los electrodos

El tratamiento por EC, se llevó a cabo utilizando electrodos de magnesio, el cual es un material inocuo y amigable con el ambiente, debido a que no generan un efecto adverso en el agua residual final, como es el caso de los electrodos de aluminio. Por tal motivo se realizó la caracterización de los electrodos mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), en la tabla 10 se presentan los resultados obtenidos respecto a la composición elemental de los electrodos utilizados en el presente trabajo de investigación, así como microscopias electrónicas de barrido que muestran su morfología (figura 11).

El electrodo de magnesio está constituido en promedio, por un 67% por este metal y 21.16% por oxígeno, posiblemente en forma de óxido de magnesio, también se tienen trazas de C (9.33%), Al (1.58%), Si (0.78%), Zn (0.77%) y trazas de Ca. Respecto a la morfología se observa una superficie rugosa y homogénea.

Composición	Muestra (% Peso)				Promedio %	Desv. Est
Elemental	1	2	3	4		
С	7.62	7.61	13.43	8.64	9.33	2.779
0	15.18	16.93	23.80	28.72	21.16	6.266
Mg	74.89	72.02	61.19	59.61	66.93	7.655
AI	1.58	1.61	1.57	1.56	1.58	0.022
Mn						
Si		0.62		0.93	0.78	0.219
Са				0.17		
Zn	0.72	1.20		0.38	0.77	0.412
Suma	99.99	99.99	99.99	100.01		

Tabla 10. Caracterización de los electrodos de Mg



Figura 11. EDS de electrodos de Mg.

# 7.2. Caracterización inicial del agua residual

La tabla 11 muestra la caracterización fisicoquímica inicial de dos muestras realizadas; para el sistema batch y continuo de agua residual cruda, ambas presentan diferencias significativas en los valores obtenidos, debido al número de empresas que descargaron sus efluentes el día del muestreo.

Parámetro	Valor Inicial		
	Batch	Continuo	
Acidez mg/L CaCO <sub>3</sub>	752.25	265.50	
Alcalinidad mg/L CaCO <sub>3</sub>	1,437.33	1,643.21	
Cloruros mg/L	388.77	1,220.47	
Color PtCo	3,999.42	2,882.00	
Conductividad eléctrica mS/cm	3.54	7.74	
DBO₅ mg/L	408.17	645.87	
DQO mg/L	1,288.59	2,078.23	
COT mg/L	559.58	1,216.33	
Dureza mg/L	233.33	575.70	
Fósforo Total mg/L	1,692.41	9.61	
Sulfatos mg/L	1,975.00	1,084.14	
Metales (mg/L)			
Na	443.09	1,001.58	
Са	29.39	127.10	
Mg	30.45	61.95	
Fe	27.00	1.34	
Zn	1.20	0.18	
AI	0.90	0.13	
Nitritos mg/L	5.40	3.20	
Nitratos mg/L	20.00	27.00	
Nitrógeno Amoniacal mg/L	46.00	65.00	
рН	7.60	8.60	
Sólidos sedimentables mL/L	166.00	0.00	
Solidos (mg/L)			
SST	3,595.00	329.00	
SSV	2,655.00	154.00	
ST	6,222.67	4,140.00	
STV	3,613.33	2,279.00	
SDT	2,627.67	3,811.00	
SDV	958.33	2,125.00	
Temperatura °C	19.47	17.00	
Turbiedad NTU	207.88	204.20	

Tabla 11. Caracterización inicial del agua residual

Los resultados obtenidos de la caracterización inicial para los experimentos en batch presenta un color de 3,999.42 Unidades Pt-Co, DQO 1,288.59 mg/L, DBO 408.17 mg/L, y un bajo índice de biodegradabilidad de 0.31, lo que indica que el efluente contiene en su composición materia orgánica recalcitrante que dificulta su degradación por métodos biológicos.

El carbón orgánico total fue de 559.58 mg/L, al comparar este valor con respecto a la DQO, se puede observar que la DQO es 2.3 veces más alto que el COT, lo que podría indicar que parte de la DQO está influenciada por materia inorgánica en el agua; esto puede confirmarse en el contenido de sólidos totales (6,222.67 mg/L), de los cuales 3,613 mg/L son materia orgánica volátil (SVT) y 2627 mg/L corresponden a sólidos y sales disueltas totales. Los sólidos sedimentables son 166 mL/L.

Respecto a la materia inorgánica cabe destacar la presencia de elevada alcalinidad (1,437.33 mg/L CaCO<sub>3</sub>), lo cual es consistente con el pH 7.6, cloruros 388.77 mg/L y sodio 443 mg/L, lo que mejora la conductividad eléctrica en la celda electroquímica.

La elevada presencia de cloruros, podría promover la generación de cloro gas o hipoclorito de sodio y con ello la desinfección del efluente después del tratamiento electroquímico.

Los valores de fósforo total 1,692.41 mg/L, nitrógeno amoniacal de 46 mg/L, nitritos de 5.40 mg/L y nitratos de 20 mg/L, son indicativos de alta presencia de materia nitrogenada y fosfatada que puede causar eutrofización en cuerpos de agua. La muestra presenta una dureza de 233.33 mg/L CaCO<sub>3</sub> y el contenido de calcio y magnesio es alrededor de 30 mg/L los cuales son insuficientes para precipitar el alto contenido de iones fosfato, sulfato (1975 mg/L) y alcalinidad presente.

Por otro lado, en relación a la caracterización del agua residual para los experimentos en continuo, la muestra también presentó un índice de biodegradabilidad bajo de 0.31, con una DBO de 645.87 mg/L y DQO de 2,078.23. El COT es el doble de lo encontrado en el primer muestreo (1216.33 mg/L), indicando mayor contenido de materia orgánica. La muestra también presenta elevado color de 2,882 U Pt-Co.

Respecto al contenido de materia inorgánica, la muestra presenta un valor de alcalinidad de 1,643 mg/L CaCO<sub>3</sub> y es consistente con el valor del pH reportado de 8.6. Sin embargo, para todos los experimentos en continuo, este valor de pH fue ajustado a 7.10, de acuerdo a las máximas condiciones de remoción de la DQO en los experimentos en batch.

Así mismo se observó un incremento importante en la concentración de cloruros (1,220.47 mg/L), dureza total de 575.70 mg/L CaCO<sub>3</sub>, metales como Na (1,001.58 mg/L), Fe (1.34

mg/L), Ca (127.10), Mg (61.95), trazas de Zn (0.18 m g/L) y Al (0.13 mg/L), y conductividad eléctrica (7.74 mS/cm).

Se observa la presencia de aniones como sulfatos en elevadas concentraciones (1,084.14 mg/L), la concentración de materia nitrogenada y fosfatada fue menor respecto al primer muestreo; fósforo total, (9.61 mg/L), nitritos (3.20 mg/L), nitratos (27mg/L) y nitrógeno amoniacal 65 mg/L.

Los sólidos sedimentables para el muestra en continuo estuvieron ausentes (0 mL/L), sin embargo respecto a los sólidos totales, la muestra presentó menor concentración (4,140 mg/L de los cuales 2,279 mg/L corresponden a sólidos totales volátiles, es decir la materia orgánica en el agua y 3,811 mg/L corresponden a SDT.

# 7.3. Tratamiento por electrocoagulación

# 7.3.1. Sistema batch

Los valores utilizados para evaluar los parámetros de operación del sistema en batch se resumen en la tabla 12.

Parámetro	Valor
рН	7.12, 7.6, 8.3, 9, 9.48
Densidad de corriente (A/m <sup>2</sup> )	88.66, 134.34, 201.50, 268.67, 314.35
Intensidad de corriente (A)	0.66, 1.00, 1.50, 2.00, 2.34
Tiempo de contacto (tc)	50, 60, 75, 90, 100

Tabla 12. Parámetros de operación del sistema batch

# 7.3.1.1. Efecto de la densidad de corriente

La densidad de corriente es un parámetro importante en el proceso de EC, que determina la dosis de coagulante liberado, la taza de producción de burbujas y tamaño del floc, lo cual se puede controlar directamente durante el proceso (Omwene, Kobya & Can 2018).

Vasudevan, et al., 2009 y Attour, et al., 2014, reportaron un incremento progresivo en la eficiencia de remoción de la DQO y fosfatos respectivamente, cuando la densidad de corriente aumenta.

El efecto de la densidad de corriente en la remoción de la DQO, se presenta en la Figura 12. El porcentaje máximo de remoción experimentado, corresponde a 59.93%, que lleva la DQO de 1,288.59 a 516.31 mg/L, después de 75 min de tiempo de operación y una densidad de corriente de 134.34 A/m<sup>2</sup>.

Eficiencias de remoción similares son reportadas en (Kobya, Can & Bayramoglu 2003), donde la EC, con electrodos de hierro y aluminio, se lleva a cabo para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil. La muestra estudiada, reportó una DQO inicial de 3,422 mg/L; el tratamiento con electrodos de aluminio, reportó un 62% de remoción de la DQO (de 3422 a 1300.36 mg/L), cuando la celda operó a 200 A/m<sup>2</sup>, mientras que el tratamiento con electrodos de hierro, reportó un 75% de eficiencia e remoción (de 3,422 a 855.5 mg/L) operando a la misma densidad de corriente.



Figura 12. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de la DQO; ♦ 0.66 A; ■ 1.00 A; ▲ 1.50 A; ● 2.00 A y ж 2.34 A.

El efecto de la densidad de corriente en la remoción de color y turbiedad, se presentan en las figura 13 y 14 respectivamente. En ambas figuras, se puede observar que en el intervalo de 1 - 2.34 A y después de 30 min de operación, los porcentajes de remoción de estos parámetros, no muestran variación significativa, permaneciendo por arriba de 80% de remoción, mientras que para valores menores a 1 A, los resultados muestran que el

tiempo de operación debe ser al menos de 60 min para alcanzar porcentajes de remoción mayores dicho porcentaje.

Por lo anterior, se puede concluir que la densidad de corriente no es un parámetro sensible en la remoción de color y turbiedad, después de 30 min de operación, pues en el intervalo de 0.66 a 2.34 A (88.66 a 314.35 A/m<sup>2</sup>), los porcentajes de remoción de ambos parámetros son mayores a 80% (de 3999.42 a 800 unidades Pt-Co para color y de 207.88 a 41.58 UTN para turbiedad).

Los porcentajes máximos de remoción de color y turbiedad a los 75 min (tiempo óptimo de operación) fueron: 96.94% (de 3,999.42 a 122.22 unidades Pt-Co) y 99.70% (de 207.88 a 0.61 NTU) respectivamente.

(Daneshvar, Oladegaragoze & Djafarzadeh 2006), reportaron un porcentaje de remoción de color similar (mayor al 90%) cuando la densidad de corriente fue de 140 A/m<sup>2</sup>, a 5 min de tiempo de contacto, utilizando electrodos de hierro, en una solución que contenía el colorante Red 46 (BR46).



Figura 13. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de color; ♦ 0.66 A; ■ 1.00 A; ▲ 1.50 A; ● 2.00 A y ж 2.34 A.



Figura 14. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de la turbiedad; ♦ 0.66 A; ■ 1.00 A; ▲ 1.50 A; ● 2.00 A y ж 2.34 A.

# 7.3.1.2. Efecto de la temperatura

La figura 15, muestra el comportamiento de la temperatura a diferentes densidades de corriente, a partir de la temperatura inicial de 19°C con la que operó el sistema; en la gráfica se observa que la temperatura del agua alcanza entre 32 y 35°C, para densidades de corriente de 88 a 200 A/m<sup>2</sup>; e incrementa hasta 61°C para densidades de corriente entre 200 y 314 A/m<sup>2</sup>.

(Pirkarami & Olya 2014), reportaron una disminución de la eficiencia de remoción del colorante Red 120 cuando la temperatura superó los 25°C.

Chen, 2004, reportó que, el incremento de la temperatura debido al aumento de la densidad de corriente, se presenta por un aumento de actividad en la destrucción de la capa de óxido del metal en la superficie del ánodo. Cuando la temperatura es muy alta hay una reducción del tamaño de los flóculos, que provoca que se depositen sobre la superficie del electrodo.



Figura 15. Temperatura final en °C respecto a la inicial (19°C), del proceso de EC a diferentes densidades de corriente. ♦: incremento de temperatura en °C.

#### 7.3.1.3. Efecto del pH

Se evaluaron diferentes valores de pH inicial en el comportamiento de la EC, siendo estos; 7.12, 7.6 (pH original de la muestra), 8.3, 9.0 y 9.48. Se utilizaron soluciones de NaOH y HCl para realizar los ajustes requeridos. La figura 16, muestra el efecto del pH en la remoción de la DQO.

La eficiencia de remoción de la DQO presentó su máximo valor en 67.25% (de 1,288.59 a 422.05 mg/L de DQO), en 75 min de operación, 1 A de intensidad de corriente y pH inicial de 7.12, este comportamiento se puede explicar, de acuerdo al diagrama de distribución de especies presentado en el anexo 3 a, donde se observa que a pH neutro, se genera la mayor cantidad de iones metálicos Mg<sup>2+</sup>, formadores del coagulante Mg(OH)<sub>2</sub>.

El descenso en la eficiencia de remoción de la DQO a pH mayor a 7.5, puede deberse a la formación de diferentes especies:  $MgPO_4^-$ ,  $MgSO_4$ ,  $MgHPO_4$  (anexo 3 a),  $SO_4^{2^-}$ ,  $NaSO_4^-$  (anexo 3 b),  $H_2PO_4^-$ ,  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $Mg_3(PO_4)_2(s)$  (anexo 3 c), donde una cantidad del metal oxidado ( $Mg^{2+}$ ) destinado a la formacion del coagulate, compite para la precipitación de los diferentes iones presentes en el agua.



Figura 16. Efecto del pH en la remoción de la DQO; ♦ pH 7.12; ■ pH 7.6; ▲ pH 8.3; ● pH 9.0; - pH 9.48

Las figuras 17 y 18, muestran el efecto del pH en la remoción de color y turbiedad respectivamente; en estas figuras se observa que el valor de pH inicial no es determinante en la remoción de ambos parámetros. El mayor porcentaje de remoción para color y turbiedad a pH 7.12 (valor que reporta la máxima eficiencia de remoción en la DQO) es 96.33% y 99.70% respectivamente; es decir, para color, de 3,999.42 a 146.67 unidades Pt-Co y para turbiedad, de 207.77 a 0.61 NTU.



Figura 17. Efecto del pH en la remoción de color en función del tiempo de contacto; ♦ pH 7.12; ■ pH 7.6; ▲ pH 8.3; ● pH 9.0; ж pH 9.48



Figura 18. Efecto del pH en la remoción de turbiedad en función del tiempo de contacto; ◆ pH 7.12; ■ pH 7.6; ▲ pH 8.3; ● pH 9.0; ж pH 9.48

#### 7.3.1.4. Efecto de las variables conjuntas del sistema batch

Para evaluar el efecto conjunto de las variables de respuesta que intervienen en el tratamiento por EC del sistema en batch (pH, densidad de corriente y tiempo de contacto), se utilizó el software Minitab18, para generar las gráficas de superficie de respuesta correspondientes a la remoción de la DQO, dichas gráficas, presentadas en las figuras 19 a, b y c; donde cada inciso representa: a) pH inicial y densidad de corriente, b) pH y tiempo de contacto, c) densidad de corriente y tiempo de contacto.

Los valores fijos, que intervinieron en las gráficas, corresponden a las condiciones de máxima eficiencia de remoción de la DQO; estos valores son: tiempo de contacto, 75 min; intensidad de corriente, 1.0 A; pH inicial, 7.12.

Las figura 19 a y b, muestran que el pH, en interacción con la densidad de corriente y el tiempo de contacto, forman una curva convexa en la remoción de la DQO, presentando la eficiencia máxima de remoción a valores de pH 7.12, esto puede explicarse, debido a que con pH >7.5 se forman especies como el MgPO<sub>4</sub><sup>-</sup>, que demandan iones Mg<sup>2+</sup> para precipitar los aniones, limitando la cantidad disponible de estos para la formación del coagulante Mg(OH)<sub>2</sub>.

Cuando el sistema opera con densidades de corriente entre 88 y 200 A/m<sup>2</sup>, el tiempo de contacto tiene un efecto favorecedor en la remoción de la DQO, incrementando de 50 a 60% después de 50 min de operación, mientras que a densidades mayores a 300 A/m<sup>2</sup>, el tiempo de contacto no favorece el incremento en el porcentaje de remoción después de 50 min de operación. Lo anterior puede explicarse, porque a densidades de corriente altas, la temperatura incrementa, lo que en consecuencia promueve la formación de flóculos más pequeños e inestables.





Figura 19. Gráfica de superficie de la remoción de la DQO; valores óptimos de operación: pH 7.12; densidad de corriente 201.5 A/m<sup>2</sup>; tiempo de contacto: 75 min.

La figura 20 a, b y c, conforman la superficie de respuesta de la remoción de color, en función de los parámetros a) pH y densidad de corriente, b) pH y tiempo de contacto, y c) densidad de corriente y tiempo de contacto. En el inciso a) de la figura 20, se observa que con el incremento de la densidad de corriente, la eficiencia de remoción de color también incrementa de 92 a 98%; en el inciso b), se observa que el tiempo de contacto promueve también el incremento del porcentaje de remoción de este parámetro; en ambas gráficas (a y b), el pH inicial, no incide directamente en el incremento del porcentaje de remoción de color. El inciso c), corrobora que las variables de mayor incidencia en la remoción de color, son el tiempo de contacto y la densidad de corriente.





Figura 20. Gráfica de superficie de la remoción de color; valores óptimos de operación: pH 9.48; densidad de corriente 201.5 A/m<sup>2</sup>; tiempo de contacto 75 min.

La figura 21 incisos a), b) y c), representan la grafica de superficie de la remoción de la turbiedad; en el inciso a,) se observa que el pH inicial que promueve la eficiencia máxima de remoción de turbiedad es 7.1, en los inciso b) y c), se observa que el tiempo de contacto, es la principal variable de respuesta que favorece la remoción; sin embargo un tiempo de operación de 50 min, reporta eficiencias de remoción mayores al 98%. La densidad de corriente no figura como una variable sensible de respuesta en la remoción de este contaminante.



Figura 21. Gráfica de superficie de la remoción de turbiedad, valores óptimos de operación: pH 7.1; densidad de corriente 201.00 A/m<sup>2</sup>; tiempo de contacto 90 min.

## 7.3.1.5. Modelo matemático

El anexo 4, muestra los resultados de la eficiencia de remoción de DQO, color y turbiedad correspondientes al diseño experimental, y las eficiencias de remoción de los mismos parámetros calculadas con las ecuaciones del modelo matemático generado; esta comparativa permite analizar el ajuste del modelo.

Los modelos matemáticos empíricos para la eficiencia de remoción de DQO, turbiedad y color, se presentan a continuación en las ecuaciones 12, 13 y 14.

*Eficiencia de remoción de la* **DQO** (%) =  $283 - 65.9A + 0.336B + 0.29C + 4.03A^2 - 0.000256B^2 - 0.00041C^2 - 0.0166AB + 0.024AC - 0.00141BC$  (12)

Eficiencia de remoción de **COLOR** (%) =  $125.5 - 10.6A + 0.1092B - 00688C + 0.496A^2 - 0.000183B^2 - 0.00130C^2 - 0.00170AB + 0.0426AC - 0.000102BC$  (13)

*Eficiencia de remoción de* **TURBIEDAD** (%) =  $118.6 - 6.34A - 0.0117B + 0.161C + 0.405A^2 + 0.000012B^2 - 0.000563C^2 + 0.00125AB - 0.0058AC - 0.000024BC$  (14)

Donde, A: Valor del pH; B: Densidad de corriente en A/m<sup>2</sup> (Dc); C: Tiempo de contacto en minutos (tc).

Las ecuaciones 12 a 14, representan matemáticamente el comportamiento de los resultados obtenidos en la fase experimental; en estas ecuaciones, se puede interpretar que los valores de cada parámetro, describen el tamaño y dirección de la relación entre las variables de operación (pH, densidad de corriente y tiempo de contacto) y las variables de respuesta (DQO, color y turbiedad).

Los términos negativos en las ecuaciones, reducen directamente el porcentaje de remoción de las variables de respuesta (DQO, color y turbiedad), mientras que los valores positivos lo incrementan; los términos más influyentes, en el porcentaje de remoción de cada ecuación, son los términos cuadráticos.

Los diagramas de Pareto, de las figuras 22 y 23 (a y b), permiten verificar la influencia de cada una de las variables de operación, en la eficiencia de remoción de la DQO, Color y

turbiedad respectivamente; cuanto mayor sea el valor de la variable, mayor influencia en el porcentaje de remoción.



Figura 22. Diagrama de Pareto de efecto estandarizado, en la remoción de la DQO; nivel de significancia de α=0.05; A.- pH; B.- densidad de corriente y C.- tiempo de contacto (min).



Figura 23. Diagrama de Pareto de efecto estandarizado, a) en la remoción de color; b) en la remoción de turbiedad. Nivel de significancia de α=0.05; A.- pH; B.- densidad de corriente y C.- tiempo de contacto (min).

#### 7.3.1.6. Estimación del costo de operación

De acuerdo a la sección 6.2.1.6. Los costos de operación del sistema fueron determinados en dos partes, la primera, por el costo de consumo del electrodo (CEL) y la segunda, por el costo energético (CEC), con las ecuaciones 10 y 11 respectivamente.

El desgate del ánodo, está directamente relacionado con la liberación del metal al sistema; la figura 24, muestra la gráfica de liberación del coagulante en función del tiempo de operación, donde se observa que el incremento es mayor, proporcionalmente al tiempo de contacto y a la intensidad de corriente.

Considerando que las condiciones óptimas de operación en la remoción de la DQO son pH 7.12; Dc de 201.5 A/m<sup>2</sup> o 1.5 A y Tc=75 min, la cantidad de Mg liberado a los 75 minutos de operación, se estima con la ecuación 10 como sigue:

$$CEL = \frac{itM}{ZFV} = \frac{1.5A * 4500s * 24.305g/mol}{2 * 96500\frac{C}{mol} * 1L} = \frac{0.850gMg}{L} = 850 mg/L$$

Algunas investigaciones en el proceso de EC (Linares-Hernández, et al., 2010) en aguas residuales industriales, con electrodos de hierro, reportan dosis de Fe liberado al sistema, de acuerdo a la ley de faraday de 20,840 mg/L, a las condiciones óptimas de operación reportadas, de 800 A/m<sup>2</sup> (2 A) y 30 min de tiempo de operación, con una eficiencia de remoción de la DQO del 54%, cuando la concentración inicial de la muestra en DQO fue de 900 mg/L.

Vasudevan, et al., 2009 reporta el uso de ánodo de Mg en el proceso de EC, para la remoción de hierro en agua potable, sin embargo la cantidad de Mg liberada al sistema de acuerdo a la ley de Faraday es de 31.73 mg/L, debido a la baja concentración inicial del contaminante (25 mg/L), y las condiciones operación con intensidad de corriente (0.12 A) y al tiempo de operación de 35 min.



Figura 24. Gráfica de liberación de Mg en función del tiempo de operación del sistema y diferentes intensidades de corriente probadas. ♦ 0.66 A; • 1.00 A, ▲ 1.5 A, — 2.0 A, ■ 2.34 A.

El costo CEL, se estimó mediante el desgaste del electrodo por litro de agua, calculado con la ecuación 10, y con las siguientes consideraciones: peso del ánodo de 113.5307 g, costo por pieza de \$200.00, como sigue:

$$CEL = (0.850 \ g/L) \left(\frac{1 \ \text{ánodo}}{113.5307 \ g}\right) \left(\frac{\$200}{1 \ anodo}\right) = 1.50 \ \$/L$$

El costo energético (CEC) que reportan las condiciones óptimas en la operación del sistema, para la remoción de la DQO, considerando que el costo actual del suministro de energía eléctrica en México para octubre de 2019 es de 0.793 \$/kWh, y la intensidad de corriente utilizada en el proceso fue de 1.5 A, se calcula con la ecuación 11 como sigue:

$$CEC = \left(\frac{Uit}{V}\right) * 0.001 = \left(\frac{0.75 \, V * 1.5A * 1.25 \, h}{1 \, L} * 0.001\right) = 0.0014 \frac{kWh}{L} * \frac{0.793\$}{kWh}$$
$$= 1.12x 10^{-3} \$/L$$

El costo total de operación del sistema, bajo las condiciones de máxima eficiencia de remoción de la DQO, se estima entonces en:

$$CT = 1.50 + 0.0012 = 1.5012 \frac{\$}{L}$$

Algunas consideraciones al respecto del costo total de operación, son el hecho de que los lodos residuales del tratamiento por EC, serán inocuos por su contenido de Mg; y pueden ser utilizadas como fertilizantes. Los fertilizantes base Mg son productos necesarios para combatir la problemática de suelos ácidos; (Cakmak & Yazici 2014); reportan que debido a problemas de lixiviación del Mg en zonas con altas precipitaciones y su interacción con el Aluminio (AI), la deficiencia del Mg en suelos ácidos es un problema muy común y creciente. Por otro lado, niveles suficientes de Mg son requeridos para maximizar el transporte de carbohidratos de órganos "Fuente" a órganos de demanda (como la raíz y semillas) para incentivar altos rendimientos.

Las dosis generalmente recomendadas (Cakmak & Yazici, 2014) de Mg como fertilizante, van de 20 a 80 kg de MgO/ha para muchos cultivos, para ello hay que tomar en cuenta que en suelos arenosos y suelos ácidos las dosis son mayores por problemas de lixiviación e interacción con el Aluminio. Se recomienda también realizar aplicaciones foliares durante la floración o justo después para favorecer el transporte de azúcares hacia los frutos. Los cultivos que más demandan Mg son: la papa, maíz, caña de azúcar y la remolacha. De las fuentes de Mg con mayor solubilidad y más usadas podemos mencionar el K-Mag (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 2MgSO<sub>4</sub>), sulfato de magnesio (MgSO4•7H2O) y cloruro de magnesio.

#### 7.3.2. Sistema en continuo

#### 7.3.2.1. Efecto de la densidad de corriente

En todos los procesos electroquímicos, la densidad de corriente es el parámetro más importante, en el control de la velocidad de reacción dentro del reactor electroquímico (Chen 2004). Esta se determina dividiendo la intensidad de corriente por el área de contacto de los electrodos ( $j=A/m^2$ ).

El tratamiento por EC en continuo utilizando electrodos de Mg tuvo un desarrollo experimental presentado en el anexo 2; para todos los experimentos el pH fue ajustado a

7.1 y los caudales de entrada estudiados estuvieron en el rango de 18.33 a 28.33 mL/min, expresado en tiempo de residencia hidráulica de 70 a 100 min.

El efecto de la densidad de corriente en la remoción de la DQO, se presenta en la figura 25, donde se observa que el valor máximo de remoción alcanzado es de 47.7% a los 100 min de operación, posteriores al ciclo de estabilización de 100 min, con una densidad de corriente de 440 A/m<sup>2</sup> o 4.4 A.

Estos resultados son similares a los obtenidos por (Kobya et al. 2006), presenta un porcentaje de remoción de la DQO del 62%, de una muestra de agua residual industrial, bajo condiciones de densidad de corriente de 300 A/m<sup>2</sup>, tiempo de retención de 20 min y pH de 4.

A densidades de corriente bajas (160 y 200 A/m<sup>2</sup>) y posterior al ciclo de arranque de 100 min, la DQO no muestra concentraciones en estado estable, pues el porcentaje de remoción continúa incrementando hasta los 200 min, esto se debe a que a densidades de corriente altas, hay una mayor probabilidad de que se presente la pasivación del metal de los electrodos.

Cuando el reactor operó con densidades de corriente altas (200 a 440 A/m<sup>2</sup>), después del ciclo de arranque, los porcentajes de remoción de la DQO, permanecieron estables, lo que corresponde al comportamiento de un flujo en un reactor en continuo, donde el caudal de entrada y salida permanecen constantes, así como la concentración de salida a través del tiempo.

La muestra de aguas residuales cruda, presentó un alto valor de color de 2,882 U Pt-Co. Las figuras 26 y 27, muestran los valores en la remoción del color y turbiedad con diferentes densidades de corriente en el tiempo. Porcentajes mayores a 85% de remoción de ambos parámetros se encontraron en densidades de corriente de 300 a 440 A/m<sup>2</sup>, posterior al ciclo de arranque de 100 min, los resultados monitoreados durante 100 min adicionales, muestran un comportamiento constante, compatible con la operación de los reactores en flujo continuo.

La remoción de color y turbiedad, dependen en gran medida de la densidad de corriente. La figura 28, muestra el efecto del uso de los electrodos de magnesio operando en óptimas condiciones de densidad de corriente (440 A/m<sup>2</sup>), pH 7.1 y Q=20 mL/min



Figura 25. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de la DQO;  $\blacklozenge$  160;  $\blacksquare$  200;  $\blacktriangle$  300;  $\blacklozenge$  400;  $\varkappa$  440 (A/m<sup>2</sup>).



Figura 26. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de Color en función del tiempo de contacto; ♦ 160; ■ 200; ▲ 300; x 400; ж 440 (A/m²).



Figura 27. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de Turbiedad en función del tiempo de contacto; ♦ 160; ■ 200; ▲ 300; x 400; ж 440 (A/m<sup>2</sup>).

En la figura 28, se muestra el efecto de la densidad de corriente con respecto al color, bajo las condiciones óptimas de operación (440 A/m<sup>2</sup>, pH 7.10, Q=20 mL/min), los tiempos 0,100, 125, 150, 175, 200 min.



Figura 28. Efecto de la densidad de corriente en la remoción de color, en condiciones óptimas de operación (440 A/m<sup>2</sup>, pH 7.10, Q=20 mL/min), los tiempos 0,100, 125, 150, 175, 200 min.

# 7.3.2.2. Efecto del caudal de entrada

El reactor en flujo continuo (mezcla completa – flujo ascendente), operó con cinco diferentes caudales de entrada: 18.33, 20.00, 23.33, 26.67 y 28.33 (mL/min); los cuales se relacionan directamente al tiempo de residencia hidráulico del sistema, que fue de 109, 100, 86, 75 y 71 min respectivamente.

La figura 29, muestra el efecto del caudal, en la remoción de la DQO; en esta, se observa que a caudales bajos (18.33 y 29 mL/min) se encuentran eficiencias de remoción de este parámetro mayores al 45%, mientras que valores de 23 a 29 mL/min, la eficiencia de remoción se presenta inestable después del ciclo de estabilización y se encuentra por debajo de 40%; este hecho puede asociarse a que la velocidad del flujo, promueve la destrucción de los flocs formados y reduce el tiempo de contacto.

Las figuras 30 y 31, muestran el efecto del caudal en la remoción de color y turbiedad; en estas se observa que caudales entre 18 y 23 mL/min promueven remociones mayores al 85%, así como una mayor estabilidad después de los 100 min en la calidad del efluente.



Figura 29. Efecto del caudal en la remoción de la DQO, ♦ 18.33; ■ 20.00; ▲ 23.33; X 26.67; ж28.33 (mL/min).





Figura 31. Efecto del caudal en la remoción de la turbiedad, ♦ 18.33; ■ 20.00; ▲ 23.33; X 26.67; *x*28.33 (*mL/min*).

#### 7.3.2.3. Efecto de las variables conjuntas del sistema en continuo

Con el objeto de evaluar el efecto conjunto de las variables de respuesta en la operación del rector en continuo (caudal y densidad de corriente), se utilizó el método de superficie de respuesta o RSM, con el software Minitab 18.

La figura 32, muestra la gráfica de superficie correspondiente al efecto combinado de la variación de caudal de entrada y densidad de corriente aplicada al sistema, en la remoción de la DQO; en esta, se observa que el porcentaje de remoción de la DQO aumenta de manera proporcional al incremento de la densidad de corriente, mientras que se mantiene constante, por debajo de 30% con la variación del caudal de entrada; por lo que se concluye que la variable con mayor incidencia es la densidad de corriente; hecho que se puede corroborar con el diagrama de Pareto que se presenta en la figura 35, donde se observa que la variable con más incidencia es la densidad de corriente, seguido del término cuadrático de la misma.



Figura 32. Gráfica de superficie del efecto combinado del caudal y densidad de corriente en la remoción de la DQO, software Minitab 18.

Las figuras 33 y 34, muestran las gráficas de superficie del efecto conjunto de las variables, caudal y densidad de corriente en la remoción de color y turbiedad; en ambas se observa que el con el incremento del caudal, se reporta una disminución en la eficiencia de remoción, debido principalmente a la relación inversa del caudal con el

tiempo de retención hidráulica del sistema. El incremento de la densidad de corriente promueve también el incremento en los porcentajes de remoción de ambos parámetros, Las figuras 35 a 37, muestran los diagramas de Pareto correspondientes, donde se observa que la variable con mayor incidencia es la densidad de corriente (J).



Figura 33. Gráfica de superficie del efecto combinado del caudal y densidad de corriente en la remoción de Color, software Minitab 18.



Figura 34. Gráfica de superficie del efecto combinado del caudal y densidad de corriente en la remoción de Turbiedad, software Minitab 18.



Figura 35. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de la remoción de la DQO, donde A.- Caudal Q (rpm); B.- Densidad de corriente (J), software Minitab 18.



Figura 36. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de la remoción de COLOR, donde A.- Caudal Q (rpm); B.- Densidad de corriente (J), software Minitab 18.



Figura 37. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de la remoción de turbiedad, donde A.- Caudal Q (rpm); B.- Densidad de corriente (J), software Minitab 18.

# 7.3.2.4. Modelo matemático

Las ecuaciones 15 a 17, representan el modelo matemático correspondiente a la remoción de la DQO, color y turbiedad, en función del caudal y la densidad de corriente; estas ecuaciones predicen los porcentajes de remoción de cada parámetro con un 75.71% en promedio de exactitud en relación a la experimentación física.

$$DQO = -128 + 15.4 Q (rpm) + 0.405 j - 0.500 Q (rpm)*Q (rpm) - 0.000433 j*j - 0.0065 Q (rpm)*j$$
(15)

$$COLOR = 181 - 35.1 Q (rpm) + 0.926 j + 0.92 Q (rpm)^{*}Q (rpm) - 0.001783 j^{*}j + 0.0252 Q (rpm)^{*}j$$
(16)

TURBIEDAD = 
$$260 - 45.9 \text{ Q} (\text{rpm}) + 0.825 \text{ j} + 1.41 \text{ Q} (\text{rpm})^{*}\text{Q} (\text{rpm}) - 0.001513 \text{ j}^{*}\text{j}$$
  
+  $0.0183 \text{ Q} (\text{rpm})^{*}\text{j}$  (17)

## 7.4. Mecanismo de reacción del sistema electroquímico

La concentración de magnesio así como el pH en agua residual juega un papel muy importante en la remoción de contaminantes ya que definen la formación de las diferentes especies químicas presentes en solución acuosa que contribuyen directamente a la remoción de materia orgánica.

El proceso electroquímico corresponde a la oxidación de los electrodos de magnesio y la reducción simultánea de agua para formar hidrógeno gas (Picard, 2000) como se muestra en la ecuación 18 y 19 respectivamente y la subsecuente producción de hidróxidos de magnesio que son el agente coagulante, que permite la desestabilización de materia suspendida y coloidal presente en el agua residual (ecuación 20)

Reacción anódica: el Mg metálico se oxida a iones Mg<sup>2+</sup>, de acuerdo a la ecuación 18.

$$Mg^{\circ} \to Mg^{2+} + 2e^{-} \tag{18}$$

Reacción catódica: el agua se reduce a  $H_{2(g)}$  e iones OH<sup>-</sup>, ecuación 19.

$$2H_2O + 2e^- \to H_2 + 2OH^-$$
 (19)

Reacciones en solución acuosa, ecuación 20.

$$Mg^{2+} + 2H_2O \to Mg(OH)_2 + 2H^+$$
 (20)

#### 7.5. Caracterización final del agua residual tratada por EC

La tabla 13, presenta la caracterización final de los tratamientos por EC de los reactores en batch y en continuo.

			•			
	Batch			Continuo		
Parámetro	Inicial	Final	% Remoción	Inicial	Final	% Remoción
Acidez mg/L CaCO <sub>3</sub>	752.25	0.00	100.00%	265.50	0.00	100.00%
Alcalinidad mg/L CaCO <sub>3</sub>	1,437.33	5,749.33		1,643.21	5,321.82	
Cloruros mg/L	388.77	8.62	97.78%	1,220.47	1,218.45	0.17%
Color U Pt-Co	3,999.42	157.67	96.06%	2,882.00	112.00	96.11%
Conductividad eléctrica mS/cm	3.54	3.72		7.74	7.84	

Tabla 13. Caracterización final del agua residual.
DBO5 ma/L	408.17	323.69	20.70%	645.87	538.07	16.69%
	1 200 50	567 52	55 069/	2 079 22	1 009 50	17 1 10/
	1,200.59	007.00	00.90%	2,070.23	1,098.50	47.14/0
	559.58	354.35	36.68%	1,216.33	1,098.00	9.73%
Dureza mg/L	233.33	420.00		575.70	297.95	48.25%
Fósforo Total mg/L	1,692.41	49.30	97.09%	9.61	0.14	98.54%
Sulfatos mg/L	1,975.00	0.15	99.99%	1,084.14	662.41	38.90%
Metales (mg/L)						
Na	443.09	293.50	33.76%	1,001.58	949.77	5.17%
Ca	29.39	6.92	76.44%	127.10	33.95	73.29%
Mg	30.45	75.60		61.95	73.50	
Fe	27.00	0.08	99.69%	1.34	5.11	
Zn	1.20	0.07	94.46%	0.18	0.09	50.00%
AI	0.90	0.22	75.56%	0.13	1.50	
Nitritos mg/L	5.40	0.18	96.76%	3.20	0.50	84.38%
Nitratos mg/L	20.00	21.00		27.00	9.40	65.19%
Nitrógeno Amoniacal mg/L	46.00	15.00	67.39%	65.00	11.00	83.08%
рН	7.60	10.63		7.10	10.70	
Sólidos sedimentables mL/L	166.00	0.00	100.00%	0.00	0.00	
Solidos (mg/L)						
SST	3,595.00	65.50	98.18%	329.00	32.00	90.27%
SSV	2,655.00	45.00	98.31%	154.00	18.00	88.31%
ST	6,222.67	2,692.00	56.74%	4,140.00	3,686.00	10.97%
STV	3,613.33	690.67	80.89%	2,279.00	1,480.00	35.06%
SDT	2,627.67	2,527.00	3.83%	3,811.00	3,654.00	4.12%
SDV	958.33	645.67	32.63%	2,125.00	1,462.00	31.20%
Temperatura °C	19.47	37.60		17.00	21.00	
Turbidez NTU	207.88	3.19	98.47%	204.20	16.00	92.16%
Índice de biodegradabilidad	0.32	0.57		0.31	0.49	

# 7.5.1. Sistema Batch

En la tabla 13, se muestra el comportamiento de las características fisicoquímicas después del tratamiento por EC en batch y continuo. En primera instancia la acidez se ve disminuida en su totalidad, mientras que la alcalinidad incrementó hasta 5 749.33 mg/L CaCO<sub>3</sub>, lo cual es congruente con el pH final de la muestra (10.63). Este incremento de pH se asocia a la formación gradual de hidróxidos de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>) generados en solución durante la EC (ecuación 20).

Por otra parte los iones cloruro disminuyen considerablemente de 388.77 mg/L a 8.62 mg/L después del tratamiento, esto podría explicarse debido a la oxidación de  $CI^-$  en  $CI_{2 (g)}$ 

y la formación de CIOH que contribuyen de manera importante a la desinfección del agua (Ecuación 21 y 22)

$$2\mathrm{Cl}^- \to \mathrm{Cl}_{2(\mathrm{g})} + 2\mathrm{e}^- \tag{21}$$

$$Cl_{2(g)} + H_2 O \rightarrow ClOH_{(ac)} + Cl^- + H^+$$
 (22)

Con respecto al color, el sistema es altamente eficiente, este parámetro disminuyó de 3,999.42 U Pt-Co a 157.67 U Pt-Co, mostrando una reducción del 96.06%, superior a la que muestran los sistemas de EC con electrodos de hierro, ya que generalmente este material incorpora un color café rojizo al agua, debido a la oxidación del hierro.

Con respecto a la materia orgánica, la DBO final (323 mg/L) muestra una disminución del 20.7% y la DQO final (567 mg/L) del 55.96%, estos resultados son muy prometedores debido a que evidencian un incremento del índice de biodegradabilidad después del tratamiento electroquímico (0.57), con respecto al valor inicial (0.32). El COT al final de tratamiento (354.35 mg/L), presenta una reducción del 36.68%.

Con respecto a la remoción de nutrientes (N y P), el sistema EC con electrodos de magnesio es altamente eficiente; el fósforo total y fosfato al inicio presenta valores de 1692.41 mg/L y 5186.41 mg/L, respectivamente y al final de 49.3 y 151 mg/L, mostrando una eficiencia del 97%. Esto puede explicarse de acuerdo al diagrama de distribución de especies (Anexo 3c), donde se observa que a partir de pH 5 se forman sólidos que precipitan, los cuales podrían corresponder a MgHPO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (newberyita) y a partir de pH 8.5 se forma Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O (bobierrita) y Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.22H<sub>2</sub>O (cattiite) (ecuación 23).

$$3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-} + xH_2O \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$$
 (23)

Con respecto a la materia nitrogenada, el N-NH<sub>3</sub> disminuye en un 67%, desde 46 mg/L a 15 mg/L, el ión nitrito al inicio se encuentra en 5.40 mg/L y al final 0.18 mg/L, con una reducción del 96.6 %, mientras que el nitrato incrementa de 20 a 21 mg/L, este debido a la oxidación del nitrito a nitrato.

La remoción de materia nitrogenada puede explicarse debido a la formación de estruvita ya que en un medio que contenga magnesio, amonio y fosfato, es posible promover la

formación de esta especie (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O), que es una de las formas más importantes de precipitación del fósforo disuelto, la reacción de formación es la siguiente (Martí-Ortega 2002) ecuación 24.

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \leftrightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O$$
 (24)

Los resultados son similares a los reportados por Li, et al., 1999, que muestra la remoción de amonio de lixiviados de rellenos sanitarios por precipitación química, mediante la adición de diferentes agentes químicos que favorecen la formación de estruvita (Li, Zhao & Hao 1999) ecuación 25-27.

$$MgCl_2.6H_2O + Na_2HPO_4.12H_2O + NH_4^+ \rightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O \downarrow +2NaCl$$
 (25)

$$MgO + H_3PO_4 + NH_4^+ \rightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O \downarrow + H_2O$$
 (26)

$$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + MgSO_4.7H_2O + NH_4^+ \to MgNH_4PO_4.6H_2O \downarrow + CaSO_4 \downarrow$$
(27)

Por otro lado los iones sulfatos al inicio presentan una elevada concentración de 1,975 mg/L y al final de 0.15 mg/L, por lo que de acuerdo a la ecuación 28, se asumen la precipitación de los mismos, con una remoción del 99%

$$Mg^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} + 7H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 7H_2O_{(s)}$$
 (28)

Con respecto a los sólidos en todas sus formas, es importante mencionar que los sólidos sedimentables se decantan por completo, esto es indicativo de que el sistema de EC genera un mecanismo de coagulación- floculación *in situ* que permite la adecuada sedimentación del lodo (100%). Lo sólidos totales alcanzan una eficiencia de remoción del 56.73% disminuyendo de 6,222.67 mg/L a 2692 mg/L, los sólidos suspendidos totales alcanzan una eficiencia del 98% desde 3595 mg/L a 65.5 mg/L, mientras que los sólidos disueltos únicamente se reducen en un 3.8 %, de 2627.67 mg/L a 2527 mg/L.

Finalmente la presencia de metales como Fe, Zn y Al, se remueven en un 99.69, 94.46 y 75%, respectivamente. El contenido de sodio se ve disminuido en un 33.76% y el de calcio 76.44%. El magnesio como es de esperar incrementa su concentración final a 75.6 mg/L, sin embargo es un metal inocuo que no ocasiona efectos adversos al medio ambiente.

#### 7.5.2. Sistema continuo

Es evidente la diferencia entre las muestras iniciales del sistema batch y continuo. Sin embargo ambas exhiben comportamientos parecidos después del tratamiento por EC. La acidez disminuye en su totalidad, mientras que la alcalinidad incrementó desde 1,643 mg/L hasta 5,321.82 mg/L, dado el incremento del pH de 7.10 a 10.70.

En términos de carga orgánica la DBO<sub>5</sub>, se reduce únicamente en un 16.69%, disminuyendo de 645.87 a 538.07 mg/L. La DQO se reduce de 2,078.23 a 1,098.50 mg/L, con una eficiencia de 47.14%, por lo que el IB incrementó de 0.31 a 0.49. El COT solamente fue disminuido en un 9.73%, de 1216 a 1098 mg/L, lo cual es de esperarse, pues un sistema de electrocoagulación no favorece la mineralización de la materia orgánica, sino su remoción mediante la desestabilización de materia coloidal y suspendida. Por otro lado el sistema EC promueve una disminución de color del 96.11% y turbidez del 92.16%.

Con respecto a los nutrientes, el fósforo total muestra una reducción desde 9.61 a 0.14 mg/L con una eficiencia del 98.54% y el nitrógeno amoniacal se reduce de 65 a 11 mg/L removiendo el 83%. Por su parte los nitritos y nitratos, disminuyen 84.38% y 65.19% respectivamente. Por su parte los iones sulfato únicamente disminuyen un 38.90% (ecuación 23-28). De acuerdo a estos resultados la remoción de nutrientes es altamente efectiva mediante un sistema de EC con electrodos de magnesio.

Con respecto a los sólidos totales (ST), únicamente se alcanza una reducción del 10.97% desde 4140 mg/L a 3686 mg/L, por su parte, los sólidos suspendidos totales (SST) que es la materia coloidal y suspendida removida por el sistema de EC alcanza una eficiencia del 90.27%, disminuyendo de 329 a 32 mg/L. La muestra del sistema en continuo exhibe una gran cantidad de solidos disueltos totales (SDT), los cuales solo el 4.12% es disminuido durante el proceso (de 3811 mg/L a 3654 mg/L), de la cantidad de SDT, solo el 31.20% corresponde a SDV, por lo que la diferencia (68.8%) son SDF y esto indicativo de una elevada concentración de sales presentes, como es el caso de Na con una concentración de 1001.58 y 949.77 antes y después de la EC, por lo que la conductividad eléctrica no se ve modificada y permanece constante durante el proceso de tratamiento (7.84 mS/cm).

# 7.6. Caracterización de lodos residuales antes y después del tratamiento por EC, mediante MEB, EDS y DRX

# 7.6.1. MEB y EDS

La figura 38 muestra los resultados de la caracterización de los lodos del a) agua residual cruda, b) agua tratada por EC en batch y c) agua tratada por EC en continuo. Donde se puede observar que el agua residual cruda, se tiene la presencia de carbono, que podría asociarse a la materia orgánica y al carbón inorgánico (11.26%) y oxígeno (41.37%) en forma de iones inorgánicos, tales como sulfatos, carbonatos y sílice principalmente, así como la presencia de alto contenido de Na, Cl, K, Mg, Fe, S y en menor proporción Si y Ca. Por su parte la MEB, muestra un lodo con un tamaño de partícula pequeño, disperso y que casi no se aglomera.

Con respecto al lodo caracterizado después de los tratamientos en batch y continuo, la MEB, mostró un lodo más denso, aglomerado, con mejor textura y más sólido, en general EDS, muestra la presencia de los mismos elementos que para el lodo crudo, con porcentajes variables, cabe destacar que como es de esperarse el contenido de magnesio incrementó después de los tratamientos. Sin embargo el incremento de este metal alcalinotérreo, en un coadyuvante para la alcalinización de suelos además de que puede ser utilizado como abono ya que proporcionaría nutrientes, derivado de la materia orgánica y nitrogenada.



Figura 38. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis elemental (EDS) de los lodos residuales a) agua residual cruda, b) agua tratada por EC batch, c) agua tratada por EC continuo.

## 7.6.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético. La figura 39, muestra la difracción de rayos X, de la muestra de lodo obtenido del agua residual cruda; a partir de dicho espectro, la tabla 14 presenta un resumen de los datos con marcadores de patrones de referencia para la comparación con algunos minerales.



Figura 39. Espectro del lodo de agua residual cruda, analizado mediante difracción de rayos X. Difractograma de minerales presentes en la muestra de lodo de agua residual cruda. Clorita-Rojo; Crossita-Azul; Richterita-Verde; Piroaurita-Rosa; Langbeinita-Marron.

			figura 38.		
No.	Nombre del mineral	Formula Química	Nombre compuesto	Sistema cristalino	Color de identificación
1	Clorita	(Mg,Fe ) <sub>5</sub> (Al,Si) <sub>5</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	Aluminosilicato hidroxilado de magnesio, hierro	Monoclínico	Rojo
2	Crossita	(Mg,Fe) <sub>5</sub> (Al,Si) <sub>5</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	Aluminosilicato hidroxilado de sodio, magnesio, hierro	Monoclínico	Azul
3	Richterita	(Na,Ca) <sub>2.75</sub> Mg <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	Silicato hidroxilado de sodio, calcio y magnesio	Monoclínico	Verde

Tabla 14. Relaciór	de minerales	s comparados	visualmente con	el difractograma	de la
--------------------	--------------	--------------	-----------------	------------------	-------

4	Piroaurita	Mg <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>16</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Carbonato hidroxilado e hidratado de magnesio y hierro.	Hexágonal	Rosa
5	Langbeinita	K <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Sulfato de potasio magnesio	Cúbico	Marrón

En la figura 40, se presentan los espectros de minerales mencionados en la tabla 14, que se encuentran presentes en la muestra de lodo del agua residual cruda; en ella se puede observar que la composición mayor de la muestra, corresponde a la richterita (color de identificación verde), que es un silicato hidroxilado de sodio, calcio y magnesio, perteneciente al grupo de los anfíboles y subgrupo de los "clinoanfíboles cálcico", con estructura de cadena doble de tetraedros de sílice y sistema monoclínico.

Por otro lado, la presencia de Mg, en cada uno de los compuestos analizados, representa una ventaja en el tratamiento por EC, ya que permite incrementar la disponibilidad del metal, para la formación del coagulante in situ. La figura 40, muestra el espectro correspondiente a la Richterita, mineral que visualmente presenta la mayor coincidencia con el espectro de la muestra de lodo de agua cruda.



Figura 40. Comparación visual del espectro de la Richterita — y la muestra de lodo de agua residual cruda —

En relación al lodo proveniente del agua tratada en batch y en continuo, la figura 41 a y b, muestran el espectro correspondiente; una vez realizada la comparación visual de los patrones (espectros) de los minerales enlistados en la tabla 15, se muestra la figura 42, a manera de difractográma general; en este se observa que el mineral predominante es la Piroaurita, que es un mineral de la clase de los minerales carbonatos y nitratos, y dentro de esta pertenece al llamado "grupo de la hidrotalquita". Que al estar en su mayoría compuesto por Mg, no resulta tóxico o dañino para la salud



Figura 41. Espectro DRX, de la muestra de agua tratada en batch a) y en continuo b).

Na	Name and a	Fammenda	Noushus soushists	Ciatama	
NO.	mineral	Formula Química	Nombre compuesto	cristalino	identificacion
Tratam	iento en batch				
1	Piroaurita	Mg <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> (OH) <sub>16</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Carbonato hidroxilado e hidratado de magnesio y hierro.	Hexágonal	Rojo
2	Monacita	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> (OH) <sub>16</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	Carbonato hidroxilado de magnesio y aluminio		Azul
Tratam	iento en continuo				
1	Piroaurita	Mg <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> C O <sub>3</sub> (OH) <sub>16</sub> ⋅4	Carbonato hidroxilado e	Hexágonal	Azul

Tabla 15. Relación de minerales comparados visualmente en el espectro de lodo de agua residual tratada en batch v en continuo.





Figura 42. Difractograma de minerales presentes en la muestra de lodo de agua tratada por EC en batch a) (Piroaurita-Rojo; Monacita-Azul), en continuo b) (Piroaurita-Azul)

#### 7.7. Espectroscopia de Fluorescencia

La Tabla 16, muestra la longitud de onda de excitación y emisión ( $\lambda$ ex/ $\lambda$ em) y la intensidad de fluorescencia de todos los picos observados en las EEM de las tres muestras analizadas.

El muestra de agua cruda (AC) diluida presentó tres picos de fluorescencia bien definidos (figura 43). La EEM de la AC diluida fue dominada por la presencia de sustancias húmicas (Picos 1 y 2). Por su ubicación dentro de las EEM, los picos 1 y 2 podrían pertenecer a sustancias húmicas, mientras que el pico 3 podría pertenecer a la proteína triptófano. El pico 3 de triptófano debería tener un pico secundario a la misma  $\lambda$ ex de 353.5 nm, pero ubicado a una  $\lambda$ em de aproximadamente 280 nm. Este pico secundario no aparece debido a la interferencia de las altas intensidades de fluorescencia del pico 2 de sustancias húmicas.

Después del tratamiento en batch (RB), la EEM de la muestra presentó los mismos tres picos de sustancias húmicas y la proteína triptófano que la EEM de la muestra AC, más un cuarto pico (pico 4, figura 44). La intensidad de fluorescencia de los picos 1 y 2 disminuyó aproximadamente un 50 % después del tratamiento en batch. La ubicación de los picos después del tratamiento en batch se movió entre 1 y 5 nm a longitudes de onda más corta, lo cual no es significativo debido a que solo se analizó una muestra. Sin embargo, la  $\lambda$ em del pico 1 se movió de 441.5 a 414.5 nm, lo cual podría considerarse como significativo por diferencia de 27 nm. A diferencia de la muestra AC, después del tratamiento en batch apareció el pico 4, el cual es el pico secundario de triptófano que acompaña al pico 3 (figura 44, tabla 16).

Después del tratamiento en continuo (RC) (figura 45), la EEM de la muestra presentó los mismos tres picos que la EEM de la muestra AC. Debido a que la muestra RC se analizó con una dilución menor que las otras dos muestras, esto es un indicativo de que el reactor en continuo produjo un agua tratada con una intensidad de fluorescencia significativamente menor que el agua cruda. Por otro lado, la muestra RC también tiene una intensidad de fluorescencia menor que la muestra RB.

Después del tratamiento en continuo, la ubicación de los picos se movió de manera similar que después del tratamiento en batch: La ubicación de los picos después del

tratamiento en continuo se movió entre 1 y 5 nm a longitudes de onda más corta; la  $\lambda$ em del pico 1 se movió a de 441.5 a 421.0 nm.

En conclusión, el agua cruda y el agua tratada de los tratamientos en batch y en continuo presentaron una fluorescencia dominada por sustancias húmicas y la proteína triptófano. La señal de fluorescencia no se transformó en otras moléculas fluorescentes después de los tratamientos. El tratamiento en ambos reactores redujo significativamente la intensidad de fluorescencia con respecto al agua cruda. El tratamiento en continuo produjo agua tratada con una intensidad de fluorescencia significativamente más baja que el tratamiento en batch. Esto pudo haber sido causado por diferencia en las condiciones de operación (tiempo de retención hidráulico) y el rendimiento (eficiencia de remoción de materia orgánica disuelta) de ambos reactores.

Tabla 16. Propiedades de fluorescencia antes y después de un tratamientoelectroquímico.

Pico	Agua Cruda	Batch	Continuo	
(λex/λem, IF)	Dilución 1/1000	Dilución 1/1000	Dilución 1/500	
Pico 1	240/441.5, 779.76	235/414.5, 443.70	235/421.0, 907.59	
Pico 2	330/419.0, 320.79	320/418.0, 194.59	320/417.0, 387.41	
Pico 3	230/353.5, 344.96	225/352.0, 420.44	230/354.5, 362.00	
Pico 4	No está definido	280/359.5, 131.90	No está definido	



Figura 43. Matriz de excitación-emisión del agua cruda.



Figura 44. Matriz de excitación-emisión del efluente del reactor batch.



Figura 45. Matriz de excitación-emisión del efluente del reactor continuo.

#### 7.8. Espectroscopia infrarrojo

En la Figura 46, se muestran los espectros IR de la muestra de agua cruda y las muestras después de los tratamientos por EC en batch y en flujo continuo. En referencia a la muestra de agua cruda, se observa en el intervalo de 3000-3093 cm<sup>-1</sup> vibraciones de extensión correspondientes al enlace =CH, específicamente las bandas en 3093, 3069, 3054 y 3045 cm<sup>-1</sup>. Y en 2981 cm<sup>-1</sup> vibraciones correspondientes a enlaces –CH, CH<sub>2</sub>–, y –CH<sub>3</sub>, de compuestos alifáticos. Las bandas en 1925, 1896 y 800.67 cm<sup>-1</sup>, son indicativas de aromáticos polisustituidos.

Así mismo se observa la presencia de amidas primarias correspondiente a la vibración de extensión en 3481 cm<sup>-1</sup>, así como su comprobación en 2655.67 cm<sup>-1</sup> y la presencia del grupo C=O en 1658 cm<sup>-1</sup>. Por otro lado el agua residual cruda, de acuerdo a la caracterización inicial mostrada en la tabla 11, contiene en su composición una concentración importante de iones inorgánicos, tales como sulfatos y fosfatos, mismos que se observan en 1150 cm<sup>-1</sup>, la banda correspondiente al enlace S=O y su comprobación en 585.44 cm<sup>-1</sup>. En 2655 cm<sup>-1</sup> y 2510 cm<sup>-1</sup>, se observan las bandas características del enlace S-H. Por otro lado, la banda característica del enlace P=O,

correspondiente a la materia fosfatada, aparece en 1014 cm<sup>-1</sup>; mientras que la presencia de fósforo orgánico (aromático y alifático) aparecen señales características en 1050, 800.67, 780.51 cm<sup>-1</sup>.

Las vibraciones de extensión P-O-C anti simétricas, pueden observarse en el intervalo 1050-950 cm<sup>-1</sup> y las simétricas P-O-C en 830-750 cm<sup>-1</sup>. En 1104 cm<sup>-1</sup> aparece la señal correspondiente al enlace P-OH. Las señales en 1449 y 1415 cm<sup>-1</sup>, podrían indicar la presencia P-C aromático; así como las bandas en 1300.83 y 1364 cm<sup>-1</sup> que corresponden a Ar-O-P=O.

Para las muestras correspondientes al tratamiento en flujo continuo, se observa una disminución en la intensidad de las bandas, se encontraron cambios importantes como la eliminación de las amidas al desaparecer el grupo C=O en 1658 cm<sup>-1</sup>, se observa la disminución de los compuesto aromáticos principalmente los fosfatados, se visualizan bandas correspondiente a sales de amonio (3113 y 1413 cm<sup>-1</sup>) y aminas alifáticas (2511, 2083, 1691, 1551 cm<sup>-1</sup>), desaparece la banda de 1364 cm<sup>-1</sup> que corresponde a Ar-O-P=O, y la de los sulfatos correspondiente al enlace S=O y su comprobación en 585.44 cm<sup>-1</sup>. Es visible la disminución de la materia inorgánica, principalmente la presencia de iones fosfato y sulfato, los cuales disminuyen en la intensidad de las bandas y se ve reflejado en la caracterización final del agua residual tratada mostrada en la tabla 11.

De acuerdo al espectro infrarrojo de la muestra de EC Bach se observa que existe en la mayoría de las señales una disminución en su intensidad en general. Así como, la aparición de nuevas bandas que corresponden a compuestos: alcoholes o fenoles (OH<sup>-</sup> en 3608 cm<sup>-1</sup>), aminas secundarias aromáticas (Ar-NH-R en 3488, 3467 cm<sup>-1</sup>), grupos vinilos de aromáticos (=CH 3097 y 3066 cm<sup>-1</sup>), grupos alquilo ( $-CH_2$ - o CH<sub>3</sub>- a 2936 y 2850 a 2700 cm<sup>-1</sup>), vibración de compuesto organofosforados (2417, 2349, 2238 y 2317 cm<sup>-1</sup>; P-C a 1424, 1447, 1488 1556 cm<sup>-1</sup>; P-O-C alifático a 1231, 1247, 1299 cm<sup>-1</sup>) y se pierde el pico de P-O-C aromático (1253 cm<sup>-1</sup>), se observa la señal de isotiocianatos a (-N=C=S a 2040 y 2077 cm<sup>-1</sup>), enlaces dobles de vinilos (-CH y CH<sub>2</sub>= a 1931 y 1982 cm<sup>-1</sup>), la presencia del carbonilo de tioester (C=O a 1659 cm<sup>-1</sup>), ésteres (C-O-C a 1230 y 1180 cm<sup>-1</sup>). Por otra parte, se pierden las señales de sulfatos y fosfatos (S=O y P=O entre 1300 y 1000 cm<sup>-1</sup>). Disminuye la señal correspondiente de compuestos fosforados aromáticos

(P-OH a 1120 cm<sup>-1</sup>) y alifáticos (P-O a 817 y 799 cm<sup>-1</sup>), así como los picos de compuestos de azufre y sulfatos (R-SO<sub>2</sub> y -O=S=O-en 611, 578 y 539).



Figura 46. Espectros Infrarrojo: agua cruda (–), tramiento EC batch (–), tratamiento EC continuo (–)

## 7.9. Hidrodinámica del reactor estimada mediante CFD

Los resultados del estudio hidrodinámico del reactor mediante el software ANSYS-FLUENT, presentaron valores residuales de cada término de las ecuaciones de continuidad, momentum y turbulencia. Al alcanzar un valor de 1x10<sup>-6</sup> en los residuales se tiene una convergencia satisfactoria ya que los valores residuales tienden a cero lo que indica que las ecuaciones gobernantes se solucionaron para las condiciones del fenómeno establecido. El balance de flujo másico se cumplió de forma satisfactoria, al presentarse un flujo de entrada igual al de salida. Con ello se asegura que la ecuación de continuidad se cumplió al igual que el campo de flujo asociado a ella. La Figura 47 (a, b), muestra el contorno de velocidad, vectores y líneas de flujo, dentro del reactor en flujo continuo. Se observa que la velocidad en la zona de los electrodos es uniforme. Sin embargo, la mayor velocidad se encuentra en la zona de entrada del flujo. Esto beneficia a la colisión de las partículas para la formación de flocs. En la zona superior a los electrodos se presenta un incremento de la velocidad hasta llegar a la zona de la salida. Este flujo promueve la formación de flocs antes de la salida del reactor. Las líneas de corriente que se presentan en la parte superior de los electrodos indican un flujo en espiral que beneficia la colisión de partículas en su trayectoria hacia la salida



Figura 47 (a, b). Velocidad total del flujo en el reactor. a) Contorno en plano vertical; b) Líneas de corriente, vista en isométrico.

También se muestra la energía cinética asociada a la turbulencia del flujo dentro del reactor estimada con el modelo numérico  $\kappa$ - $\epsilon$  del software ANSYS-Fluent. Este modelo indica la presencia de fluctuaciones de velocidad y la tasa de disipación. En la Figura 48 se observa la presencia de energía cinética de turbulencia en las zonas inferior y superior de los electrodos. La zona de los electrodos indica una nula turbulencia lo que beneficia a los procesos de electrocoagulación en dicha zona. Una vez que el flujo asciende hacia la salida se presenta una mayor turbulencia, promoviendo nuevamente la colisión de las partículas antes de su salida del reactor.



Figura 48. Contorno de energía cinética de turbulencia del flujo en el reactor.

La mezcla dentro de los reactores electroquímicos resulta fundamental en el proceso de EC, para promover que el coagulante generado in situ alcance cada rincón del recipiente (Chen 2004). En los resultados obtenidos mediante CFD se observa que existe una baja velocidad al interior del reactor cercano a los electrodos, lo que disminuye la mezcla óptima en el proceso, pero beneficia el proceso de EC. La mezcla se lleva a cabo

principalmente en la parte superior de los electrodos hacia la salida, ya que se observó la presencia de un flujo en espiral lo que beneficia en la colisión de los sólidos.

Derivado de los campos y contornos de velocidad y turbulencia, se obtuvieron los perfiles verticales de velocidad promedio en el reactor. La figura 49 muestra la velocidad promedio a una altura de 10 cm (cercano a la entrada de flujo) y 40 cm (salida del flujo). Se observa que entre los 22.5 cm y los 30 cm se tiene una zona de transición, debido a la presencia del electrodo. La velocidad en la entrada es mayor que en la zona de la salida. Esto debido a que los electrodos disminuyen la velocidad del flujo. Existen velocidades máximas dentro del reactor, las cuales se observan en el perfil (derecho) de las gráficas. Esto indica que la variación de la velocidad media y las máximas promueven la presencia de turbulencia que a su vez benefician a los procesos de floculación de las partículas.



Figura 49. Velocidad promedio (•) y máxima (•), con un caudal de 20 ml/min.

La Figura 50 presenta los perfiles verticales del flujo obtenidos del modelo en ANSYS FLUENT, y representan la velocidad vertical positiva, velocidad vertical relativa y velocidad vertical máxima relativa.

La velocidad vertical positiva representa el promedio de velocidades de ascenso (dirección +y), mientras que la velocidad vertical relativa representa el promedio de las sumas entre las velocidades verticales positivas (ascenso, +y) y negativas (descenso,-y).

La velocidad vertical máxima relativa representa el dato mayor de velocidad en toda la altura del reactor.



Figura 50. Perfiles de velocidad vertical relativa, positiva y máxima relativa (●), positiva (▲) y máxima relativa (■)

Derivado del análisis realizado mediante CFD se establece que la simulación de flujos por medios computacionales ofrece un panorama general del comportamiento del flujo y los fenómenos de turbulencia. Con ello se verificó que existe turbulencia en el flujo de ascenso del reactor para promover los procesos de floculación de sólidos. Los contornos de velocidad y líneas de flujo permitieron visualizar el comportamiento del flujo en toda la zona del reactor en forma tridimensional, lo que difícilmente se puede observar en los modelos experimentales. Además, los perfiles verticales de velocidad demostraron el comportamiento homogéneo en las tres diferentes zonas del reactor: entrada, zona de electrodos y en la salida. Con ello se verificó la influencia de la posición de los electrodos en el campo de flujo y turbulencia.

Finalmente, derivado del análisis mediante CFD del reactor en estudio se establecieron las bases para un rediseño y mejoramiento de la estructura interna del reactor para incrementar la turbulencia y por ende los procesos electroquímicos. Este análisis se realizará en futuros trabajos de acuerdo con la factibilidad económica en torno a la manufactura y el aumento de la eficiencia del reactor.

#### 8. CONCLUSIONES

Se determinaron las condiciones óptimas de operación de un sistema de electrocoagulación, en batch y flujo continuo, utilizando electrodos de magnesio los cuales están constituidos en promedio, por un 67% por este metal y 21.16% por oxígeno, posiblemente en forma de óxido de magnesio, también se tienen trazas de C (9.33%), Al (1.58%), Si (0.78%), Zn (0.77%) y trazas de Ca.

Los resultados de la caracterización inicial del agua residual para los experimentos en batch indican la presencia de elevada coloración de 3,999.42 Unidades Pt-Co, DQO 1,288.59 mg/L y DBO 408.17 mg/L, por lo que el índice de biodegradabilidad es de 0.31, indicando que el agua en su composición contiene materia orgánica recalcitrante.

Las condiciones óptimas de operación del sistema de EC en batch fueron I= 1 A, pH 7.12, tiempo 75 min, con una eficiencia de 63.52% DQO, 97% color y 99.32 % turbidez. La caracterización final indicó que el sistema batch remueve eficientemente los nutrientes en el agua, como es el caso del fósforo total 97%, así como nitrógeno amoniacal 67%. Los iones sulfato se removieron en un 99% y el índice de biodegradabilidad se incrementó a 0.57, bajo estas condiciones de operación.

Por otro lado, la caracterización del agua residual para los experimentos en continuo, la muestra también presentó un índice de biodegradabilidad bajo, de 0.31, con una DBO de 645.87 mg/L y DQO de 2,078.23. El COT es el doble de lo encontrado en el primer muestreo (1216.33 mg/L), lo que reitera que el efluente contiene en su composición mayor contenido de materia orgánica. La muestra también presenta elevado color de 2,882 U Pt-Co.

El sistema de EC en flujo continuo mostró eficiencias del 47.7 % DQO, fósforo total 98.5%, nitrógeno amoniacal de 83%, color 96.11% y turbidez 92.16% y el índice de biodegradabilidad, se incrementó de 0.31 a 0.49, bajo condiciones óptimas de operación: 100 min TRH, 440 A/m<sup>2</sup> (4.4 A), Q= 20 mL/min y pH 7.1.

La modelación en CFD, mostró que dentro del reactor, las velocidades y la geometría del mismo, disminuyen la turbulencia al interior, reduciendo una mezcla del coagulante

generado *in situ*, y que se puede traducir en baja eficiencia de remoción de los parámetros estudiados.

## 9. Bibliografía

Agua.org.mx 2017, *AGUA.ORG.MX*, viewed 27 August 2019, <<u>https://agua.org.mx/editoriales/usos-abusos-contaminacion-del-agua-en-mexico-industria-mineria-i/#\_edn2></u>.

Akbay, HEG, Akarsu, C & Kumbur, H 2018, 'Treatment of fruit juice concentrate wastewater by electrocoagulation: Optimization of COD removal ', *INTERNATIONAL ADVANCED RESEARCHES and ENGINEERING JOURNAL*, vol 02, no. 01, pp. 053-057.

Ali, I, Asim, M & Khan, TA 2013, 'Arsenite removal from water by electro-coagulation on zinc–zinc and copper–copper electrodes', *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol 10, no. 2, pp. 377-384.

Al-Qodah, Z & Al-Shannag, M 2017, 'Heavy metal ions removal from wastewater using electrocoagulation processes: A comprehensive review', *Separation Science and Technology*, vol 52, no. 17, pp. 2649-2676.

Amour, A, Merzouk, B, Leclerc, J-P & Lapicque, F 2015, 'Removal of reactive textile dye from aqueous solutions by electrocoagulation in a continuous cell', *Desalination and Water Treatment*, pp. 1-10.

Araújo, CVM, Nascimento, RB, Oliveira, CA, Strotmann, UJ & da Silva, EM 2005, 'The use of Microtox to assess toxicity removal of industrial effluents from the industrial district of Camac, ari (BA, Brazil)', *Chemosphere*, no. 58, p. 1277–1281.

Attour, A, Touati, M, Tlili, M, Ben Amor, M, Lapicque, F & Leclerc, J-P 2014, 'Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes', *Separation and Purification Technology*, no. 123, pp. 124-129.

Barrera-Díaz, CE 2014, *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*, Reverté Ediciones, México.

Boroski, M, Rodrigues, C, García, JC, Passarella-Gerola, A, Nozaki, J & Hioka, 2008, 'The effect of operational parameters on electrocoagulation–flotation process followed by photocatalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper factories', *Journal of Hazardous Materials*, no. 160, pp. 135-141.

Brown, TL, LeMay, HE, Bursten, BE, Murphy, CJ & Woodward, P 2009, *Química la ciencia central*, 11th edn, Pearson Education, México.

Bukhari, AA 2008, 'Investigation of the electro-coagulation treatment process for the removal of total suspended solids and turbidity from municipal wastewater', *Bioresource Technology*, vol 99, pp. 914-921.

Cakmak, I & Yazici, AM 2014, *INTAGRI*, viewed 30 Noviembre 2018, <<u>https://www.intagri.com/articulos/nutricion-vegetal/magnesio-nutriente-olvidado-salvar-</u>cultivo>.

Chang, R 2010, Química, 10th edn, McGraw-Hill, México.

Cheballah, K, Sahmoune, , Messaoudi, K, Drouiche, N & Lounici, H 2015, 'Simultaneous removal of hexavalent chromium and COD from industrial wastewater by bipolar electrocoagulation', *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, no. 96, pp. 94-99.

Chen, G 2004, 'Electrochemical technologies in wastewater treatment', *Separation and Purification Technology*, vol 38, p. 11–41.

Chen, G 2004, 'Electrochemical technologies in wastewater treatment', *Separation and Purification Technology*, no. 38, pp. 11-41.

Chen, X, Chen, G & Yue, PL 2000, 'Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation', *Separation and Purification Technology*, vol 19, p. 65–76.

Cliver, DO 1984, 'Significance of Water and the Environment in the Transmission of Virus Disease1', *Monographs in Virology*, vol 15, pp. 30-42.

Daneshvar, N, Oladegaragoze, A & Djafarzadeh, N 2006, 'Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters', vol B, no. 129.

Do, JS & Chen, CP 1994, 'In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites', *Journal of Applied Electrochemistry*, vol 24, no. 9, pp. 936-942.

Emamjomeh, MM & Sivakumar, M 2009, 'Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor', *Journal of Environmental Management*, vol 90, p. 1204–1212.

Emamjomeh, MM & Sivakumar, M 2009, 'Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor', *Journal of Environmental Management*, vol 90, p. 1204–1212.

Gong, C, Shen, G, Huang , H, He, P, Zhang, & Ma, B 2017, 'Removal and transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during electrocoagulation treatment of an industrial wastewater', *Chemosphere*, no. 168, pp. 58-64.

Goula, AM, Kostoglou, M, Karapantsios, TD & Zouboulis, AI 2008, 'A CFD methodology for the design of sedimentation tanks in potable water treatment. Case study: The influence of a feed flow control baffle', vol 140.

Hakizimana, N, Gourich, B, Chaf, , Stiriba, Y, Vial, C, Drogui, P & Naja, J 2017, 'Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches', *Desalination*, no. 404, pp. 1-21.

Holt, P 2002, *ELECTROCOAGULATION: UNRAVELLING AND SYNTHESISING THE MECHANISMS BEHIND A WATER TREATMENT PROCESS*, Tesis doctoral, Sydney.

Kabdaslı, I, Arslan, T, Ölmez-Hancı, T, Arslan-Alaton, I & Tünay, 2009, 'Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes', *Journal of Hazardous Materials*, no. 165, pp. 838-845.

Kim, T-H, Park, C, Shin, E-B & Kim, S 2002, 'Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process', *Desalination*, vol 150, pp. 165-175.

Kim, T-H, Park, C, Shin, E-B & Kim, S 2002, 'Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process', *Desalination*, vol 150, pp. 165-175.

Kobya, M, Can, O-T & Bayramoglu, M 2003, 'Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes', vol B-100.

Kobya, M, Gengec, E & Demirbas, E 2016, 'Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process', *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol 101, pp. 87-100. Kobya, M, Hiz, H, Senturk, E, Aydiner, C & Demirbas, E 2006, 'Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation', *Desalination*, no. 190, pp. 201-211.

Larue, O & Vorobiev, E 2003, 'Floc size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data', *International Journal of Mineral Processing*, vol 71, pp. 1-15.

Li, H, Liu, S, Zhao, J & Feng, N 2016, 'Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process.', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, p. http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.01.048.

Linares-Hernández, I, Barrera-Díaz, C, Bilyeu, B, Juárez-GarcíaRojas, P & Campos-Medina, E 2010, 'A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for industrial wastewater', *Journal of Hazardous Materials*, no. 175, pp. 688-694.

Li, XZ, Xhao, QL & Hao, XD 1999, 'AMMONIUM REMOVAL FROM LANDFILL LEACHATE BY CHEMICAL PRECIPITATION', *WASTE MANAGEMENT*, no. 19, pp. 409-415.

Li, XZ, Zhao, QL & Hao, XD 1999, 'Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation', *Waste Management*, p. 22.

Martí-Ortega, N 2002, *Phosphorus Precipitation in Anaerobic Digestion Process*, Dissertation.com, Boca Ratón Florida.

Merzouk, B, Gourich, B, Sekki, A, Madani, K, Vial, C & Barkaoui, M 2009, 'Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process', *Chemical Engineering Journal*, vol 149, pp. 207-214.

Metcalf & Eddy 2003, *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*, 4th edn, McGraw-Hill, New York.

Mollah, MYA, Morkovsky, P, Gomes, JAG, Kesmez, M, Parga, J & Cocke, DL 2004, 'Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation', *Journal of Hazardous Materials*, vol B114, p. 199–210.

Mollah, MYA, Schennach, R, Parga, JR & Cocke, DL 2001, 'Electrocoagulation (EC) science and applications', *Journal of Hazardous Materials*, vol B84, p. 29–41. Morais, JL & Zamora, PP 2005, ' Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates', *J. Hazard. Mater.*, no. 123, pp. 181-186.

Moreno-Casillas, HA, Cocke, L, Gomes, JAG, Morkovsky, P, Parga, JR & Peterson, E 2007, 'Electrocoagulation mechanism for COD removal', *Separation and Purification Technology*, no. 56, p. 204–211.

Omwene, , Kobya, M & Can, OT 2018, 'Phosphorus removal from domestic wastewater in electrocoagulation reactor using aluminium and iron plate hybrid anodes', *Ecological Engineering*, no. 123, pp. 65-73.

Omwene, PI & Kobya, M 2018, 'Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and AI electrodes: A comparative study', *Process Safety and Environmental Protection*, vol 116, pp. 34-51.

Ostropumov, M 2007, *Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzadagemología y arqueometría*, Unica edn, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.

Parama Kalyani, KS, Balasubramanian, N & Srinivasakannan, C 2009, 'Decolorization and COD reduction of paper industrial effluent using electro-coagulation', *Chemical Engineering Journal*, no. 151, pp. 97-104.

Peterson, E 1999, 'Observations of pond hydrodynamics', no. 21.

Pirkarami, A & Olya , M 2014, 'Removal of dye from industrial wastewater with an emphasis on improving economic efficiency and degradation mechanism', *Journal of Saudi Chemical Society*, p. http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2013.12.008.

Ranade, VV & Bhandari, VM 2014, *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, Primera edn, Elsevier Science, Massachusetts.

Roa-Morales, G, Barrera-Díaz, C, Balderas-Hernández, P, Zaldumbide-Ortiz, F, Reyes-Perez, H & Bilyeu, B 2014, 'Removal of Color and Chemical Oxygen Demand Using a Coupled Coagulation-Electrocoagulation-Ozone Treatment of Industrial Wastewater that Contains Offset Printing Dyes', *J. Mex. Chem. Soc.*, vol 3, no. 58, pp. 362-368. SEMARNAT 2010, *http://dgeiawf.semarnat.gob.mx*, viewed 27 August 2019, <<u>http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi\_apps/WFServlet?IBIF\_ex=D2\_R\_INDUSTRIA0</u> 1\_01&IBIC\_user=dgeia\_mce&IBIC\_pass=dgeia\_mce>.

SEMARNAT 2014, 'El Medio Ambiente en México 2013-2014 ', México.

Sharma, AK & Chopra, AK 2017, 'Removal of nitrate and sulphate from biologically treated municipal wastewater by electrocoagulation', *Applied Water Science*, vol 7, no. 3, pp. 1239-1246.

Sillanpää, M & Shestakova, M 2017, *Electrochemical Water Treatment Methods. Fundamentals, Methods and Full Scale Applications*, 1st edn, Butterworth-Heinemann.

Syed Reza, M 2018, *Electroflotation for Treatment of Paint Wastewater: Experiments, Kinetics and Hydrodynamics*, The University of Western Ontario, Ontario.

Tian, Y, He, W, Zhu, X, Yang, W, Ren, N & Logan, BE 2016, 'Energy efficient electrocoagulation using an air-breathing cathode to remove nutrients from wastewater', *Chemical Engineering Journal*, no. 292, pp. 308-314.

UNESCO 2017, 'Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. AGUAS RESIDUALES', WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas), París.

UNESCO, W(MDEDLRHDL 2019, 'Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019: No dejar a nadie atrás', UNESCO, Paris.

Un, UT, Koparal, AS & Ogutveren, UB 2013, 'Fluoride removal from water and wastewater with a bach cylindrical electrode using electrocoagulation', *Chemical Engineering Journal*, vol 223, pp. 110-115.

Vasudevan, S, Lakshmi, J & Sozhan, G 2009, 'Studies on the Removal of Iron from Drinking Water by Electrocoagulation – A Clean Process', *Clean*, vol 37, no. 1, pp. 45-51.

Versteeg, HK & Malalasekera, W 2007, *An Introduction to Computational Fluid Dynamits, THE FINITE VOLUME METHOD*, 2nd edn, Pearson Education Limited.

Xu, L, Xu, X, Cao, G, Liu, S, Duan, Z, Song, S, Song, M & Zhang, M 2018, 'Optimization and assessment of Feeelectrocoagulation for the removal of potentially toxic metals from real smelting wastewater', *Journal of Environmental Management*, no. 218, p. 129e138.

Yavuz, Y & Ogütveren, ÜB 2018, 'Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes', *Journal of Environmental Management*, vol 207, pp. 151-158.

Yavuz, Y & Ögütveren, ÜB 2018, 'Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes', *Journal of Environmental Management*, no. 207, pp. 151-158.

Yengejeh, G, Mansoorian, HJ, Majidi, G, Yari, AR & Khanjani, N 2017, 'Efficiency of electrical coagulation process using aluminum electrodes for municipal wastewater treatment: a case study at Karaj wastewater treatment plant', *Environmental Health Engineering and Management Journal*, vol 4(3), p. 157–162.

# **10. ANEXOS**

para experimentos en batch								
No. De	рН	Intensidad de	Densidad de	Tiempo				
experimento	inicial	corriente (A)	corriente	(min)				
			(A/m²)					
1	7.60	1.00	134.34	60.00				
2	9.00	1.00	134.34	60.00				
3	7.60	2.00	268.67	60.00				
4	9.00	2.00	268.67	60.00				
5	7.60	1.00	134.34	90.00				
6	9.00	1.00	134.34	90.00				
7	7.60	2.00	268.67	90.00				
8	9.00	2.00	268.67	90.00				
9	7.12	1.50	201.50	75.00				
10	9.48	1.50	201.50	75.00				
11	8.30	0.66	88.54	75.00				
12	8.30	2.34	314.47	75.00				
13	8.30	1.50	201.50	49.77				
14	8.30	1.50	201.50	100.23				
15	8.30	1.50	201.50	75.00				
16	8.30	1.50	201.50	75.00				
17	8.30	1.50	201.50	100.00				
18	8.30	1.50	201.50	100.00				
19	8.30	1.50	201.50	50.00				
20	8.30	1.50	201.50	50.00				

Anexo 1. Modelo experimental RSM desarrollado, basado en un diseño factorial 2<sup>3</sup> para experimentos en batch

No. De	Caudal	Caudal	Densidad de
experimento	(rpm)	(mL/min)	corriente (A/m <sup>2</sup> )
1	12	20.00	200
2	16	26.67	200
3	12	20.00	400
4	16	26.67	400
5	11	18.33	300
6	17	28.33	300
7	14	23.33	159
8	14	23.33	441
9	14	23.33	300
10	14	23.33	300
11	14	23.33	300
12	14	23.33	300
13	14	23.33	300

Anexo 2. Modelo experimental RSM desarrollado, basado en un diseño factorial 2<sup>2</sup> para experimentos en continuo

# Anexo 3. Diagramas de distribución de especies generados mediante el software Medusa, considerando los iones y concentraciones presentes en la muestra de aguas residuales



NaSO4

6

8

pН

4

10

12

14

 $t= 25^{\circ}C$ 

0.0

2

94



Anexo 4. Resultados experimentales y valores calculados mediante las ecuaciones
(12, 13 y 14) del modelo matemático.

No. de experimento	рН	Densidad de corriente	Tiempo de contacto	% de efic valore	iencia de l s experim	remocion - entales	% de efic val	iencia de 1 ores empír	remocion - ricos
		Dc A/m2	Tc (min)	DQO	Color	Turbiedad	DQO	Color	Turbiedad
1	7.6	134.34	60	50.32	92.76	98.52	54.01	93.06	98.52
2	9	134.34	60	55.75	93.03	99.08	54.30	93.01	98.81
3	7.6	268.67	60	54.61	94.41	98.89	56.97	95.27	98.69
4	9	268.67	60	53.96	93.49	99.63	54.14	94.89	99.20
5	7.6	134.34	90	61.78	94.68	98.97	60.65	94.48	99.40
6	9	134.34	90	65.27	95.87	99.23	61.95	96.21	99.44
7	7.6	268.67	90	57.43	95.05	99.19	57.93	96.27	99.47
8	9	268.67	90	60.77	96.79	99.74	56.11	97.68	99.74
9	7.12	201.5	75	67.25	96.33	99.7	62.54	96.10	99.36
10	9.48	201.5	75	58.08	97.52	99.56	61.25	97.25	99.83
11	8.3	88.66	75	54.55	91.2	99.19	54.23	92.11	98.99
12	8.3	314.35	75	53.03	96.61	99.26	51.81	95.20	99.38
13	8.3	201.5	50	58.14	95.05	97.83	52.43	93.42	98.09
14	8.3	201.5	100	62.16	97.25	99.3	59.61	96.92	99.27
15	8.3	201.5	100	58.29	97.25	99.45	59.61	96.92	99.27
16	8.3	201.5	100	56.82	96.06	99.63	59.61	96.92	99.27
17	8.3	201.5	75	56.87	96.61	98.89	56.28	95.98	99.03
18	8.3	201.5	75	56.82	94.68	99.19	56.28	95.98	99.03
19	8.3	201.5	50	53.32	91.57	97.83	52.43	93.42	98.09
20	8.3	201.5	50	51.35	93.4	98.16	52.43	93.42	98.09