



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

*TRATAMIENTO DE EFLUENTES RESIDUALES
MUNICIPALES, MEDIANTE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA
PARA SU DESINFECCIÓN EMPLEANDO UNA
CONFIGURACIÓN DE ELECTRODOS DEL TIPO DDB- Fe,
DDB-DDB”.*

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

P R E S E N T A:

M EN C. A. ANAID CANO QUIROZ

DIRIGIDA POR:

Dr. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ

Dra. IVONNE LINARES HERNANDEZ

Dr. MANUEL ANDRES RODRIGO RODRIGO



TOLUCA, MÉXICO. AGOSTO DEL 2014



UAEM

Universidad Autónoma
del Estado de México

3° (EV. DE GRADO)
OFICIO NO 292/2014

Toluca, México, 19 de junio de 2014

P. DE DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

ANAID CANO QUIROZ
FACULTAD DE QUIMICA
P R E S E N T E

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz
PRESIDENTE

Dra. Patricia Balderas Hernández
SECRETARIO

Dra. Gabriela Roa Morales
PRIMER VOCAL


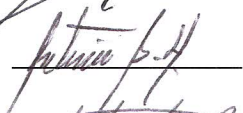





Dra. Ivonne Linares Hernández
SEGUNDO VOCAL

Dr. José Antonio Barrios Pérez
TERCER VOCAL

Dra. Verónica Martínez Miranda
SUPLENTE

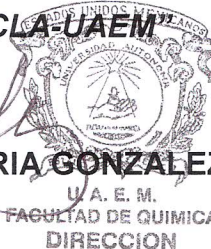
Dra. Thelma Beatriz Pavón Silva
SUPLENTE

FIRMA

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM"


M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA



c.c.p.Archivo

www.uaemex.mx

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan • Toluca Estado de México
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • fquim@uaemex.mx

El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Química Ambiental del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, y el Laboratorio de Ingeniería Electroquímica de la Universidad de Castilla la Mancha, bajo la dirección del Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz, Dra. Ivonne Linares Hernández y Dr. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo.

Este trabajo de investigación fue registrado con el título “Tratamiento de efluentes residuales municipales, mediante oxidación electroquímica para la desinfección empleando una configuración de electrodos del tipo DDB- Fe, DDB-DDB” con el número DCAAM – 0711 ante la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados (SIEA).

El proyecto se inscribe en la línea de Generación y Aplicación del Conocimiento (LGAC), Prevención, Control y Efectos de la Contaminación Ambiental, del área de Calidad Ambiental del Programa de Posgrado en Ciencias Ambientales en la Universidad Autónoma del Estado de México.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de posgrado. Registro 231421.

A la Universidad de Castilla la Mancha, Campus Ciudad Real, de forma muy sincera al Dr. Manuel Rodrigo Rodrigo, por todo el apoyo otorgado durante estos años.

ÍNDICE

RESUMEN	9
SUMMARY	11
INTRODUCCIÓN	13
CAPÍTULO I	
Antecedentes	18
1.1 Contaminación del agua	18
1.2 Agua residual como un recurso	19
1.3 Métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales industriales	20
1.4. Desinfección	23
1.4.1. Eliminación de microorganismos	25
1.5. Desinfección con cloro	29
1.5.1. Compuestos de cloro que se forman en el agua	30
1.6. Oxidación electroquímica	33
1.7. Factores que influyen en los procesos de desinfección electroquímica	35
1.8. Re purificación y reutilización de efluentes	39
1.9. Hipótesis	41
1.10. Objetivo general	41
1.10.1. Objetivos específicos	41
CAPÍTULO II	
2.1. Diseño experimental	43
2.2 Materiales y métodos	44
2.2.1 Instalación experimental	44
2.2. Métodos de análisis	46
2.2.1 Medida de Ph	46

2.2.3 Medida de la concentración de hipoclorito, mono, di y tricloramina	46
2.2.4 Medida de la concentración de especies de cloro por cromatografía.	47
2.2.5 Medida de Carbono total (CT), carbono orgánico total (COT) y carbono inorgánico (CI)	47
2.2.6 Medida de la población de <i>Escherichia Coli</i> .	47
2.2.7. Medida de la concentración de trihalometanos.	48
2.3. Desinfección electroquímica	48

CAPÍTULO III

Resultados	50
3.1 Artículo 1 (Publicado)	50
Use of low current densities in electrolyses with conductive-diamond electrochemical- Oxidation to disinfect treated wastewaters for reuse.	
3.2 Artículo 2 (Publicado)	54
Use of conductive-diamond electrochemical-oxidation for the disinfection of several actual treated wastewaters.	
3.3. Discusión general	62

CAPÍTULO IV

Conclusiones

ANEXO

Capítulo de Libro (Publicado)	68
Principios Básicos de Electro-flotación.	
Participación en congresos	83
Estancia de investigación	92

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I

Tabla 1.1 Tipos de tratamiento de aguas residuales.	21
Tabla 1.2. Desinfectantes	25
Tabla 1.3. Eliminación o destrucción de bacterias en diferentes procesos de tratamiento	27
Tabla 1.4. Características de un desinfectante ideal	28

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1.1. Esquema del ciclo del uso de agua en un sistema urbano.	23
Figura 1.2. Diagrama de distribución de especies de cloro a 25 C para distintos valores del pH.	31
Figura 1.3. Esquema de un reactor electroquímico	33
Figura 1.4. Esquema de una reacción electroquímica directa.	34
Figura 1.5. Esquema de una reacción electroquímica indirecta.	35

CAPITULO II

Figura 2.1. Planificación de las diferentes etapas experimentales.	43
Figura 2.2. Instalación de oxidación electroquímica escala.	44
Figura 2.3. Sección de la celda electroquímica de flujo simple.	45
Figura 2.4. Sección transversal del reactor electroquímico.	45

RESUMEN

A nivel global se ha dado un rápido desarrollo y crecimiento de nuestra sociedad siendo una consecuencia directa la generación de problemas con un alto costo ambiental. Es apenas en la última década que el humano reconoce esta situación. El conocimiento generado sobre los mecanismos que rigen la interacción humana-medio ambiente así como las tendencias para un cambio en nuestro planeta han provocado la sensibilización de la sociedad al igual que la importancia en el campo de investigación de los procesos industriales, mediante la ingeniería ambiental; Todo ello, con la finalidad de diseñar procesos industriales y tecnologías de tratamiento amigables con el medio ambiente así como económicamente viables.

Las aguas residuales industriales son tratadas mediante una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen como fin eliminar o disminuir la concentración los contaminantes presentes en el efluente; no obstante, estos afluentes deben ser tratados mediante métodos de desinfección para su posible reutilización en diversas actividades del ser humano.

En el capítulo I, el lector encontrará la problemática, el fundamento y bases científicas acerca de la aplicación de la oxidación electroquímica como método para la desinfección de aguas residuales municipales.

En el capítulo II se describe detalladamente la metodología empleada para obtener las condiciones óptimas de operación del tratamiento de oxidación electroquímica para la desinfección de aguas residuales municipales.

En el capítulo III se exponen los resultados obtenidos en el tratamiento de oxidación electroquímica empleando las condiciones óptimas de operación; así como la discusión general de los resultados publicados, destacando los puntos más sobresalientes en cada serie de resultados. El primer artículo producto de la investigación fue publicado en la revista indexada *Electrochemistry Communications*, el segundo artículo en: *Chemical Engineering Journal*.

En el capítulo IV, se señalan las conclusiones y sugerencias del trabajo.

Finalmente, en la sección de anexos se incluyen las constancias de participación en reuniones científicas y cursos.

SUMMARY

A fast development and growth of our society has taken place, being the generation of problems with a high environmental cost a direct consequence. It is only in the last decade that humans recognize this situation. The generated knowledge about the mechanisms that explain the human – environment interaction as well as the tendencies for a change in our planet have sensitized the society the same way the importance in the field of the research of the industrial processes through the environmental engineering. All this, for designing industrial processes and treatment technologies environmentally friendly as well as economically feasible.

Industrial wastewaters are treated through a series of physical, chemical, and biological processes in order to eliminate or diminish the concentration of pollutants in the effluent; however, this effluents must be treated by disinfection methods for its possible reuse in different human activities.

In chapter I, the reader will find the problem, the fundament, and the scientific basis about the application of the electrochemical oxidation as a method for disinfecting municipal wastewaters.

In chapter II, the employed methodology es thoroughly explained in order to obtain the optimal conditions of the electrochemical oxidation for disinfecting municipal wastewaters.

In chapter III, the obtained results are displayed for the electrochemical oxidation treatment using the optimal operating conditions as well as the general discussion of the published results, highlighting the most outstanding results in each series of results. The first article produced from this research was published in the indexed journal *Electrochemistry Communications* and the second article in *Chemical Engineering Journal*.

In chapter IV, the conclusions and suggestions of the work are pointed out.

Finally, in the annex the acknowledgments of participation in scientific meetings and courses are included.

INTRODUCCIÓN

El agua es un bien de disponibilidad reducida, que compone el desarrollo económico de nuestra sociedad en regiones de todo el mundo. Es necesaria para asegurar el abastecimiento humano, pero también es fundamental en actividades industriales, agrícolas y de recreación. Esto conlleva un gran consumo así como requerimientos importantes, tanto de calidad como cantidad. El uso de este recurso natural además provoca un efecto sobre los ecosistemas de donde se extrae y en los ecosistemas donde se utiliza; estos efectos involucran problemas de salud pública, desabasto de agua potable, sobreexplotación de los mantos acuíferos, pérdida de biodiversidad acuática y terrestre, contaminación del aire y suelo, inversión de tecnología y recursos financieros destinados a remediar ríos y lagos.

En México se establece mediante la Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997, los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicio al público. Uno de los parámetros en esta norma es la eliminación de microorganismos, cuestión de gran interés, debido a los métodos tradicionales de desinfección, los cuales son utilizados muy a menudo en la potabilización y pueden presentar problemas, principalmente derivados de la aparición de especies químicas no deseadas o persistentes.

El presente trabajo de investigación se desarrolla y evalúa una nueva alternativa de desinfección de aguas residuales, mediante un tratamiento electroquímico. Este tratamiento utiliza el cloruro presente en las aguas afluentes al proceso oxidándolo y generando, en el propio medio de reacción especies con alto poder desinfectante, como cloro libre residual y cloraminas (cloro combinado). En este contexto, se pretende conseguir la desinfección persistente con la aplicación de densidades de corriente eléctrica lo más bajas posible para garantizar la

desinfección y a su vez, no favorecer la generación de especies organocloradas, organobromadas u oxoaniones de cloro de alto estado de oxidación.

Con la finalidad de alcanzar dicho objetivo, se realizó el proceso de electrólisis en modo galvanostático, favoreciendo bajas densidades de corriente. Se estudió el comportamiento de los materiales electródicos con dos diferentes configuraciones un ánodo de Diamante Dopado con Boro (DDB) y un cátodo de acero inoxidable, asimismo ánodo -cátodo de DDB. El medio electrolito soporte utilizado fue el agua residual a tratar.

Cabe hacer mención que en todos los experimentos realizados se trataron aguas residuales tratadas reales procedentes de distintas plantas de tratamiento de origen municipal. Después de realizar una primera caracterización de los afluentes, se indicó que cada una de ellas presentaba diferentes características fisicoquímicas.

Las ventajas de este método, son que no se requiere agregar reactivos que ayuden a neutralizar el valor de pH (ácidos o bases), ni la adición de cloro en cualquiera de sus formas, Cl_2 o ClO_2 .

Durante la investigación se encontraron diversas fases que permitieron corroborar la eficacia del método propuesto.

Inicialmente se estudió el agua residual tratada procedente de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales P1. Se aplicaron densidades de corriente entre 0.13 y 13.33 mA cm^{-2} . Se observó la eliminación de *Escherichia Coli* a lo largo de los experimentos realizados y se realizó un seguimiento en la evolución de la concentración de cloro, hipoclorito, clorato, perclorato, monocloramina, dicloramina y tricloramina en función de la carga eléctrica suministrada. Se observaron altas concentraciones de cloratos a elevadas densidades de corriente. De manera análoga durante la experimentación con

densidades de corriente intermedia se observó la formación de cloratos, en un orden de magnitud inferior a la formación conseguida a mayor densidad de corriente. En función de los resultados obtenidos y las implicaciones en la salud de ser humano dada la presencia de cloratos, se seleccionó un intervalo de densidades de corriente más reducido para la realización de las siguientes fases, considerando la densidad de corriente intermedia como límite superior, con la finalidad de no favorecer la aparición de oxoaniones de cloro.

Durante la segunda fase se estudió el agua residual municipal tratada P2 y P3, con densidades de corriente de 0.13 y 1.3 mAcm^{-2} . Los resultados obtenidos de experimentos para los cuales se emplearon densidades de corrientes equiespaciadas, dejaron ver que el proceso a mayor densidad de corriente no era el más eficiente en términos económicos (potencia eléctrica consumida), debido a que a dicha densidad de corriente favoreció la formación de cloratos y tricloraminas, los cuales poseen menor poder desinfectante en comparación con el hipoclorito, monoclорamina y dicloramina, especies que se encuentran en mayores proporciones en los experimentos realizados con menores densidades de corriente. Cabe mencionar que los experimentos donde fue suministrada una densidad de corriente inferior a 0.5 mAcm^{-2} no mostraron la formación de cloratos y si una distribución de cloraminas mucho más efectiva en función de desinfección.

Una vez determinada la eficiencia del método de desinfección se procedió evaluar el comportamiento de la configuración en función del arreglo y material eléctrico del reactor, teniendo como objeto de estudio dos diferentes reactores comerciales: ánodo de diamante/ cátodo de acero inoxidable (Celda Monopolar), ánodo/cátodo de diamante (Celda Bipolar). De manera análoga se estudió el comportamiento en función de la densidad de corriente en cada sistema así como la generación de cloruros, cloratos, percloratos, monoclорamina, dicloramina y tricloramina.

Del conjunto de resultados se determina que el valor de pH y el potencial de celda, no sufren de variaciones significativas durante la electrólisis, independiente de la densidad de corriente suministrada y las características iniciales del agua residual utilizada.

Las especies que, al oxidarse, presentan carácter desinfectante, al igual que la formación de radicales hidroxilo debido al ánodo de diamante, hacen de esta técnica una alternativa a los tratamientos convencionales de desinfección.

CAPÍTULO I
DESINFECCIÓN DE AGUAS
RESIDUALES

CAPITULO I DESINFECCIÓN DE AGUAS RESIDUALES

1.1 Contaminación del agua

La contaminación química (metales pesados, colorantes, pesticidas, etc.) es una de las principales amenazas de la calidad del agua, ya que suelen entrar a los sistemas acuáticos de diversas formas, sea como efluentes industriales o de plantas de tratamiento de aguas residuales que no cumplen con los límites permisibles.

En el pasado, la atención se enfocó en la directa detección de los efectos graves de determinados contaminantes y los efectos nocivos a corto plazo en los ecosistemas. Pero conforme el conocimiento científico ha avanzado, la evaluación ambiental reporta un número considerado de efectos crónicos que generalmente sólo pueden detectarse después de largos periodos de tiempo. Además grandes cantidades de sustancias persistentes han sido encontradas desde las fuentes de descarga. (*Vare, 2006, Schindler y Smol de 2006, Meyer y Wania, 2007*).

Dentro de las principales rutas para destrucción de compuestos tóxicos presentes en el agua están considerados: los procesos biológicos, ozonación, fotocálisis, fenton, foto-fenton, oxidación electroquímica, etc. (*Kondo MM. et al., 2010*) Por su parte la fotodegradación es importante para la degradación de hidrocarburos aromáticos, fenoles y muchos tipos de plaguicidas, los mecanismos son fotólisis directa o indirecta. Por otra parte, la degradación biológica de los productos químicos se refiere a la eliminación de los contaminantes por la actividad metabólica de microorganismos; bacterias y hongos (*I. Oller 2010*). Por lo que los tratamientos biológicos convencionales no siempre permiten resultados satisfactorios, debido a que muchos de los contaminantes orgánicos producidos por la industria química son tóxicos o resistentes a este tipo de tratamientos (*H. Barrera et al 2006*).

En México la contaminación del agua ha alcanzado elevadas dimensiones que explican el deterioro de la calidad de los cuerpos de agua del país. La poca importancia que se le ha dado a este problema se refleja en el mínimo marco de regulación y su amplio incumplimiento, lo que ha permitido a los agentes contaminadores del agua descargar sus desechos, bajo el supuesto de que la capacidad de asimilación de estos es infinita (Rodríguez y Morales, 2013). Por otro lado, nuestro país se ha desarrollado de manera inversa con la disponibilidad del agua, ya que el 76 % de la población vive donde se localiza tan sólo el 20 % del agua dulce disponible, dando como resultado la sobreexplotación de los acuíferos y el incremento de las cuotas económicas para transferir el agua de una cuenca a otra (CONAGUA. 2013).

En el estado de México, existe la problemática de la sobreexplotación y contaminación de cuerpos de agua natural y mantos freáticos por actividades industriales y agrícolas principalmente. El agua de la Cuenca Lerma enfrenta un grave problemática ambiental local en sobreexplotación y contaminación residual por parte del sector industrial. La industria en esta zona tiene una demanda de agua de 6.1 m³/s de la cual el 98% es subterránea. Esta zona del Estado de México recibe descargas de agua industrial de empresas de giro químico, metal-mecánico, calzado-curtidora, textil plásticos, farmacéutico, alimentos y automotriz principalmente; además se calcula que el 69% del crecimiento poblacional para el año 2030 ocurrirá en regiones que incluyen al Estado de México, donde la mayoría de sus acuíferos están sobre-explotados (CONAGUA. 2013).

1.2 Agua residual como una alternativa

Las aguas residuales industriales presentan una gran cantidad de contaminantes que tienen una acción muy compleja sobre el medio ambiente, afectando el desarrollo natural de los ecosistemas lo que ha conducido a la implementación de diversos métodos para la remoción de contaminantes presentes (García-Morales *et al.* 2013), sin que se logre, en la mayoría de los casos, una solución adecuada al problema debido a que los contaminantes suelen ser recalcitrantes y no

biodegradables, a los altos consumos de reactivos químicos y/o energía necesarios, al cambio de fase del contaminante sin su destrucción completa y a la selectividad por algunos contaminantes, dejando intacta la estructura química de algunos de ellos (Linares-Hernández *et al.* 2010). Estas aguas han sido tradicionalmente tratadas por métodos convencionales. Sin embargo, la efectividad de estos procesos se está viendo seriamente limitada en los últimos años principalmente por restricciones cada vez más estrictas. Estas restricciones son debido al mayor conocimiento del impacto de los contaminantes en el ambiente, la disminución de la disponibilidad de agua, y al aumento de la demanda tanto humana como industrial, lo cual significa mayores caudales de agua residual a tratar (Barrera-Díaz *et al.* 2011).

1.3 Métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales industriales

Los contaminantes del agua se clasifican en tres categorías: 1) Físicos, 2) Químicos y 3) Biológicos. Los contaminantes químicos comprenden sustancias químicas orgánicas e inorgánicas. El aspecto fundamental resultante de la contaminación por compuestos orgánicos es la disminución de oxígeno, en el proceso de degradación biológica dichos compuestos, esta disminución de oxígeno disuelto lleva a perturbaciones indeseables en el medio y de la biota (Hashem *et al.* 2013). En el caso de la contaminación derivada de la presencia de compuestos inorgánicos su impacto es su posible efecto tóxico, más que la disminución en oxígeno. También hay casos en los cuales los compuestos inorgánicos presentan una demanda de oxígeno, contribuyendo en su decremento. Los sulfitos, nitritos y amonio, por ejemplo, toman oxígeno para transformarse a sulfatos y nitratos. Los iones de metales pesados, tóxicos para los seres humanos, son importantes contaminantes de este grupo, su presencia, aún en pequeñas concentraciones puede causar serios problemas.

Las alteraciones a las características físicas incluyen cambios térmicos (contaminación térmica). En el caso de efluentes de plantas industriales, relativamente calientes después de haber sido utilizadas en los intercambiadores

(enfriadores), el color, turbidez (originada por la descarga de efluentes que contienen sólidos en suspensión), espumas, detergentes y/o especies radiactivas. Los contaminantes biológicos son los responsables de la transmisión de enfermedades en el agua de abastecimiento. Algunas de las enfermedades que se transmiten por contaminación biológica son el cólera y la tifoidea (Ramalho. 2003). Dependiendo de la calidad del agua, de los requisitos finales y de aspectos económicos, algunos procesos son más convenientes que otros para el tratamiento de aguas residuales. La tabla 1.1. presenta una clasificación convencional de los procesos de tratamiento de aguas residual.

Tabla 1.1 Tipos de tratamiento de aguas residuales (Ramalho. 2003).

Tratamiento	Proceso	
Primario	✓ Cribado	✓ Separación de
	✓ Sedimentación	grasas y aceites
	✓ Filtración	✓ Homogeneización
		✓ Neutralización
Secundario	✓ Lodos activados	✓ Estabilización por
	✓ Aireación prolongada	lagunaje
	✓ Estabilización por contacto	✓ Filtros biológicos
	✓ Lagunaje con aeración	✓ Discos biológicos
		✓ Tratamientos anaerobios
Terciario o avanzado	✓ Micro tamizado	✓ Ósmosis Inversa
	✓ Filtración	✓ Electrodialisis
	✓ Precipitación y coagulación	✓ Cloración
	✓ Adsorción	✓ Ozonación
	✓ Intercambio Iónico	✓ Proceso de Reducción de nutrientes.

El tratamiento primario se emplea para la eliminación de los sólidos en suspensión y los materiales flotantes, impuesta por los límites; tanto de descarga al medio receptor como para poder llevar los efluentes a un tratamiento secundario. Los procesos de tratamiento primario convencionales están integrados por cribado, sedimentación, flotación, separación de aceites, homogenización y neutralización (Ramalho. 2003).

El tratamiento secundario comprende tratamientos biológicos convencionales. Los objetivos del tratamiento biológico son la reducción de la materia orgánica y la reducción de compuestos inorgánicos. El tratamiento biológico comprende: 1) La conversión de la materia orgánica carbonosa disuelta y en estado coloidal en diferentes gases y tejidos celulares, 2) La formación de lodos biológicos de material celular y de los coloides orgánicos presentes en las aguas residuales, y 3) La subsiguiente remoción de dichos lodos por medio de sedimentación por gravedad (Tejocote-Pérez *et al.* 2010).

En cuanto al tratamiento terciario su objetivo fundamental es la eliminación de constituyentes químicos que no se eliminan con los tratamientos biológicos convencionales (Ramalho. 2003).

El agua una vez tratada, puede ser destinada a distintos usos, mencionados en las normas oficiales mexicanas, donde se establecen los límites permisibles de calidad del agua para cada uno de ellos. Por ejemplo en el caso de que el uso sea riego, habrá que aplicar los valores más exigentes. Actualmente no se incluye, en ningún momento, que el agua regenerada se pueda destinar a la potabilización.

El ciclo del agua en un sistema donde se incluya la regeneración de aguas sería como el que se muestra en la Figura 1.1.

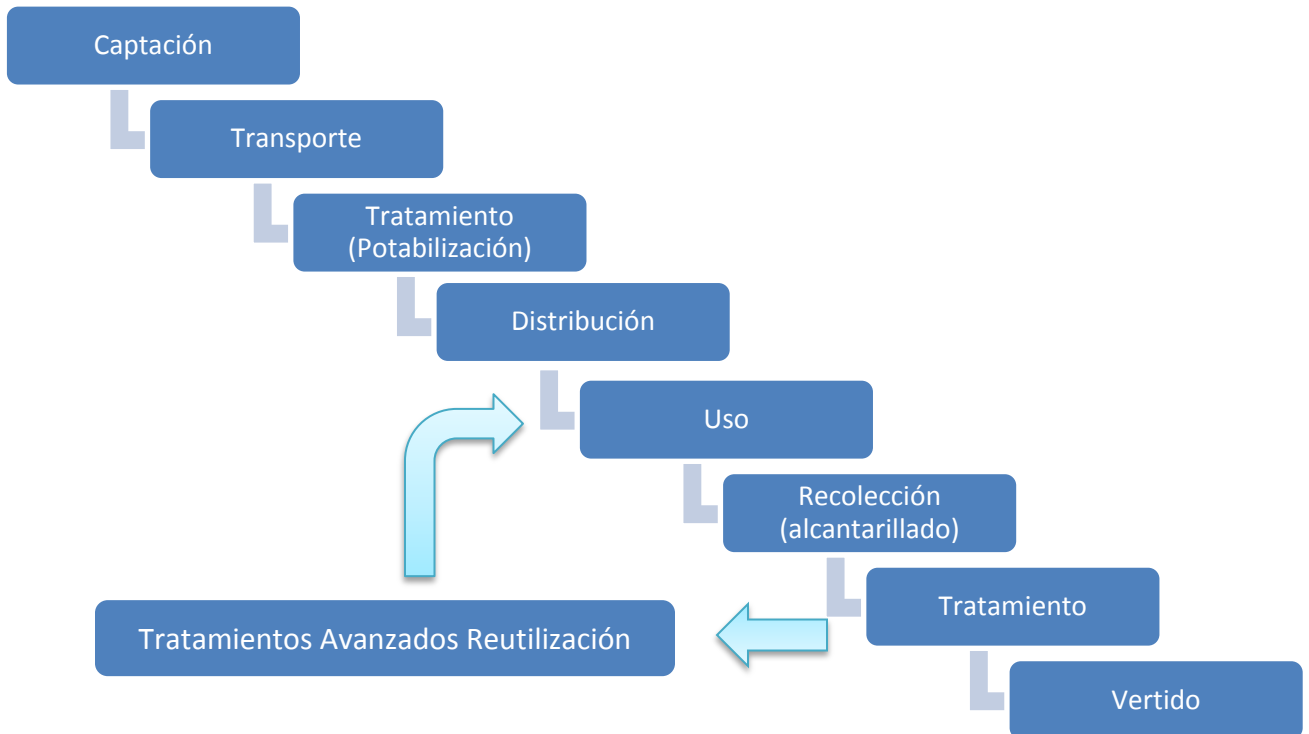


Figura 1.1. Esquema del ciclo del uso de agua en un sistema urbano. (Díaz Delgado et al 2003)

Se puede identificar la adición de un proceso nuevo, adicional al típico esquema del ciclo de utilización de agua. Esta nueva etapa propone un mayor aprovechamiento de este recurso y es capaz de asegurar el abastecimiento a toda la población; sin embargo es importante considerar costos superiores a los típicos de una planta de tratamiento.

su re-uso para fines agrícolas y recarga de acuíferos (NOM-001-ECOL-1996).

1.4 Desinfección

Se conoce desde siempre la estrecha relación entre la calidad del agua y la salud. Las aguas claras se consideraban aguas limpias mientras los pantanos eran considerados zonas sucias y aguas no salobres.

La desinfección de las aguas se ha utilizado durante mucho tiempo. Dos reglas básicas se pueden ya encontrar en el año 2000A.C que decía que las aguas debían ser expuestas a la luz del sol y filtrada con carbón. El agua impura se debía de hervir e introducir un trozo de cobre siete veces, antes de filtrar el agua. Existen descripciones de civilizaciones antiguas en referencia al agua hervida y el almacenamiento del agua en recipientes de plata. Para llevar a cabo la purificación del agua se utilizaban cobre, plata y técnicas de electrolísis.

La desinfección del agua es un proceso importante, se refiere a la remoción, inactivación, destrucción o reducción de los microorganismos patógenos presentes en ella.

La desinfección puede clasificarse como natural ó artificial. La desinfección natural se basa en la muerte gradual de las bacterias, debida a agentes naturales como la luz del sol, la filtración en las capas del suelo o la sedimentación. La desinfección artificial es la que el hombre provoca intencionadamente, a la cual se refiere este trabajo.

La desinfección se consigue mediante desinfectantes químicos y/o físicos. Estos agentes también extraen contaminantes orgánicos del agua, que son nutrientes para los microorganismos. Los desinfectantes no solo deben eliminar los microorganismos, además deben tener un efecto residual, por lo que se denominan desinfectantes persistentes debido a que se mantienen como agentes activos en el agua después de la desinfección para prevenir el crecimiento de los microorganismos en las tuberías provocando la recontaminación del agua. Aquellos desinfectantes que no son capaces de permanecer como agentes activos son denominados desinfectantes no persistentes. La tabla 1.2. Muestra desinfectantes comúnmente empleados.

Tabla 1.2. **Desinfectantes**

Desinfectantes	
✓ Agentes Químicos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Cloro (Cl₂) ✓ Dióxido de Cloro(ClO₂) ✓ Hipoclorito (OCI⁻) ✓ Ozono ✓ Hálogenos: Bromo (Br₂), Iodo (I) ✓ Cloruro de Bromo (BrCl) ✓ Metales: Cobre (Cu²⁺) Plata (Ag⁺)
✓ Agentes Físicos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Luz Ultravioleta ✓ Radiación Electrónica ✓ Rayos Gamma ✓ Sonido ✓ Calor
✓ Agentes Físicoquímicos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Fococatalisis con dióxido de titanio ✓ Desinfección fotodinámica.
✓ Agentes Mecánicos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Tamizado ✓ Filtración
✓ Agentes electroquímicos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Electrocoagulación ✓ Electrólisis ✓ Electrodiálisis

1.4.1 Eliminación de microorganismos

La desinfección es de gran importancia ya que las bacterias, virus y protozoarios son microorganismos (especies de tamaños diminutos) capaces de producir infecciones, transmitir enfermedades y provocar efectos nocivos a la salud humana. Varían en tamaño, forma, complejidad, formas de reproducción y habilidad para alimentarse.

Los protozoarios son organismos eucariontes pueden ser unicelulares o multicelulares. Son de difícil remoción. Se encuentran normalmente en aguas superficiales. Las enfermedades producidas por los protozoarios son las más comunes. Producen Trastornos gastrointestinales de intensidades variables. Ejemplos de protozoarios son:

- ✓ *Cryptosporidium parvum*
- ✓ *Giardia lamblia*
- ✓ *Entamoeba histolytica*

Las bacterias están presentes en aguas subterráneas y aguas superficiales. Según su forma se clasifican en cocos, bacilos y espirilos, por sus necesidades de oxígeno se clasifican en aerobias, anaerobias y anaerobias facultativas. Son fáciles de eliminar ya que su respiración la hacen en la superficie de la célula, por lo que son muy sensibles a la acción de los desinfectantes. Las siguientes son de las más comunes:

- ✓ Coliformes
- ✓ *Mycobacteria*
- ✓ *Campylobacter*
- ✓ *Legionella*
- ✓ *Aerobacter aerogenos*
- ✓ *Salmonella typhi*
- ✓ *Escherichia coli*

Los procesos de tratamiento convencional reducen la concentración de microorganismos presentes en el agua residual, pero no llega a eliminarlos por completo (*Ferrer Polo, 1993*). El nivel de desinfección que se obtiene de los tratamientos de una planta de tratamiento de agua residual o una planta potabilizadora se muestran en la Tabla 1. 3.

Tabla 1.3. **Eliminación o destrucción de bacterias en diferentes procesos de tratamiento (Ferrer Polo, 1993)**

Proceso	% de eliminación
Tamices de malla gruesa	0 – 5
Tamices de malla fina	10 – 20
Desarenadores sedimentación	10 – 25
Sedimentación primaria	25 – 75
Precipitación química	40 – 80
Filtros percoladores	90 – 95
Fangos activados	90 – 98
Cloración de agua residual tratada	98 – 99

El efecto de un desinfectante se puede explicar a través de una serie de acciones que incluyen:

- ✓ Daño o destrucción de la pared celular
- ✓ Alteración de la permeabilidad selectiva de la membrana citoplasmática
- ✓ Alteración de la naturaleza coloidal del protoplasma mediante aplicación de calor, radiación o presencia en el medio de agentes fuertemente ácidos o básicos, llevando a la célula a la muerte.
- ✓ Inhibición de la actividad enzimática, que altera la estructura química de las enzimas de la célula.

Las características deseables de un desinfectante ideal se muestran en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. **Características de un desinfectante ideal**

Característica	Desinfectante ideal
Toxicidad para los microorganismos	Altamente tóxico a diluciones elevadas
Solubilidad	Soluble en agua o tejido celular
Estabilidad	Baja pérdida de acción germicida con el tiempo
No tóxico para las formas más elevadas de vida	Tóxico para los microorganismos y no tóxico para el hombre y animales.
Homogeneidad	Disolución uniforme en composición
Interacción con materias extrañas	No absorbido por otra materia orgánica que las células bacterianas
Toxicidad a temperatura ambiente	Efectivo dentro del intervalo de temperatura ambiente.
Penetración	Capacidad de penetrar a través de las superficies
No corrosivo y no colorante	No atacar los metales ni teñir la ropa
Capacidad desodorizante	Desodorizar y desinfectar
Disponibilidad	Disponible y precio razonable

La aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada (POA) para la desinfección se ha incrementado en los últimos años. Los POA se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies de radicales poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH), en contraste con los procesos de oxidación convencional en la que los mecanismos de oxidación no favorecen la aparición de estas especies. Ejemplos de procesos de oxidación avanzada aplicados para la desinfección son: ozonización, reacción Fenton, radiación UV y tratamiento electroquímico.

1.5 Desinfección con cloro

El Cloro (Cl_2) es, en condiciones normales de temperatura y presión (1.033 kg/cm^2 y 0 C) un gas verde, 2.5 veces más pesado que el aire. Se obtiene en forma gaseosa desintegrando por electrólisis el cloruro de sodio (NaCl) en sodio y cloro, el cual se comprime a 1.74 at y se enfría a -4 ó -18 C . hasta licuarlo, después se envasa en cilindros metálicos que lo conservan a alta presión. El cloro es considerado como un poderoso oxidante y potente germicida. Es eficaz, seguro cuando se usa apropiadamente, además de ser el desinfectante más económico y fácil de aplicar.

La cloración es la forma más conocida de desinfección química. El cloro utilizado en desinfección se puede obtener directamente del cloro gas ($\text{Cl}_2 \text{ (g)}$), de soluciones en agua de hipoclorito de sodio (NaOCl) o bien de hipoclorito de calcio sólido (Ca (OCl)_2). Estas tres formas de cloro tienen prácticamente la misma efectividad para suministrar cloro inerte, son químicamente equivalentes para propósitos de desinfección.

El cloro elimina las bacterias, hongos virus y esporas presentes en el agua. Además de reducir los malos olores y sabores, dado que tiene la capacidad de oxidar sustancias como Fe (II) y Mn (II) , destruye el sulfuro de hidrógeno, remueve amoníaco y otros compuestos nitrogenados que poseen sabores desagradables y que en diversas ocasiones pueden obstaculizar la desinfección. Asimismo, los desinfectantes basados en cloro pueden garantizar la desinfección persistente de las aguas tratadas, previniendo el recrecimiento microbiano. Este efecto residual se puede medir por sistemas muy simple. Sin embargo, posee la desventaja de ser altamente corrosivo, en algunos casos puede formar subproductos posiblemente peligrosos para la salud.

Durante la desinfección de agua con cloro éste reacciona con ciertos compuestos orgánicos (como compuestos de nitrógeno orgánico y fenoles) formando subproductos de tipo órgano-clorados y trihalometanos (THMs), entre los cuales

se encuentra el cloroformo y en cantidades menores otro tipo de THMs. La determinación analítica de los THMs requiere del uso de cromatografía de gases u otro tipo de equipos especializados.

Puesto que la cloración es una reacción, su eficiencia como germicida depende de diversos factores, los cuales se pueden analizar desde los siguientes puntos de vista:

- ✓ Compuesto de cloro que se forma en el agua
- ✓ Relación concentración- tiempo de contacto del cloro en el agua
- ✓ Características del agua (pH, temperatura)
- ✓ Tipo de microorganismo que se intenta destruir

1.5.1 Compuestos de cloro que se forman en el agua

Al contacto con el agua el cloro libre se hidroliza y dando a lugar en dos etapas ácido hipocloroso (HOCl), ion hipoclorito (OCl⁻) o Cl_{2(aq)}. Estas etapas son:

- a) Hidrólisis, se efectúa en fracciones de segundo:



- b) Disociación o ionización, en que el HOCl, inestable parcialmente (por sus características de ácido relativamente débil) se ioniza así:



Una parte del cloro residual queda en el agua como HOCl y otra parte como OCl⁻, que resulta de la ionización del HOCl. La proporción en que existe cada especie depende directamente del pH, su importancia radica por ser un poderoso germicida y gran estabilidad, mientras que el OCl⁻ no posee tales características. En la práctica se considera que las tres formas de cloro libre el HOCl es la única que actúa en la desinfección. Entre menor sea el pH, mayor concentración de HOCl habrá, por lo tanto se puede distinguir que el valor de pH influye fuertemente en el grado de desinfección que se pueda alcanzar con cierto nivel de cloro.

La siguiente figura 1.2. muestra la distribución de las tres posibles especies de cloro dependiendo su valor de pH, para una temperatura de 25C:

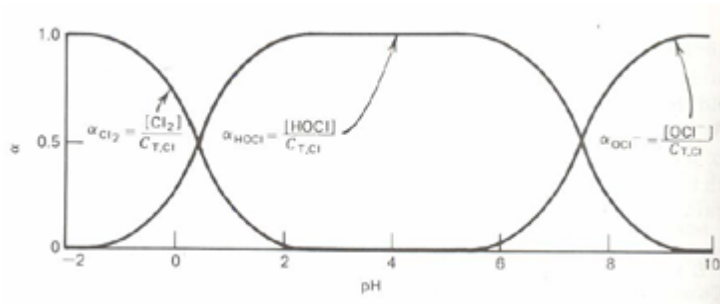


Figura 1.2. **Diagrama de distribución de especies de cloro a 25 C para distintos valores del pH (Snoeyink y Jenkins, 1980).**

La cantidad de HOCl y OCl^- que se encuentra presente en el agua se denomina cloro libre disponible.

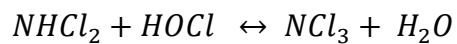
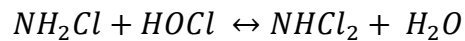
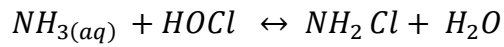
La aplicación del cloro como desinfectante se atribuye a su relativamente bajo costo, fácil aplicación y detección. Asimismo, permite mantener una concentración residual de desinfectante a lo largo del sistema de distribución.

El cloro presente en el agua tratada puede presentarse como cloro residual libre o como cloro residual combinado. El cloro residual libre está constituido por el ácido hipocloroso (HClO) y el ion hipoclorito (ClO^-).

Como el cloro residual es un fuerte oxidante se combina, a través de una reacción de oxidación-reducción, con muchas de los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua. La reacción más importante del cloro es la que se lleva a cabo con los compuestos nitrogenados especialmente con el amoníaco, resultando la producción de cloraminas.

El cloro residual combinado, está conformado por las cloraminas, las cuales se dan por la reacción del ion hipoclorito con el ion amonio presente en el agua.

Las cloraminas son compuestos de cloro y nitrógeno amoniacal. En este caso el cloro pierde electrones. Su poder de oxidación es más débil que el del cloro libre pero capaz para combinarse con indicadores de cloro y producir con ellos una coloración que permita conocer la concentración de cloro remanente en el agua. La formación de las cloraminas se puede entender como un proceso gradual, reacciones sucesivas:



Estas reacciones se presentan en términos de HOCl, pero se puede usar indistintamente Cl₂ u OCl⁻.

Las cloraminas son menos efectivas como bactericidas y viricidas comparadas con el ácido hipocloroso y que el ion hipoclorito, pero conducen a cantidades insignificantes de THMs, a pesar de la formación de algunos productos orgánicos intermedios clorados.

La distribución en el agua de cada tipo de cloramina depende del valor de pH, de la temperatura y de la proporción entre el cloro y el amoniaco expresado como nitrógeno.

Las reacciones para la formación de especies combinadas de cloro residual, en específico cloraminas, se puede llevar a cabo durante los procesos electroquímicos con ánodo de diamante mismas que favorecen la desinfección de agua residual. Una de las características importantes en este tipo de procesos se debe a que no es requerida la adición de cloro o hipoclorito.

1.6 Oxidación electroquímica mediante ánodos de diamante conductor de la electricidad.

A pesar que durante varias décadas se han empleado las tecnologías electroquímicas en el tratamiento de residuos, la introducción del diamante dopado con boro, conductor de la electricidad como material anódico ha supuesto un gran impulso en este tipo de procesos de tratamiento. (Bagotzky y Vasilyev, 1964; Harrison y Mayne, 1983; Lalvani et al., 1986; Boudenne et al., 1996; Chiang et al., 1997; Schümann y Grüdler, 1998; Perret et al., 1999), una de las tecnologías electroquímicas que permite un cambio químico en un líquido (electrodos). El líquido debe tener características específicas en cuanto a conductividad y su contenido en sustancias capaces de ser oxidadas o reducidas. Es de suma importancia la diferencia de potencial que se genera al pase de corriente eléctrica entre los electrodos para conseguir la oxidación en la superficie de uno de los electrodos (ánodo) y la reducción en el cátodo.

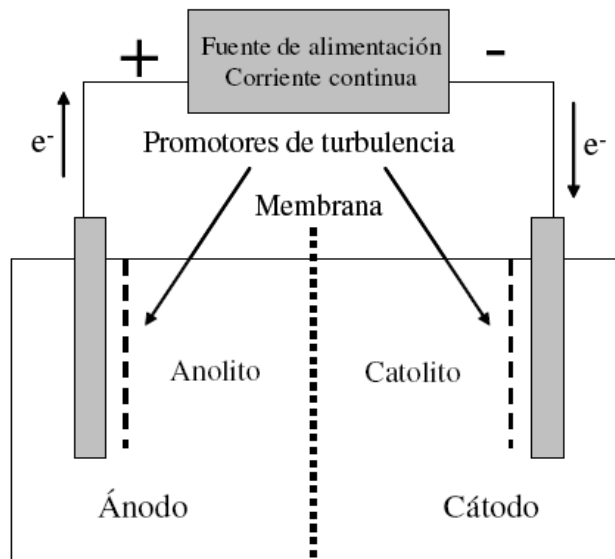


Figura 1.3. Esquema de un reactor electroquímico.

En la Figura 1.3 se muestra el esquema típico de un reactor electrolítico. Donde los dos electrodos se encuentran conectados a una fuente de alimentación, lo cual provoca un transporte de electrones desde el ánodo hasta el cátodo. El electrodo

denominado cátodo es el encargado de llevar a cabo en su superficie la reducción, por su parte en el ánodo se presenta la oxidación. Con la finalidad de que exista dentro de la celda un balance de cargas es necesario el transporte de carga, por lo que es importante que en la disolución existan iones: aniones y cationes.

En función del agente oxidante/reductor que desencadena la reacción redox, las reacciones electroquímicas pueden clasificarse en los siguientes tipos:

- ✓ *Reacciones directas*, en las que la transferencia electrónica al producto de interés tiene lugar directamente en la superficie del electrodo (Figura 1.4.).

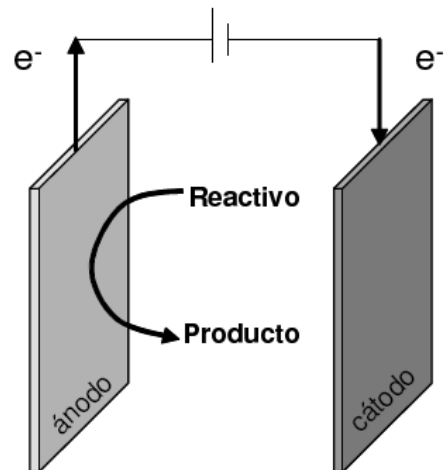


Figura 1.4. **Esquema de una reacción electroquímica directa.**

- ✓ *Reacciones indirectas*, en las que la transferencia electrónica se realiza a un agente oxidante o reductor, normalmente inorgánico (cloruros), que posteriormente reacciona químicamente con el compuesto de interés. Estas reacciones, a su vez, pueden clasificarse en reversibles o irreversibles, en función de que el agente oxidante o reductor pueda o no volver a su estado inicial (Figura 1.5.).

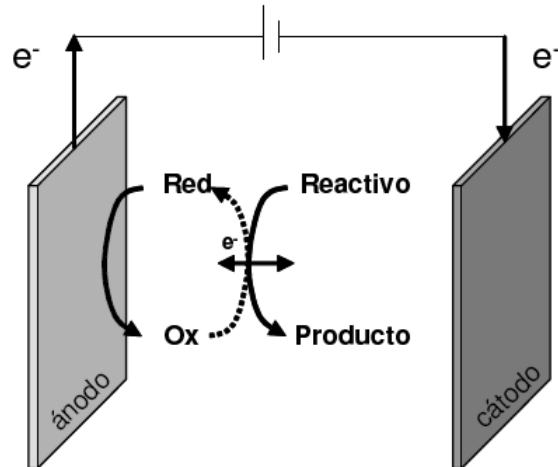


Figura 1.5. Esquema de una reacción electroquímica indirecta.

1.7 Factores que influyen en los procesos de desinfección electroquímica

Dentro de los procesos electrolíticos existen variables típicas que inciden en los procesos químicos como, la temperatura, el pH, de igual importancia son la naturaleza del ánodo y el cátodo, la geometría de la celda y la densidad de corriente en la superficie de los electrodos.

Por lo anterior es conveniente tener en cuenta las características que es deseable que posea el material electrodico, además de las condiciones de operación que puedan garantizar un uso adecuado del proceso electroquímico.

En cuanto a la estabilidad física y química, el electrodo debe presentar una alta resistencia mecánica a la erosión, resistencia a la corrosión, al igual que la formación de recubrimiento que impida la transferencia electrónica. La geometría debe ser adecuada para facilitar el proceso, en particular si durante este se da a lugar la formación de gases y se debe permitir su evacuación. En cuanto a conductividad eléctrica se espera sea alta esto con la finalidad de no incrementar el consumo de energía, debida a la transformación de energía eléctrica en calor. Un factor indispensable de considerar es la relación costo/vida media, ya que el periodo de vida de un material se esperarí lo más elevado posible, con motivo de

ser considerado como parte de la inversión de la planta. Por otra parte su precio no ha de ser elevado para garantizar una pronta reposición.

Hoy en día existe información orientativa en cuanto a los valores deseables de diferentes variables, tales como: densidad de corriente; la cual debe ser lo más elevada posible ello con la finalidad de minimizar los requerimientos de área electródica, Temperatura; usualmente no interviene en los procesos de oxidación directa debido a su influencia sobre la velocidad de transferencia de materia pero si en los procesos indirectos los cuales se ven favorecidos con su incremento, pH; de no ser que afecte demasiado a las velocidades de reacción de los procesos químicos que se dan lugar en el interior de la celda, no interesa modificar el valor de este parámetro debido a que posteriormente habrá de neutralizarse el agua para su vertido o reutilización, lo que puede incrementar los costos de tratamiento.

Con la intención de controlar las limitaciones en la transferencia de materia, es interesante disponer de un excelente diseño en el reactor, principalmente para poder maximizar los coeficientes de transferencia de contaminantes desde el seno del líquido en tratamiento hasta la superficie de los electrodos.

Tomar en cuenta variables como: temperatura, intensidad de corriente y pH, dificulta el estudio del proceso electroquímico, pero a su vez ofrece la ventaja de una mayor versatilidad de operación, lo cual en diversas ocasiones permite que los procesos electroquímicos puedan ser aplicados a problemas de difícil solución mediante técnicas convencionales (*Ochoa, 1995*).

La tecnología electroquímica ha notado un gran avance, gracias al estudio y desarrollo de nuevos materiales electródicos, de los que destacan los recubiertos con diamante conductor de la electricidad. Dichos electrodos están formados por la deposición de una capa de diamante sobre un sustrato que normalmente suele ser silicio para que con ello se vea favorecido el flujo de corriente hacia el electrodo y a su vez servir como soporte mecánico. Como se señaló anteriormente

los materiales electródicos deben presentar una buena estabilidad química y electroquímica, alta resistencia mecánica, un bajo coeficiente de expansión térmica y buena conductividad térmica y eléctrica. (Carey *et al.*, 1995). Por lo cual, para que el diamante cumpla con una elevada conductividad eléctrica, debe ser sometido a un tratamiento de dopaje, dicho proceso suele realizarse adicionando B_2H_6 (Fujimori *et al.*, 1990) o $B(OCH_3)_3$ (Ran *et al.*, 1993, Fryda *et al.*, 1999). Este diamante al mismo tiempo de conservar la mayoría de las propiedades físico-químicas que caracterizan al diamante no dopado, presentan tres propiedades importantes para los procesos electroquímicos (Hupert *et al.*, 2003; Chen, 2004): elevada conductividad térmica, gran estabilidad electroquímica y amplia ventana electroquímica.

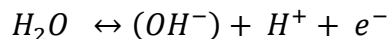
Una elevada conductividad térmica se facilita al proceso de liberación del calor que se genera durante el tratamiento electroquímico al igual que diversas propiedades del diamante, así mismo de la protección estructural del electrodo. La alta estabilidad electroquímica hacen del diamante un material electródico altamente competitivo comparado en cuanto a características y rendimiento siendo comparado con recubrimientos de óxidos de plomo y de estaño, los cuales fácilmente suelen sufrir de ataques químicos debido a los componentes de las aguas residuales y en ocasiones encargados de la liberación de compuestos de alta toxicidad en el agua tratada. Por último, la amplia ventana electroquímica en medios acuosos la cual se encuentra en el intervalo de -1.35 a $+2.3V$. Esta característica probablemente es la más importante que tienen estos electrodos, dado que posibilita alcanzar rendimientos eléctricos muy elevados, y desarrollar procesos que con otros electrodos se verían enmascarados por la oxidación del agua (Cañizares *et al* 2007).

Estas características tan especiales del diamante, permiten una amplia variedad de aplicaciones técnicas tanto en la química electroanalítica como en la electroquímica industrial y medioambiental. (Cañizares *et al.*, 2006a-b; Panizza y Cerisola, 2005). En la actualidad diversas investigaciones se han desarrollado

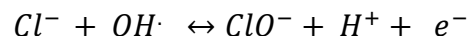
principalmente a la electrosíntesis de oxidantes inorgánicos, los cuales presentan un alto interés industrial de los que destacan el peroxodisulfato, peroxodifosfato y percarbonato, a su vez en el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos, debido a que el uso de estos electrodos, permiten la obtención de mayores rendimientos en el uso de la energía eléctrica y no ven favorecidos los procesos de polimerización (*Foti et al.*, 1999; *Gandini et al.*, 2000; *Panizza et al.*, 2000) comparado frente al uso de otros electrodos destacando que poseen una mayor vida útil.

La oxidación electroquímica con ánodos de diamante dopado con boro, en la mayoría de los casos, es capaz de conseguir la completa mineralización de la materia orgánica contenida en el agua . (*Rodrigo, M.A.*, 2010.)

Diversos estudios han demostrado la formación de radicales hidroxilo durante la oxidación electroquímica de agua con ánodos de diamante.



En la oxidación de soluciones cloradas, el radical hidroxilo puede jugar un papel importante debido a los mecanismos directos y mediados. (*Cañizares, P.*, 2009).



De esta manera, utilizando ánodos de DDB, los mecanismos de oxidación para la eliminación de contaminantes son tres:

- ✓ Oxidación anódica directa
- ✓ Oxidación mediada por los radicales hidroxilo
- ✓ Oxidación indirecta llevada a cabo por oxidantes generados en el seno de la disolución.

Al llevarse a cabo la oxidación de los componentes de interés mediante tres vías, los rendimientos globales aumentan con respecto a otras técnicas. (*Rodrigo, M.A.*, 2010).

Igualmente los microorganismos logran desactivarse electroquímicamente directamente o mediante la generación de OH^- , lo cual representa un método alternativo para la reutilización del agua.

1.8 Repurificación y reutilización de efluentes

Existe un amplio rango de opciones para la reutilización del agua. Las formas más comunes de reutilización; son la irrigación agrícola y ornamental.

- a) Irrigación agrícola. La irrigación de cultivos es uno de los tipos más antiguos y comunes de reutilización de efluentes. Los cultivos irrigados incluyen árboles, pastos maíz, alfalfa y otros cultivos alimenticios, forrajes y cultivos de fibra. Los cultivos alimenticios también están siendo irrigados con efluentes de tratamientos terciarios desinfectados.
- b) Irrigación ornamental. Incluye: Parques, jardines, campos de golf, zonas verdes alrededor de centros comerciales, residencias e industrias.
- c) Reutilización industrial. La industria ha hecho uso del agua reciclada principalmente para procesos de enfriamiento, procesamiento del agua para alimentación de calderas, el enfriamiento del agua para torres de enfriamiento e irrigación y mantenimiento de jardines.
- d) Recarga del agua subterránea. Ésta provee una pérdida de identidad entre el agua reciclada y el agua subterránea. Esta pérdida de identidad tiene un impacto psicológico positivo cuando se plantea la reutilización. Las restricciones y la poca voluntad de hacer uso del agua reciclada puede ser superada por la recarga del agua subterránea y su subsecuente recuperación. Algunos de los propósitos para la recarga del agua subterránea son:
 - Establecimiento de barreras contra la intrusión de aguas marinas
 - Provisión para futuros tratamientos y reutilización
 - Provisión para almacenamiento subterráneo
 - Aumento de acuíferos potables y no potables.
 - Control o prevención de asentamientos del suelo.

La recarga de agua subterránea puede estar acompañada tanto de riego superficial como de inyección (Crites y Tchobanoglous. 2000).

Cada uno de los tratamientos propuestos anteriormente van a influir en el tratamiento aumentando la eficiencia de remoción de contaminantes dado que el ozono tiene un elevado potencial de oxidación ($E^{\circ}= 2.1 \text{ V}$) capaz de reaccionar con un alto número de moléculas orgánicas e inorgánicas del agua residual tratada ya sea por ataque directo molecular y/o por la descomposición en radicales $\text{HO}\cdot$ ($E^{\circ}= 2.8 \text{ V}$) (Lovato *et al.* 2009, Khataee *et al.* 2009). Con el proceso de electrocoagulación se eliminará la materia en suspensión del agua residual a través de un proceso fisicoquímico formando grandes aglomerados que posteriormente se filtrarán (Zhou *et al.* 2008).

Con el proceso de electro-oxidación con electrodos de diamante dopados con boro (DDB) el proceso será capaz de oxidar los contaminantes de las aguas residuales en estudio (Ramírez *et al.* 2013). Debido a la gran cantidad de agua residual generada en el proceso de la elaboración del refresco se consideró importante encontrar el tren de tratamiento adecuado para esta agua posibilitando su re-uso para fines agrícolas y recarga de acuíferos (NOM-001-ECOL-1996).

1.9 Hipótesis

El uso de electrodos de Diamante Dopado con Boro (DDB) permitirá la desinfección de afluentes provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, expresado en la eliminación de *E coli*.

1.10 Objetivo general

Determinar la aplicabilidad y eficiencia de una tecnología electroquímica como una alternativa para la desinfección de aguas residuales municipales.

1.10.1 Objetivos específicos

- ✓ Determinar las características fisicoquímicas y microbiológicas de aguas residuales municipales.
- ✓
- ✓ Evaluar la eficiencia de un método de electro-oxidación en aguas residuales reales.
- ✓ Evaluar la oxidación de cloruros que generan otras especies químicas útiles para la desinfección
- ✓ Estudiar el efecto de la densidad de corriente, parámetro fundamental de operación de los procesos electroquímicos en la desinfección.
- ✓ Determinar la formación de compuestos no deseados en función de la densidad de corriente suministrada.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

1 Planificación Experimental

Los pasos para la realización del presente proyecto se muestran en la figura 6, tomando en cuenta tres etapas principales (Figura 2.1.): 1° caracterización del agua residual municipal, 2° tratamiento de oxidación electroquímica y 3° Evaluación de compuestos organoclorados, posterior al tratamiento.

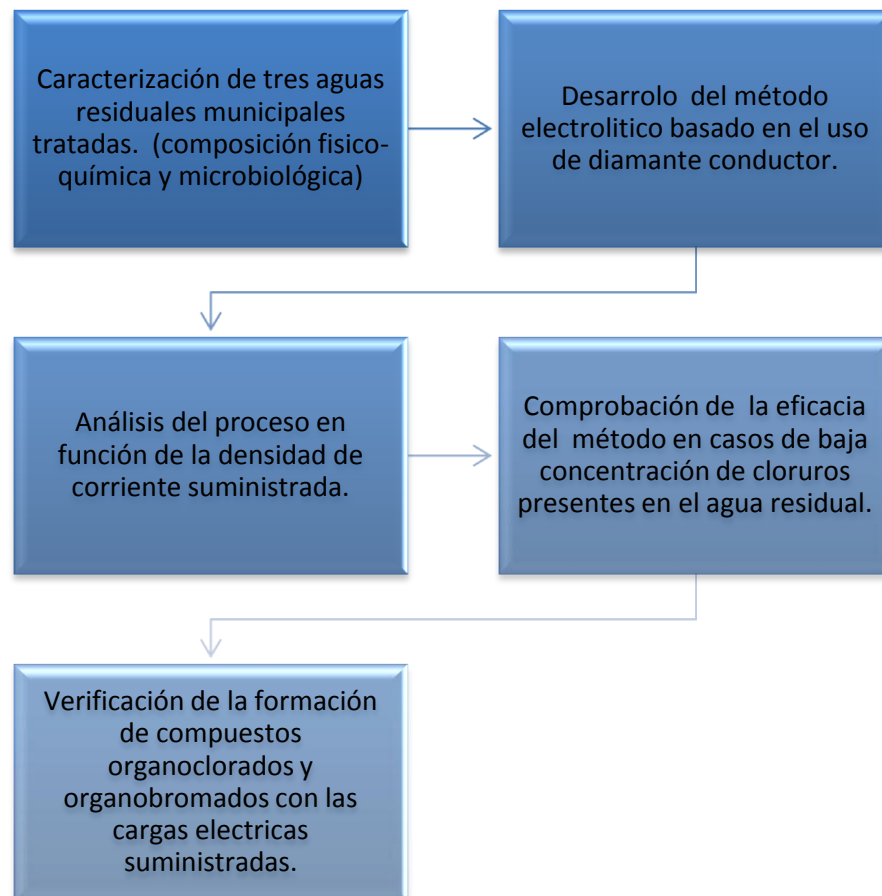


Figura 2.1. Planificación de las diferentes etapas experimentales.

2.1 Materiales y métodos

2.1.1 Instalación experimental

La instalación empleada en el desarrollo de este proyecto su esquema se muestra en la figura 2.2.

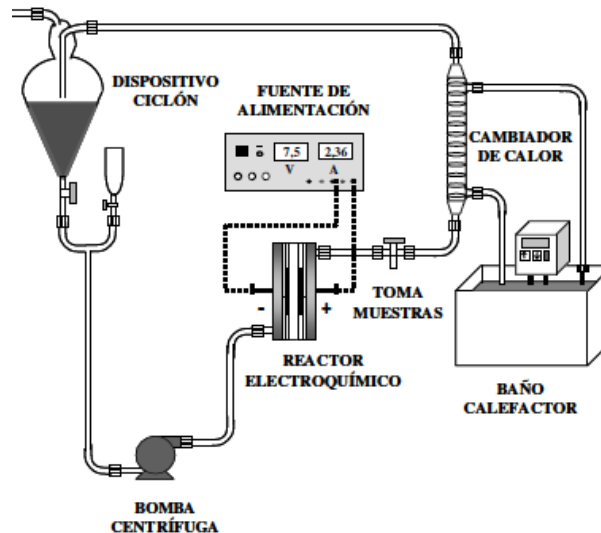


Figura 2.2. Instalación de oxidación electroquímica escala.

El sistema opera en forma discontinua. Al inicio de cada experimento el agua residual municipal tratada se introduce en el tanque, mediante una bomba peristáltica es impulsada hacia el reactor electroquímico, cuyos electrodos están conectados a los terminales de la fuente de alimentación. El fluido en tratamiento se recircula sucesivamente al reactor. Para mantener la temperatura constante se utiliza un baño con cabeza calefactora modelo Digiterm 100(JP Selecta).

El reactor electroquímico empleado en este sistema es de flujo simple. En este reactor, se encuentran enfrentados en posición paralela los electrodos, lo que permite el uso de diferentes tipos de electrodos ya que es fácilmente

intercambiable. En la figura 2.3 se muestra un esquema de los componentes del reactor electroquímico.

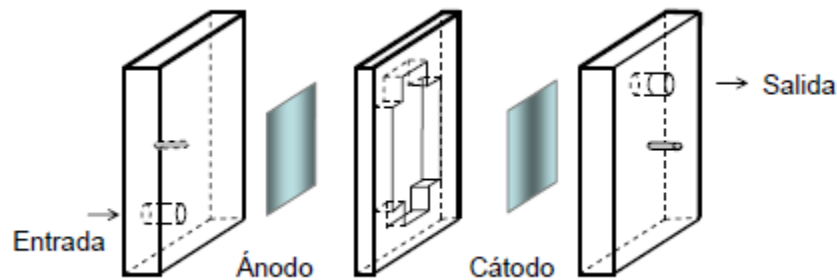


Figura 2.3. **Sección de la celda electroquímica de flujo simple.**

La celda electroquímica de cuerpo simple tiene una capacidad de 78 cm³, los electrodos utilizados han sido ánodo de *p*-Si- DDB (ADAMANT, Suiza) y cátodo de acero inoxidable y *p*-Si- DDB. Los electrodos son piezas circulares de 100mm de diámetro cuya superficie activa es de 78 cm².

La celda se constituye de dos placas gruesas de material polimérico sobre las cuales se fijan los electrodos. La placa que soporta al ánodo presenta la entrada en la parte inferior y la del cátodo, en la parte superior, favoreciendo así que el flujo del agua residual tenga contacto por la mayor superficie electródica, como se muestra en la figura 2.4

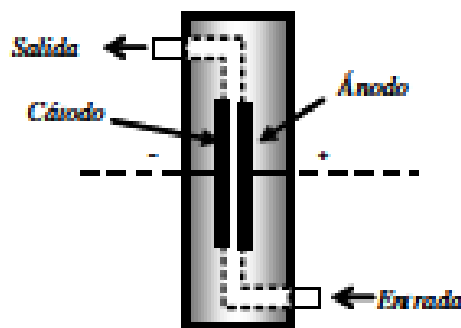


Figura 2.4. **Sección transversal del reactor electroquímico.**

La sección central es un marco polimérico, que proporciona una separación de aproximadamente 15 mm entre los electrodos, lugar donde se lleva a cabo la reacción.

Entre cada experimento se realiza limpieza de la instalación con una solución de Na_2SO_4 anhidro con un valor de $\text{pH} \approx 2$ y a la intensidad de corriente del experimento posterior. La limpieza es fundamental debido a que después de un experimento, sobre la superficie de los electrodos quedan adheridos diversos iones. De esta manera, se logra polarizar el electrodo y se minimizan las impurezas. Posterior a esta limpieza se hace pasar por la instalación agua desionizada y enseguida agua residual tratada.

Para la medición de la diferencia de potencial y la intensidad de corriente requerida se emplearon una fuente de alimentación ES 030-10 (Delta Elektronika), un multímetro 2000 Multimer (Keithley) y en casos donde se requirió de mayor precisión un potencióstato Autolab (Potenciostat/Galvanostat) Voltalab PGZ 301 Dynamic –EIS Voltametry, con electrodo de referencia Ag/AgCl.

2.2 Métodos de análisis

2.2.1 Medida del pH

La medición de pH se realiza con un electrodo selectivo. Se usó un potenciómetro modelo Inolab pH level 2 (WTW, Nova analytics). Previo a cada conjunto de mediciones el potenciómetro se calibró con disoluciones patrón, de acuerdo a la norma citada (NMX-AA-008-SCFI-2001).

2.2.2 Medida de la concentración de hipoclorito, mono, di y tricloramina.

Para medir la concentración de hipoclorito, mono, di y tricloraminas, se empleó un espectrofotómetro (UV-1603 Shimadzu). La calibración del equipo se llevó a cabo con disoluciones de KMnO_4 cubriendo un rango de equivalentes de cloro de 0.05 a 4 mg /l.

Para medir la concentración de las cuatro especies, se siguió la técnica descrita en el apartado “4500 G. Cl-chlorine (residual). DPD colorimetrid Method” de Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, publicado por la American Public Health Association.

2.2.3 Medida de la concentración de especies de cloro mediante cromatografía

Durante la medición de las especies de cloro en disolución se utilizó una columna Metrosep Anion Supp 4-250, considerando como fase móvil una disolución de 1.8 mM de Na_2CO_3 y 1.7 mM de NaHCO_3 . El caudal utilizado fue de 1cm^3 .

2.2.4 Medida de carbono total (CT), carbono orgánico total (COT) y carbón inorgánico (CI)

El carbono total se midió mediante un analizador TOC-5050 Shimadzu (Shimadzu Corporation). La medida del carbono total se basa en la combustión completa de la muestra con una corriente de oxígeno puro. La combustión se produce a 680 C en un horno que contiene un catalizador platino soportado en alúmina. El CO_2 producido es medido mediante espectrofotometría infrarroja.

Para la medición de carbono inorgánico, se acidifica la muestra mediante la adición de ácido fosfórico al 25 %. Con ello se consigue el desplazamiento del equilibrio de carbonatos y bicarbonatos hacia ácido carbónico, y la liberación del CO_2 , que es medido mediante espectrofotometría infrarroja.

El valor de carbón orgánico se determinó restando el valor del carbono inorgánico al carbono total.

2.2.5 Medida de la población de *Escherichia Coli*

La densidad bacteriana se estima como una función de distribución aleatoria del tipo Poisson a través de las tablas del Número Más Probable (NMP). Una

característica importante es que esta técnica permite diferenciar entre los coliformes fecales y totales.

Para la determinación del número de coliformes fecales, se sigue la técnica descrita en los apartados “9221 B Multiple- Tube Fermentation Technique for Members of the Coliform Group. Fecal Coliform Procedure” de Estándar Methods for the examination of Water and Wastewater, publicado por la American Public Health Association”.

2.2.6 Medida de concentración de trihalometanos

Las muestras fueron evaluadas mediante laboratorio certificado, donde se llevó a cabo el análisis de la concentración de CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , C_2Cl_4 .

2.3 Desinfección electroquímica

Cada serie de experimentos se realizó con agua residual municipal tratada (Tres plantas de tratamiento), el muestreo se realizó en la salida del sedimentador secundario.

Con la finalidad de emplear una muestra lo más representativa posible, la recolección del agua residual tratada se obtenía justo antes de realizar cada serie de experimentos, ya que los microorganismos mueren al cambiar de medio, al transportarlos en condiciones anaerobias y al reducir el alimento disponible.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

3.1 Artículo 1 (Publicado)

Use of low current densities in electrolyses with conductive-diamond electrochemical- Oxidation to disinfect treated wastewaters for reuse.

A. Cano, P. Cañizares, C. Barrera, C. Sáez, M.A. Rodrigo.



Use of low current densities in electrolyses with conductive-diamond electrochemical – Oxidation to disinfect treated wastewaters for reuse

A. Cano ^a, P. Cañizares ^b, C. Barrera ^a, C. Sáez ^b, M.A. Rodrigo ^{a,*}

^a Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón intersección Paseo Toluca S/N, C.P. 50120, Toluca, Estado de México, Mexico

^b Department of Chemical Engineering, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Campus Universitario s/n. 13071 Ciudad Real, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 July 2011

Received in revised form 12 August 2011

Accepted 15 August 2011

Available online 26 August 2011

Keywords:

Electro-oxidation

Disinfection

Treated wastewater

Reuse

Conductive-diamond

ABSTRACT

In the search for new disinfection technologies for reused water, in this work the effect of current density on the disinfection capability, during the electrolyses with conductive diamond anodes of the effluent of a municipal wastewater treatment plant was evaluated. It was found that this electrolytic technology can disinfect completely for current densities ranging from 1.3 to 130 A m⁻², but the disinfection rate and chlorine speciation are significantly affected by particular current density applied. In order to avoid the occurrence of non desired species, the lower value of this range is proposed. In those conditions, complete disinfection can be obtained and hypochlorite and chloramines are the main species, not being produced chlorate, perchlorate or organo-chlorinates species.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

During the recent years, a very important emerging topic is the development of new technologies to provide reuse-water from the effluents of municipal Wastewater Treatment Facilities (WWTF), especially in countries in which the lack of other sources can be a significant drawback. Disinfection uses to be a key stage in this new sort of processes, because this technology should allow the safe reuse or recycle of the regenerated wastewater and presently, chlorination is not clearly seen as a good choice, because of the potential production of organo-chlorinated species, as a result of the combination of hypochlorite (or gaseous chlorine) with the recalcitrant COD that arise with the effluent of the municipal WWTF.

One of the emerging disinfection technologies is electrolysis [1–3]. Initially, this technology produces chlorine from chlorides contained in the effluent of the municipal WWTFs and consequently, it can be considered as an especial sort of chlorination technology. Good efficiencies shown by DSA-type anodes in the production of hypochlorite are responsible for the wide use of electrolytic technology in many applications [4,5] such as the disinfection of swimming pools. However, the use of this electrolytic technology in the production of reuse-water from the effluents of municipal WWTP has the same drawbacks as those explained for the conventional chlorination.

In this point, recent years have seen the development of a new anode material with good potential properties for this application:

the conductive-diamond anode. It allows the obtaining of very hard oxidation conditions and this promotes a very efficient removal of organics and also the production of many oxidants, which are difficult or even impossible to be produced with other different anodic materials [6,7].

The goal of this work is to evaluate the disinfection capability of the electrolyses with these conductive-diamond anodes in a very wide range of current densities, in order to determine the optimum operation condition that allows attaining the water disinfection without the electro-generation of non-desired or even hazardous disinfection by-products. To do this, an actual effluent of a municipal WWTF was used.

2. Experimental

2.1. Analytical procedure

Chlorine species were determined by ion chromatography (column, Metrosep A Supp 4; mobile phase, 1.8 mM Na₂CO₃ and 1.7 mM NaHCO₃; flow rate, 1 ml min⁻¹). In the case of hypochlorite, the peak of chromatogram interferes with the chloride peak, therefore, the determination is realized by titration with As₂O₃ in NaOH 2 M. Inorganic chloramines have been measured following the DPD standard method described in literature [8].

The fecal coliforms of the wastewaters were estimated using the most probable number (MPN) technique [9]. The microorganism counts were carried out by the multiple-tube-fermentation technique (24 h of incubation at 44 °C) using five tubes in each dilution (1:10, 1:100, 1:1000).

* Corresponding author.

E-mail address: Manuel.Rodrigo@uclm.es (M.A. Rodrigo).

2.2. Experimental devices

CDEO assays were carried out in a single-compartment electrochemical flow-cell working under a batch operation mode [10]. Diamond-based material (p-Si–boron doped diamond) was used as anode and stainless steel (AISI 304) as cathode. Both electrodes were circular (100 mm diameter) with a geometric area of 78 cm² and an electrode gap of 9 mm. The wastewater was stored in a glass tank (0.6 dm³) and circulated through the electrolytic cell by means of a centrifugal pump (flowrate 2.5 dm³ min⁻¹). Boron-doped diamond films were provided by Adamant Technologies (Switzerland) and synthesized by the hot filament chemical vapor deposition technique (HFCVD) on single-crystal p-type Si (100) wafers (0.1 Ω cm, Siltronix). Electrolyses were carried out in galvanostatic mode. Prior to electrolysis assays, the electrode was polarized during 30 min in a 1 M Na₂SO₄ solution at 50 mA cm⁻². During the electrolyses no control of pH was carried out.

2.3. Wastewater characterization

An actual effluent coming from the biological clarifier stage of a WWTP was used. Their main characteristics are: 92 mg dm⁻³ of COD, 0.97 mg dm⁻³ of nitrogen, 2.08 mg dm⁻³ of phosphorous, 928 μS cm⁻¹ of conductivity and pH of 3.1.

3. Results and discussions

Fig. 1 shows the changes in the *E. coli* concentration during electrolyses with conductive-diamond anodes of a particular actual effluent of a WWTP, at three very different current densities (covering a two fold range from 1.3 to 130 A m⁻²). As it can be observed, the electrolysis with conductive-diamond electrodes is able to attain the complete removal of *E. coli* from treated wastewaters, and therefore, it behaves as a disinfection technology in the complete range of current densities studied. However, the disinfection rate clearly depends on the current density used. Thus, in the case of applied current densities typically used in electrolytic wastewater-treatment (>10 A m⁻²), the bacteriological population disappears rapidly (almost instantaneously). Conversely, at the lowest current density studied (1.3 A m⁻²) the *E. coli* concentration decreases continuously with the electrolysis time, till attaining the complete disinfection of the treated wastewater after 120 min of electrolysis.

The disinfection capabilities of the electrolysis with diamond electrodes are not new and, in fact, it was reported previously in literature in a previous work of our group, together with other advantages of this electrochemical technology in the production of reuse-water from treated municipal-wastewaters [11]. However, a significant drawback of this disinfection technology was clearly reported in many works [12,13]: the formation of significant amounts of perchlorates, which advice against the use of this technology, because perchlorates are associated to several serious health problems, and even to potential risks to

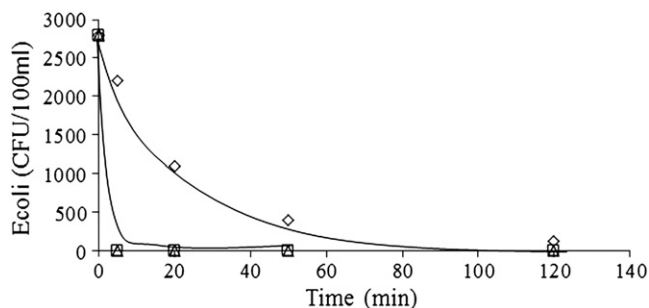


Fig. 1. Variation of *E. coli* during the electrolysis with diamond electrodes of secondary-treated wastewaters. ♦ 1.3 A m⁻², ■ 13 A m⁻², ▲ 130 A m⁻².

environment. At this point, it is worth to state that the hard oxidation conditions obtained by conductive diamond electrolyses, which allow producing species difficult to be obtained with other electrochemical materials. This is a key difference between conductive-diamond and other electrode materials, and it has been previously explained in literature in terms of the occurrence of hydroxyl radicals which are reported to be formed in large quantities during electrolyses of aqueous solutions [14]. It means that this type of electrodes can produce many species with a very high oxidation state including ferrates, peroxydisulphates, peroxomonophosphates perbromates and perchlorates, and this later species, formed during the electrolyses of chloride anions can advice against the use of this technology in disinfection [15]. For this reason, it is important to verify the chlorine species formed in the three electrolyses reported. At this point, it is important to point out that chlorine salt was not added to the treated-wastewater used in this work as influent of the electrolytic treatment, because the conductivity of the treated-wastewaters used to be enough to carry out properly an electrolytic process, and so was the case. Thus, chlorinated species monitored should come from the oxidation of chlorine species contained in the raw treated-wastewater used.

Fig. 2a shows the variation of the chlorine species generated during the electrolysis at the lowest current density studied. As it can be observed, hypochlorite is the main chloro-specie electro-generated and chlorate and perchlorate are not detected in the reaction media (even at the trace range). Likewise, it is important to point out the

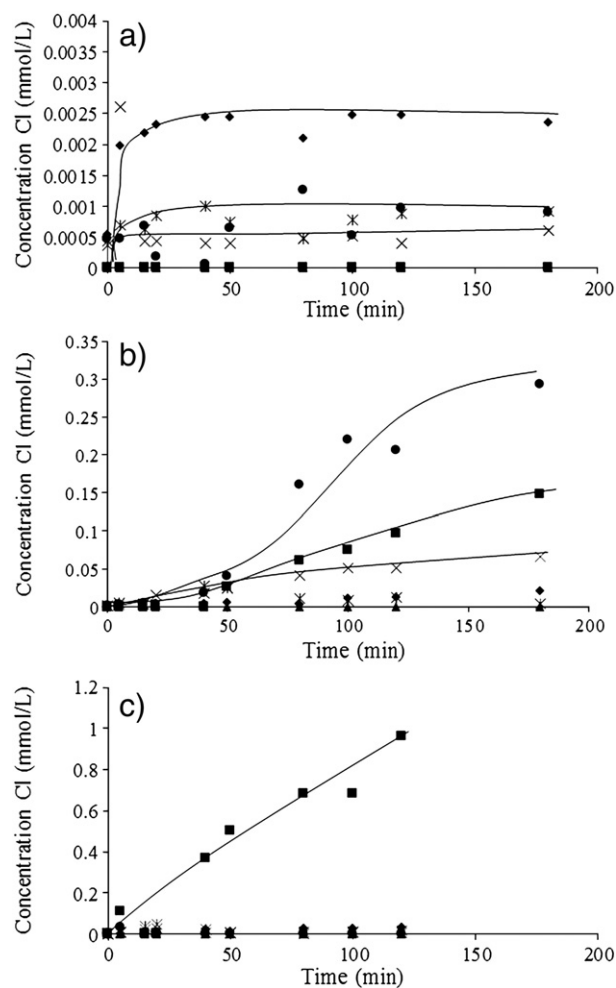
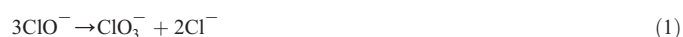


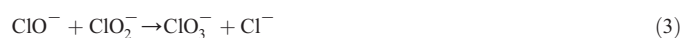
Fig. 2. Variation of chloro-species generated during the electrolysis with diamond electrodes of secondary-treated wastewaters. ♦ Hypochlorite, ■ chlorate, ▲ perchlorate, × monochloramine, * dichloramine and ● tri chloramines. Current density applied: a) 1.3 A m⁻², b) 13 A m⁻², c) 130 A m⁻².

presence of significant concentration of chloramines that should come from the breakpoint chlorination reaction between dissolved chlorine and ammonia contained in the treated wastewater [16]. During this breakpoint reaction, three different inorganic chloramines are formed: monochloramine (NH_2Cl), dichloramine (NHCl_2) and trichloramine (NCl_3). These compounds cannot be found in isolated form and their proportion is related to pH and chlorine/ammonia ratio. As it is known, inorganic chloramines behave as disinfectants, being as effective as chlorine or hypochlorite for the deactivation of bacteria and other microorganisms. Hence, in the electrolyses at 1.3 Am^{-2} , hypochlorite and chloramines are responsible of the disinfection process, and no chlorates and perchlorates (even in trace concentration) were detected. This is important, because in conventional disinfection with hypochlorite it is well-known that there is an occurrence of chlorates because of a disproportionation process [17], promoted during aging of hypochlorite solutions and summarized in Eq. (1). Consequently, in conventional disinfection processes with hypochlorite, as the reagent solution ages, the amount of chlorate added to the treated water increases.



Another additional point that was checked during this experiment was the presence of organochlorinated species. At this point, the occurrence of different species (CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2 , Cl , C_2Cl_4 , CHBr_3) included in the Spanish regulation for drinking-water was monitored and it was found that concentrations were below the detection limit of the technique used (2 ppb) at any electrolysis-time. Of course, this is not a parameter to be taken into account in the electro-disinfection of wastewater for reuse, but it states that the amount of disinfectants produced is enough to generate the inactivation of micro-organisms, but it does not produce the formation of organo-chlorinated compound, the most important drawback of conventional chlorination.

Fig. 2b and c shows the variation of the chlorine species generated during the electrolysis at current densities typically used for electrolytic wastewater-treatment (13 and 130 Am^{-2}). As it can be observed, the chlorine speciation depends strongly on the current density applied. The use of stronger conditions leads the formation of large amount of highly-oxidized chloro species, in particular chlorates. Conversely, the amount of hypochlorite generated is negligible. Perchlorate is not detected at any case, but simply traces at the highest current density. This could be explained because the current density applied is not high enough to promote the oxidation of chlorates into this hazardous species [15]. Likewise, chlorite is not observed. This is particularly interesting because the disproportionation shown in Eq. (1) is known to consist of two consecutive stages (Eqs. (2) and (3)), being chlorite an important intermediate. In the electrolyses carried out in this work no chlorite was observed, and this has to be explained by a promotion in reaction (3) at the conditions used in the electrolyses.



Regarding the formation of chloramines, they are also formed although their concentration decreases considerably at very high current densities and their ratio is considerably smaller than in the case shown in Fig. 2a. Presently, there is no regulation in EU for chlorates and merely several studies that inform about the importance of limiting the concentration of this compound in drinking waters, likewise inform that very different values can be found depending on the source of water and on the particular conditions of the treatment in every drinking water. At this point, and taking into account preliminary studies, the provisional guideline of World Health Organization for chlorate in drinking water is $0.7 \text{ mg Cl dm}^{-3}$. Obviously, reuse water does not aim to be used as drinking water, but these advices against the use of high current densities were in order to prevent the occurrence of this compound in an electro-disinfection process with conductive-diamond anodes.

4. Conclusions

Electrolysis with conductive-diamond anodes is a proper technology for the disinfection of the effluent of municipal wastewater treatment facilities. Within the range of 1.3 to 130 Am^{-2} , total removal of *E. coli* contained in the effluent of the municipal WWTF can be obtained. Occurrence of non desired or hazardous by-products can be avoided by working at low current densities. At these conditions, disinfection is carried out by the combined effect of hypochlorite and chloramines, and no chlorate, perchlorates or organo-chlorinated species are formed.

Acknowledgments

The financial support of the Spanish Government through the project Consolider-Ingenio 2010 (CSD2006-0044) is gratefully acknowledged.

References

- [1] E. Tsolaki, P. Pitta, E. Diamadopoulou, Chem. Eng. J. 156 (2) (2010) 305.
- [2] G. Perez, P. Gomez, R. Ibañez, I. Ortiz, A.M. Urriaga, Water Sci. Tech. 62 (4) (2010) 892.
- [3] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 1998.
- [4] H. Bergmann, A.T. Koparal, A.S. Koparal, F. Ehrig, Microchem. J. 89 (2) (2008) 98.
- [5] A. Kraft, Electrochem. Water Disinf. 52 (3) (2008) 177.
- [6] V. Schmalz, T. Dittmar, D. Haaken, E. Worch, Water Res. 43 (20) (2009) 5260.
- [7] A.M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, F. Ferrara, J. Appl. Electrochem. 38 (7) (2008) 979.
- [8] APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed, American Public Health Association, Washington, DC, 1989.
- [9] H.O. Halvorson, N.R. Ziegler, J. Bact. 25 (1933) 101.
- [10] P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Sáez, Water Res. 39 (12) (2005) 2687.
- [11] M.A. Rodrigo, P. Cañizares, C. Buitrón, C. Sáez, Electrochim. Acta 55 (2010) 8160.
- [12] M.E.H. Bergmann, J. Rollin, T. Iourtchouk, Electrochim. Acta 54 (2009) 2102.
- [13] M.E.H. Bergmann, J. Rollin, Catal. Today 124 (2007) 198.
- [14] P. Cañizares, C. Sáez, A. Sánchez-Carretero, M.A. Rodrigo, J. Appl. Electrochem. 39 (2009) 2143.
- [15] A. Sánchez-Carretero, C. Sáez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Chem. Eng. J. 166 (2011) 710.
- [16] T.A. Pressley, D.F. Bishop, S.G. Roan, Environ. Sci. Technol. 6 (1972) 622.
- [17] M. Bolyard, P. Snyder Fair, Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 1663.

3.2 Artículo 2 (Publicado)

Use of conductive-diamond electrochemical-oxidation for the disinfection of
several actual treated wastewaters

A. Cano, Pablo Cañizares, Carlos Barrera-Díaz, Cristina Sáez, Manuel A. Rodrigo



Use of conductive-diamond electrochemical-oxidation for the disinfection of several actual treated wastewaters

Anaid Cano^a, Pablo Cañizares^b, Carlos Barrera-Díaz^a, Cristina Sáez^b, Manuel A. Rodrigo^{b,*}

^a Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, Toluca, Estado de México, CP 50200, Mexico

^b Department of Chemical Engineering, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Campus Universitario s/n, 13071 Ciudad Real, Spain

HIGHLIGHTS

- ▶ Electrolysis with conductive-diamond anodes assures the disinfection of urban treated wastewaters.
- ▶ It assures the total removal of coliforms without the addition of any reagent.
- ▶ Hypochlorite and chloramines have been identified as the main disinfectants produced.
- ▶ Formation of hazardous compounds is not obtained by this technology using low current densities.
- ▶ Power consumptions as low as 0.2 kW h m⁻³ is enough to assure the complete disinfection of treated wastewater.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 July 2012

Received in revised form 10 September 2012

Accepted 16 September 2012

Available online 5 October 2012

Keywords:

Electro-oxidation
Disinfection
Electro-disinfection
Treated wastewater
Reuse
Conductive-diamond

ABSTRACT

This work assesses the disinfection for reuse of treated urban wastewaters using electrochemical-oxidation with conductive-diamond anodes, without adding any external chemical reagent. Three actual effluents of municipal wastewater treatment plants (sample collected from the secondary clarifiers) have been treated using this technology, in every case, a complete removal of *Escherichia coli* have been achieved. In addition, it has been found that working within the range of current densities proposed in this work (1.3–13.0 A m⁻²), this technology does not form any hazardous by-products (neither perchlorates nor halo-compounds), even at trace level. Combined effects of chloramines and hypochlorite seem to be the main mechanisms to explain disinfection. The primary disinfectant produced in every electrolyses depends on the current density, and on the concentration of both: chlorides and non-oxidized nitrogen, present in the raw treated wastewater. Power consumption as low as 0.2 kW h m⁻³ is enough to assure the complete disinfection of a particular treated wastewater. The lower the applied current density, the lower the energy required to get the disinfection of the treated wastewater.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Regeneration of treated urban wastewater for reuse is a promising choice to provide new sources of water, especially in countries in which the lack of water resources has become a serious problem. In fact, nowadays, many countries are making a great effort to provide water from the effluents of municipal Wastewater Treatment Facilities (WWTFs), for many different uses such as irrigation, repletion of aquifers, and industrial uses. Typically, a WWTF consists of a series of treatments including pre-treatments to remove large objects and sands, primary treatments to remove suspended solids, secondary treatments to bio-oxidize the organic content of the sewage, and, in some cases, tertiary treatments, in which the quality of the wastewater is progressively improved un-

til achieving the standards proposed in the national regulations of every country for discharge. Further treatments should be applied in order to raise the quality of a WWTF effluent up to the standards required for reuse. These additional treatments could be included in the tertiary treatment of a WWTF (in this case they are not looking for discharge quality but for reuse quality) or they can also be grouped in a new type of facility called as Water Regeneration Facility or Wastewater Reuse or Recycling Facility (WRF) [1].

The sequence of treatments used depends on the particular use which it is looked for, although it usually consists of a reduction of the pollution associated with the colloids that escape from the secondary clarifiers of the WWTF (by physico-chemical treatment and filtration) and of the removal of pathogens (by a disinfection unit) to prevent health issues related to the wastewater reuse). Regarding disinfection treatments, chlorination is the most widely used disinfection technology in water supply but it shows many significant drawbacks in water reuse which cannot be easily overcome

* Corresponding author. Tel.: +34 902204100; fax: +34 926295318.

E-mail address: Manuel.Rodrigo@uclm.es (M.A. Rodrigo).

(i.e. production of hazardous by-products such as organochlorinated compounds). Nonpersistent technologies (i.e. UV disinfection) can only assure disinfection in the treatment unit and not later, and this becomes in an important drawback for their use.

One of the emerging disinfection technologies is the electrochemical disinfection [2–7]. It consists of the direct electrolysis of the water to be reused in an electrochemical cell, without dosing any reagents except for electricity. Initially, this technology produces chlorine and hypochlorite from chlorides contained in the effluent of the municipal WWTFs and consequently [8,9], it can be considered as an especial sort of chlorination technology. Simultaneously, the electrochemical reduction of some of the nitrates to ammonium is expected [10]. Hypochlorite reacts preferentially with ammonium, producing chloramines (breakpoint chlorination) and they become the main disinfection reagents in this technology. Special attention should be paid to the production of large amounts of chlorine in order to prevent oxidation of organic matter and subsequent formation of organochlorinated by-products. In addition, this overproduction of chlorine could also yield large amounts of chlorates (the production of which is related to the ageing of the hypochlorite) and even in some cases, perchlorates [11]. Both species are also harmful, and their production should be prevented. To avoid this generation, low current charges and low current densities should be applied. Good efficiencies shown by DSA-type anodes in the production of hypochlorite are the responsible of the wide use of electrolytic technology in many applications [12–14] such as the disinfection of swimming pools. However, the use of this electrolytic technology in the production of reuse-water from the effluents of municipal WWTF has the same drawbacks that those explained for the conventional chlorination.

In this point, the development of a new anode material with good potential properties for this application, the conductive-diamond anode, has been achieved. It allows attaining very hard oxidation conditions and this promotes a very efficient removal of organics and also the production of many oxidants, which are difficult or even impossible to be produced with other different anodic material [15,16].

The goal of this work is to assess the disinfection capability of electrochemical oxidation using conductive-diamond anodes and to characterise the main disinfectants and by-products involved in the process, in order to determine the optimum operation conditions that assure attaining the water disinfection without the electro-generation of non-desired or even hazardous disinfection by-products. The concentration of ionic species may vary in effluents of WWTFs depending on the particular effluent (which at the same time depends on the characteristic of the raw wastewater and of the WWTF processing). For this reason, and to face the variability, in this work three different effluents were characterised and electrolysed as taken at the outlet of the biological clarifier of three different municipal WWTF. The identification of the intermediate oxidants in aqueous solution let us to propose the mechanisms that take place within the disinfection process. Using three different effluents under the same operational conditions allows us to assure that this technology can be safely applied in many different effluents.

2. Experimental

2.1. Analytical procedure

Chlorine species were determined by ion chromatography (column, Metrosep A Supp 4; mobile phase, 1.8 mM Na₂CO₃ and 1.7 mM NaHCO₃; flow rate, 1 ml min⁻¹). In the case of hypochlorite, the peak of chromatogram interferes with the chloride peak, therefore, the determination is realised by titration with As₂O₃ in

NaOH 2 M. Inorganic chloramines have been measured following the DPD standard method described in literature [17]. Haloforms were measured by a commercial laboratory by mass chromatography (Laboratories TEKNIKER, Pais Vasco, Spain).

The total and faecal coliforms of the wastewaters were estimated using the most probable number (MPN) technique [18] and following standard method described in literature [17]. The microorganism counts were carried out by the multiple-tube-fermentation technique (24 h of incubation at 44 °C in the case of faecal coliforms or 37 °C in the case of total coliforms) using five tubes in each dilution (1:10, 1:100, 1:1000).

2.2. Experimental devices

Conductive diamond electrochemical oxidation (CDEO) assays were carried out in a single-compartment electrochemical flow-cell working under a batch operation mode [19]. Diamond-based material (p-Si-boron doped diamond) was used as anode and stainless steel (AISI 304) as cathode. Both electrodes were circular (100 mm diameter) with a geometric area of 78 cm² and an electrode gap of 9 mm. The wastewater was stored in a glass tank (0.6 dm³) and circulated through the electrolytic cell by means of a centrifugal pump (flowrate 2.5 dm³ min⁻¹). Boron-doped diamond films were provided by Adamant Technologies (Switzerland) and synthesized by the hot filament chemical vapour deposition technique (HFCVD) on single-crystal p-type Si (100) wafers (0.1 Ω cm, Siltronix). Electrolyses were carried out in galvanostatic mode. Prior to electrolysis assays, the electrode was polarized during 30 min in a 1 M Na₂SO₄ solution at 50 mA cm⁻². During the electrolyses no control of pH was carried out, although this parameter was monitored and not very significant changes were observed.

2.3. Wastewater characterisation

Samples of wastewater were collected from three different WWTFs. The collection was carried out at the outlet of the secondary clarifiers. Table 1 indicates the main physicochemical and biological characteristics of the three wastewaters. As observed, there are significant differences among them. In particular, the concentration of chlorides and total nitrogen amid the effluents is quite diverse. Effluents were not conditioned by the addition of any reagent and used directly in the experiments rapidly after collecting them in the municipal WWTFs.

3. Results and discussions

Figs. 1 and 2 show the variation in *E. coli* concentration during electrolyses with conductive-diamond anodes of two different actual effluent of WWTFs, at five different current densities (covering a one fold range from 1.3 to 13 A m⁻²).

This range was selected in order to prevent the formation of large amounts of oxidants and, in particular, the production of perchlorate which is expected to be one of the major problems

Table 1
Characterization of the WWTF effluents.

Type of the raw wastewater	Parameter		
	WWTF ₁	WWTF ₂	WWTF ₃
<i>E. coli</i> (CFU cm ⁻³)	16,000	9100	2800
TOC (mg C dm ⁻³)	4.8	8.3	4.4
Total nitrogen (mg N dm ⁻³)	10.9	41.5	7.5
Nitrates (mg N dm ⁻³)	9.2	33.8	1.2
Chloride (mg Cl dm ⁻³)	144	53	315
pH	7.70	7.41	8.12

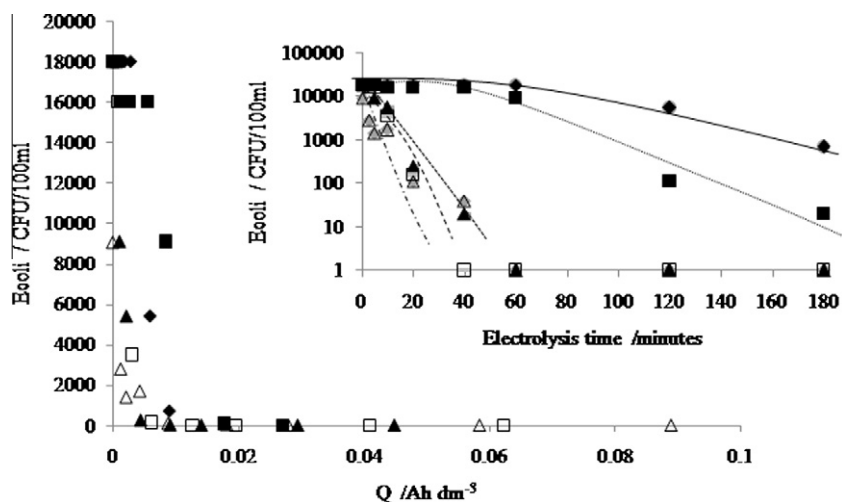


Fig. 1. Variation of *E. Coli* during the electrolysis with diamond electrodes of WWTF₁. ♦ 1.3 A m⁻², ■ 3.9 A m⁻², ▲ 6.5 A m⁻², □ 9.1 A m⁻², △ 13.0 A m⁻². Onset: semilogarithmic plot *E. Coli* vs. time.

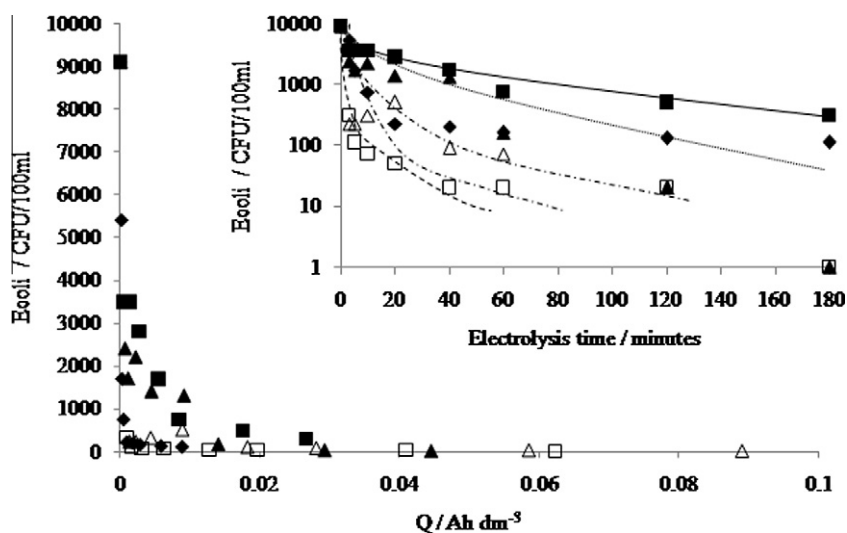


Fig. 2. Variation of *E. Coli* during the electrolysis with diamond electrodes of WWTF₂. ♦ 1.3 A m⁻², ■ 3.9 A m⁻², ▲ 6.5 A m⁻², □ 9.1 A m⁻², △ 13.0 A m⁻². Onset: semilogarithmic plot *E. Coli* vs. time.

associated with the electrochemical disinfection [20,21]. According to previous works of this group [10,11] this occurrence is not promoted at very low current densities and it is also strongly dependent on the concentration of chlorides in the electrolytic media (in our study, water to be disinfected) and on the particular matrix of species contained in this media.

A remarkable result is that the electrolysis with conductive-diamond electrodes is able to attain the complete removal of *E. coli* from treated wastewaters regardless of the characteristics of the effluent treated, and therefore, it behaves as a robust disinfection technology in the complete range of current densities studied.

However, the disinfection rate and efficiency clearly depend on the current density used and on the characteristic of the influent water. In general, the higher the current density the faster the disinfection, although for larger current densities (inside the range used in this work) this effect does not seem to be completely clear in the second effluent assessed and the higher current density becomes less effective than intermediates ones.

Contrary to other disinfection technologies, the semilogarithmic *E. coli* vs. time plots (onset of Figs. 1 and 2) does not fit a straight

line (typical exponential decay model) but the shape clearly depends on the type of water disinfected. This may be caused by the different disinfectants produced in the electrolytic media during the electrochemical process, which should depend on the concentration of chloride and nitrogen contained in the raw effluent (very different for both effluents). As it will be discussed below, electrochemically formed hypochlorite can disinfect directly or it can combined with ammonium to form chloramines, which are also disinfectants. Ammonium is present in the effluent and it can also be produced by cathodic reduction of nitrates under the conditions used in the electrolyses [16,22]. Thus, for the disinfection of the effluent of WWTP₁, it seems that a lag period is required to produce a proper concentration of disinfectants (convex shape of the decay curve) and after this stage, the disinfection is very effective. This lag period decreases with the increase in the current density and for the higher current densities a linear shape can be observed from the beginning of the electrolyses (exponential decay model characteristic of disinfection with chemicals). Conversely, the shape of the curves during the disinfection of the effluent of WWTP₂ is very different, and this process is more efficient in the

initial moment (concave shape) and then, the decay trend becomes linear (exponential decay model characteristic of disinfection with chemicals). For both cases the higher the current density, the higher the slope of the linear zone. It means that the production of disinfectants is promoted with the current density. However, it is important to point out that even at the lowest current density, the electrical charge passed required to attain the complete disinfection of the treated wastewater is low (around 0.02 A h dm^{-3}). This is a good point because for an optimised cell potential in a full-scale application of 5 V, energy consumption for disinfection would be lower than 0.1 kW h m^{-3} , which implies a quite low energy consumption for the disinfection process.

Regarding the intermediates, the following discussion clarifies some points. In spite of the good disinfection capabilities of the electrolysis with diamond electrodes, the use of this technology shows a significant drawback: the formation of significant amounts of perchlorates, which advice against the use of this technology, because perchlorates are associated to several serious health problems, and even to potential risks in environment. The generation of this hazardous species depends on the electrodic material used. Thus, in the case of using conductive diamond electrodes, it is known that the large overpotentials that they exhibit for water oxidation makes the production of oxidants (such as persulfates, percarbonates, perphosphates and also perchlorates) in aqueous solutions particularly interesting in terms of efficiency due to the oxidation of inorganic species contained in the water [23,24]. Thus, although in the electrooxidation of wastewater this production can be seen as a clear advantage, in the electrodisinfection of treated wastewater it may be seen as a disadvantage, because this mixture may contain some harmful by-products such as organochlorinated species or perchlorates [25]. For this reason, it is very important to find the optima operation conditions that minimise the production of these compounds. Thus, in this work it has been studied the chlorine species formed in the electrolyses reported from the oxidation of chlorine contains in the raw-treated wastewater (as they were taken at the outlet of the secondary clarifier because no additional amount of chlorine salt was added to any of the treated-wastewaters).

Figs. 3–5 show the variation of the chlorine species generated during the electrolysis (at three current densities) of three of the WWTF effluents studied. For the lowest current density used (1.3 A m^{-2} , Fig. 3), it can be observed that hypochlorite and chloramines are the main chloro-species electro-generated during the disinfection of the three effluents of WWTF. In the case of the electrolyses of the effluents of WWTF₁ and WWTF₃, the primary disinfectant is hypochlorite while in the case of WWTF₂ the primary disinfectants are chloramines. In every case, the concentration of hypochlorite increases at the beginning of the electro-disinfection process up to meet a steady state concentration around $0.005 \text{ mmol Cl dm}^{-3}$. Conversely, the main differences are observed for chloramines production: for electro-disinfections of the effluents of WWTF₁ and WWTF₃, the maximum concentrations of chloramines produced are below $0.005 \text{ mmol Cl dm}^{-3}$, while in the case of the treatment of WWTF₂ these concentrations increase by an order of magnitude, and the sequential production of mono, di and trichloramines is clearly observed in the figure. It is important to point out that the presence of significant concentrations of chloramines (monochloramine (NH_2Cl), dichloramine (NHCl_2) and trichloramine (NCl_3)) is explained in terms of the breakpoint chlorination reaction between dissolved chlorine and ammonia contained in the treated wastewater. The amount of chloramines formed may depend on the characteristics of the treated effluent and their proportion should be related to pH, chlorine/ammonia ratio and the progress of the electrolyses. The generation of these species is positive as they behave as effective disinfectants for the deactivation of bacteria and other microorganisms. Hence, in

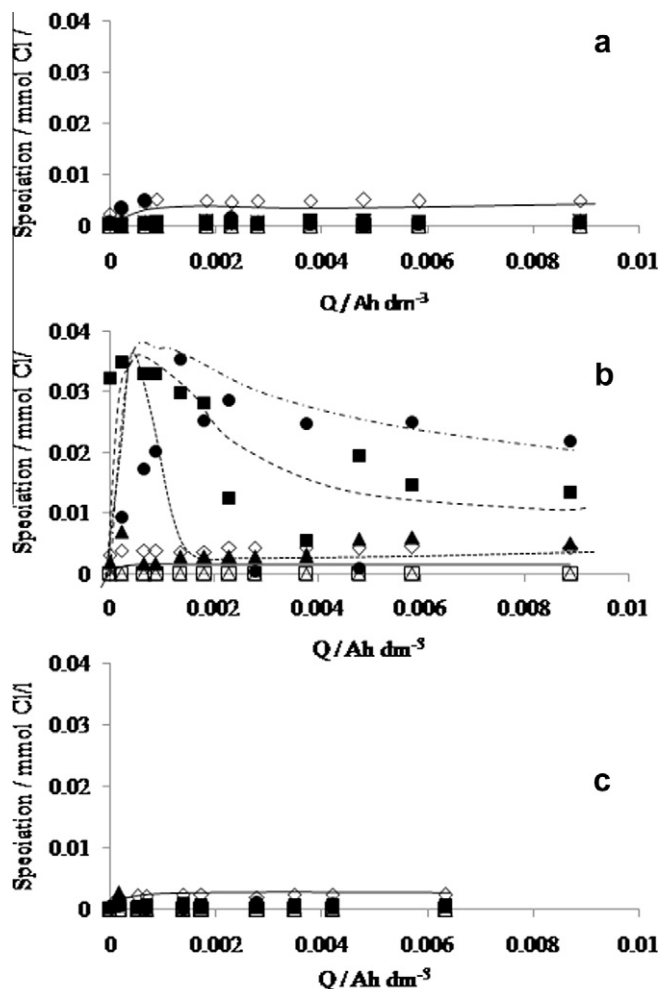


Fig. 3. Variation of chloro-species generated during the electrolysis with diamond electrodes at 1.3 A m^{-2} : (a) WWTF₁, (b) WWTF₂ and (c) WWTF₃. \diamond Hypochlorite, \square chlorate, \triangle perchlorate, \blacktriangle monochloramine, \blacksquare dichloramine and \bullet trichloramine.

the electrolyses at low current density, hypochlorite and chloramines can be responsible of the disinfection process. One very important point that should also be pointed is that at low current densities (electrolyses carried out at 1.3 A m^{-2}) neither chlorate nor perchlorate are detected in the reaction media (even at the trace range) during the progress of the electrolyses. This means that the expected main drawback of the technology is not happening under these conditions.

For an intermediate current density (6.5 A m^{-2} , Fig. 4), it can be observed than for the treatment of the effluent WWTF₁ a significant amount of chlorates are formed while in the other two disinfections, chloramines becomes in the more significant reaction products. This can be easily explained in terms of the effect of ammonium ions which combines with hypochlorite and prevents further oxidation of this species to chlorates. Thus, for WWTF₁ the amount of nonoxidized nitrogen species (difference between total nitrogen and nitrates) is negligible, and although they are formed during the electrolytic process by reduction of nitrates, their amount is not high enough to prevent the production of chlorates. In the other two tests done, the concentration of nonoxidized nitrogen in the reaction media is enough to prevent the formation of chlorates. Concentrations of hypochlorite are only important in the electrolysis of WWTF₃, in which its concentration increases up to $0.02 \text{ mmol Cl dm}^{-3}$. For the electrolyses of the other two effluents, concentration of hypochlorite increases continuously

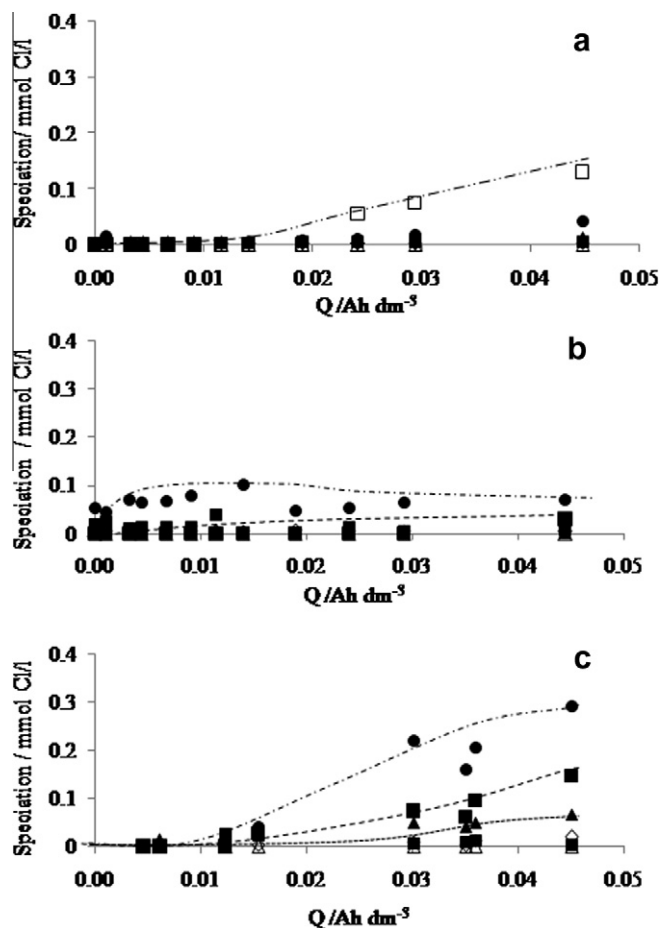


Fig. 4. Variation of chloro-species generated during the electrolysis with diamond electrodes 6.5 A m^{-2} : (a) WWTF₁, (b) WWTF₂ and (c) WWTF₃. ◇ Hypochlorite, □ chlorate, △ perchlorate, ▲ monochloramine, ■ dichloramine and ● trichloramine.

with time up to a maximum value which is below $0.003 \text{ mmol Cl dm}^{-3}$, maybe because of the lower concentration of chlorides contained in the raw water.

Finally, Fig. 5 focus on the species formed during the electrolyses at the highest current density assessed (13.0 A m^{-2}). As it can be observed, the use of stronger conditions leads the formation of large amounts of highly-oxidised chloro species, in particular chlorates. Amount produced depends on the concentration of initial chloride in the particular effluent, and, as expected, is greater for the disinfection of the effluent of WWTF₃. Conversely, the amount of hypochlorite produced is negligible. Perchlorate is not detected at any case, just small traces difficult to quantify (not a trend and not measurable in most samples). This could be explained because the current density applied is not high enough to promote the oxidation of chlorates into this hazardous species [11]. The concentration of chloramines is only significant for the disinfection of WWTF₂. This can be explained because of the higher ratio total nitrogen/chloride, and the easy transformation of this nitrogen into ammonium which the higher current densities and charges applied.

Hence, our results show that it is possible to conduct electrodisinfection of different wastes without production of hazardous inorganic chlorine species. At this point, a key point is to assess the effect of this technology in the production or organochlorinated byproducts. To account for it, Fig. 6 shows the variation of chloroform generated during the electrolysis of the effluent of WWTF₃. This corresponds to the raw waste with the higher concentration

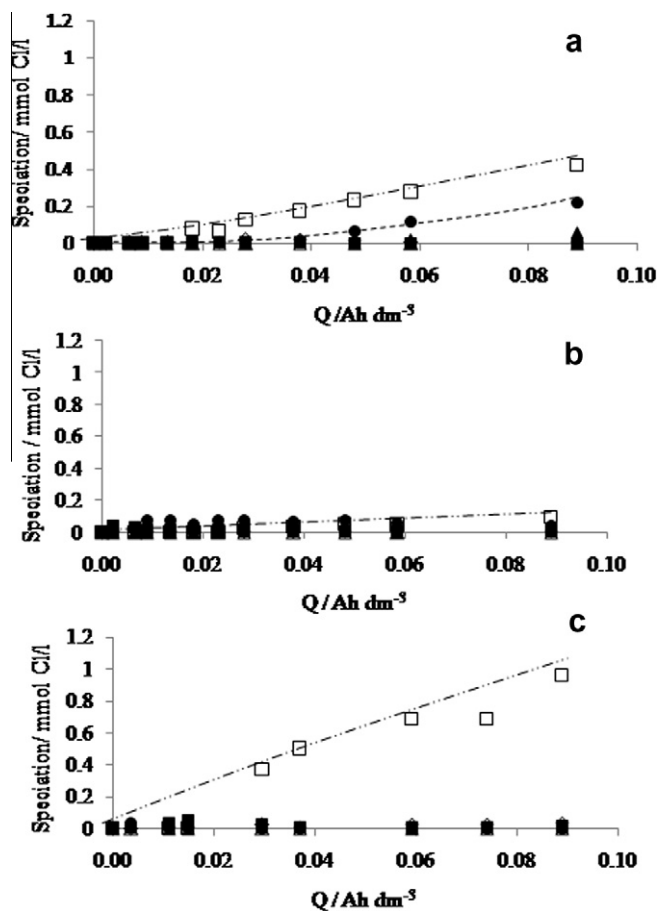


Fig. 5. Variation of chloro-species generated during the electrolysis with diamond electrodes 13.0 A m^{-2} : (a) WWTF₁, (b) WWTF₂ and (c) WWTF₃. ◇ Hypochlorite, □ chlorate, △ perchlorate, ▲ monochloramine, ■ dichloramine and ● trichloramine.

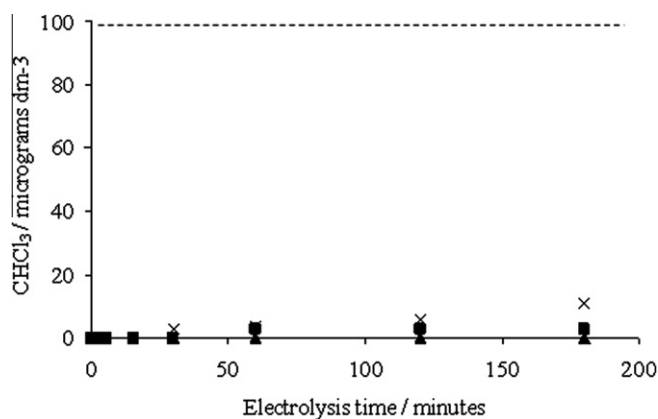


Fig. 6. Variation of CHCl_3 during the electrolysis with diamond electrodes of WWTF₃. ▲ 1.3 A m^{-2} , ■ 3.9 A m^{-2} , × 6.5 A m^{-2} .

of chlorides, and hence with that with the higher possibilities to produce halocompounds. As it can be observed, concentrations were very low and always far away from the limit fixed by EU regulation for drinking water. In addition, many other halocompounds formed during conventional disinfection technologies were looked for (including $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , C_2Cl_4 , CHBr_3) and their occurrence was found to be negligible and always below the detection limit of the technique used (2 ppb) at any electrolysis-time. This is an important observation,

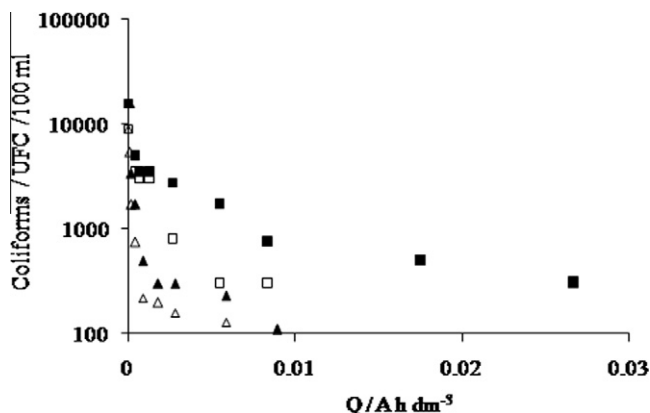


Fig. 7. Variation of total and faecal coliforms during the electrolysis with diamond electrodes of WWTF1. (a) 1.3 A m^{-2} ; \blacktriangle total and \triangle faecal; (b) 3.9 A m^{-2} ; \blacksquare total and \square faecal.

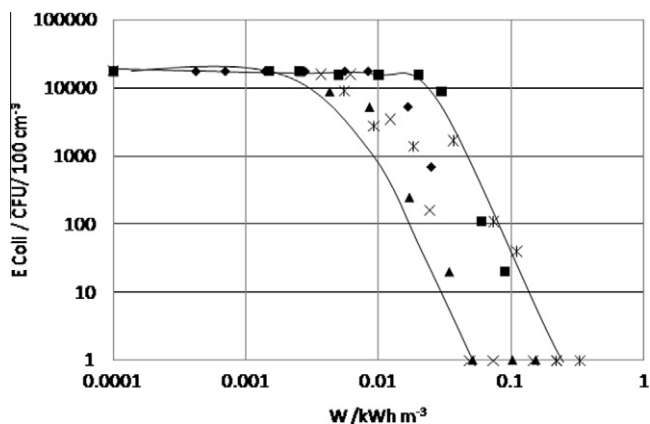


Fig. 8. Variation of *E. Coli* with the energy consumption during the electrolysis with diamond electrodes of WWTF1. \blacklozenge 1.3 A m^{-2} , \blacksquare 3.9 A m^{-2} , \blacktriangle 6.5 A m^{-2} , \square 9.1 A m^{-2} , \triangle 13 A m^{-2} .

as occurrence could be the most important drawback of conventional chlorination and here, it is clearly observed that occurrence is not promoted.

Fig. 7 shows the variation during the electrolysis of a particular WWTF effluent of the total and faecal coliforms concentration. As it can be observed, both parameters decrease simultaneously confirming that the electrochemical disinfection technology assessed in this work is not only efficient for the *E. Coli* removal but also to disinfect many other types of microorganisms and deserves further work.

Finally, Fig. 8 shows the variation of the power consumption required to disinfect completely a treated wastewater with this technology for the disinfection of the effluent of WWTF₁ (the effluent with the higher concentration of *E. coli*). Under the experimental conditions required for disinfection, the cell potentials range from 3 to 4 V depending on the current density used. Thus, as it can be observed in Fig. 8 and as pointed before, power requirements as low as 0.2 kW h m^{-3} are enough to assure the complete disinfection of a particular treated wastewater. The lower the applied current density, the lower the energy required. However, it should be taken into account that this low current densities will lead to high electrode area requirements, and so in a high investment. Consequently, an optimisation has to be done in order to find the right sizing of this process being current density the most significant parameter.

4. Conclusions

The proposed electro-oxidation method used in this study reduces the concentration of *E. coli* present in three actual effluents of municipal Wastewater Treatment Facilities. The main conclusions that can be drawn from this work are:

- Electrolysis with conductive-diamond anodes is a proper technology for the disinfection of the effluent of municipal Wastewater Treatment Facilities. It is a robust technology that assures the total removal of coliforms even with very different raw wastewaters.
- conductive-diamond electrochemical oxidation does not require the addition of any reagent to disinfect a treated urban wastewater. Main disinfectants produced depend on the current density applied, the concentration of chlorides and the concentration of non-oxidized nitrogen contained in the electrolyte.
- We have identified hypochlorite and chloramines as the main disinfectants produced. Formation of hazardous compounds is not obtained by this technology using low current densities. Perchlorates are only detected as traces at very high current densities and except for chloroform (which occurred in concentration even suitable for drinking water). The formation of haloforms is not detected.
- Power consumptions as low as 0.2 kW h m^{-3} is enough to assure the complete disinfection of a particular treated wastewater.

Acknowledgement

The financial support of Spanish government through project CONSOLIDER-INGENIO 2010 (CSD2006-0044) is gratefully acknowledged.

References

- [1] M.A. Rodrigo, P. Cañizares, C. Buitrón, C. Saez, Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 8160–8164.
- [2] D. Ghernaout, B. Ghernaout, From chemical disinfection to electrodisinfection: the obligatory itinerary, *Desalin. Water Treat.* 16 (2010) 156–175.
- [3] A. Cano, P. Cañizares, C. Barrera, C. Sáez, M.A. Rodrigo, Use of low current densities in electrolyses with conductive-diamond electrochemical-oxidation to disinfect treated wastewaters for reuse, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1268–1270.
- [4] F. Lopez-Galvez, G.D. Posada-Izquierdo, M.V. Selma, F. Perez-Rodriguez, J. Gobet, M.I. Gil, A. Allende, Electrochemical disinfection: an efficient treatment to inactivate *Escherichia coli* O157:H7 in process wash water containing organic matter, *Food Microbiol.* 30 (2012) 146–156.
- [5] G. Pérez, P. Gómez, R. Ibañez, I. Ortiz, A.M. Urriaga, Electrochemical disinfection of secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent, *Water Sci. Technol.* 62 (2010) 892–897.
- [6] V. Schmalz, T. Dittmar, D. Haaken, E. Worch, Electrochemical disinfection of biologically treated wastewater from small treatment systems by using boron-doped diamond (BDD) electrodes – contribution for direct reuse of domestic wastewater, *Water Res.* 43 (2009) 5260–5266.
- [7] Z. Frontistis, C. Breboul, D. Venieri, D. Mantzavinos, A. Katsaounis, BDD anodic oxidation as tertiary wastewater treatment for the removal of emerging micropollutants, pathogens and organic matter, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 1233–1236.
- [8] A.M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, R. Pompej, S. Laconi, Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2595–2602.
- [9] H.N. Li, X.P. Zhu, J.R. Ni, Comparison of electrochemical method with ozonation, chlorination and monochloramination in drinking water disinfection, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9789–9796.
- [10] E. Lacasa, J. Llanos, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 66–71.
- [11] A. Sánchez-Carretero, C. Sáez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 710–714.
- [12] I.C.C.P. Gusmao, P.B. Moraes, E.D. Bidoia, Studies on the electrochemical disinfection of water containing *Escherichia coli* using a dimensionally stable anode, *Braz. Arch. Biol. Technol.* 53 (2010) 1235–1244.

- [13] P. Rychen, C. Provent, L. Pupunat, N. Hermant, Domestic and industrial water disinfection using boron-doped diamond electrodes, in: Ch. Comninellis, G. Chen (Eds.), *Electrochemistry for the Environment*, Springer Science + Business Media, New York, 2010.
- [14] M.E.H. Bergmann, A.S. Koparal, Studies on electrochemical disinfectant production using anodes containing RuO₂, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1321–1329.
- [15] P. Cañizares, C. Sáez, A. Sanchez-Carretero, M.A. Rodrigo, Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 2143–2149.
- [16] E. Lacasa, P. Cañizares, J. Llanos, M.A. Rodrigo, Effect of the cathode material on the removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media, *J. Hazard. Mater.* 213 (2012) 478–484.
- [17] APHA-AWWA-WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17th ed. American Public Health Association, Washington, DC, 1989.
- [18] H.O. Halvorson, N.R. Ziegler, Application of Statistics to problems in bacteriology: I. A means of determining bacterial population by the Dilution method, *J. Bacteriol.* 25 (1933) 101–121.
- [19] P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Sáez, Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes, *Water Res.* 39 (2005) 2687–2703.
- [20] M.E.H. Bergmann, J. Rollin, T. Iourtchouk, The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2102–2107.
- [21] M.E.H. Bergmann, T. Iourtchouk, J. Rollin, The occurrence of bromate and perbromate on BDD anodes during electrolysis of aqueous systems containing bromide: first systematic experimental studies, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 1109–1123.
- [22] E. Lacasa, P. Cañizares, J. Llanos, M.A. Rodrigo, Removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media: effect of the anode material, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 592–599.
- [23] D. Haaken, T. Dittmar, V. Schmalz, E. Worch, Influence of operating conditions and wastewater-specific parameters on the electrochemical bulk disinfection of biologically treated sewage at boron-doped diamond (BDD) electrodes, *Desalin. Water Treat.* 46 (2012) 160–167.
- [24] M.E.H. Bergmann, J. Rollin, Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes, *Catal. Today* 124 (2007) 198–203.
- [25] H.N. Li, J.R. Ni, Electrogeneration of disinfection byproducts at a boron-doped diamond anode with resorcinol as a model substance, *Electrochim. Acta.* 69 (2012) 268–274.

3.3 Discusión general

En la búsqueda de nuevas tecnologías de desinfección de agua residual, durante el trabajo de tesis se evaluó la aplicabilidad y eficacia de la oxidación electroquímica para la desinfección de aguas residuales municipales.

Inicialmente se estudió la aplicabilidad de esta tecnología al evaluar un efluente proveniente de una planta de tratamiento de agua residual municipal. Durante la electrolisis con ánodos de diamante dopado con boro, a tres diferentes densidades de corriente (en el intervalo 1,3 a 130 Am⁻²) se evaluó el cambio en la concentración de *E coli*. Se pudo observar que la electrólisis con electrodos de DDB, es capaz de alcanzar la eliminación completa de *E coli*, comportándose como una tecnología de desinfección en el rango completo de densidades de corriente estudiadas. Por lo tanto, cuando fue aplicada una densidad de corriente de 10 Am⁻² la población bacteriológica desaparece rápidamente. Caso contrario al suministrar la densidad de corriente más baja 1.3 Am⁻² donde se alcanza la eliminación completa de *E coli* al cabo de 120 minutos de electrólisis.

La capacidad de desinfectar mediante electrólisis no es nueva, sin embargo el estudio de diferentes materiales electródicos han sido estudiados en los últimos años, prestando seria importancia a la formación de cantidades significativas de percloratos, ya que se asocian a problemas graves de salud, e incluso a los riesgos para la presencia de una concentración significativa de cloramina disuelto, que provienen de la reacción entre el cloro disuelto y el amoniaco contenido en el agua residual. Durante esta reacción se da a lugar la formación de tres diferentes cloraminas inorgánicas: monoclорamina, dicloramina y tricloramina. Las cloraminas se comportan como desinfectantes, ya que favorecen la desactivación de las bacterias y microorganismos.

Cabe mencionar que bajo las condiciones de electrolisis estudiadas, se permite la producción de especies difíciles de obtener con otros materiales electródicos, tal es el caso del radical hidroxilo, ya que ha sido reportado que tiende a formarse

durante la electrolisis de soluciones acuosas. Esto implica que este tipo de electrodos pueden producir diferentes especies con un estado de oxidación muy alto, incluyendo ferratos, peroxodisulfatos, perbromatos y percloratos, a pesar de que algunas de ellas pueden estar en contra de esta tecnología en la desinfección.

Durante la segunda fase se realizaron estudios a tres diferentes efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, logrando suministrar cinco densidades de corriente, las cuales se encuentran en el rango estudiado en la fase inicial. Este intervalo de densidades de corriente fue seleccionado con el fin de evitar la formación de grandes cantidades de oxidantes y, en particular, la producción de perclorato, debido a que la presencia de este representa una de las problemáticas principales en la desinfección electroquímica.

Durante esta serie de experimentos se demostró que la electrólisis con ánodo de diamante es capaz de alcanzar la eliminación completa de *E. coli*, independientemente de las características del agua residual. Sin embargo, la tasa de desinfección y la eficiencia dependen claramente de la densidad de corriente suministrada y de las características del influente en función de concentración de cloro libre residual y concentraciones de nitrógeno.

Consumos tan bajos $0,2 \text{ kW h m}^{-3}$ de potencia es suficiente para asegurar la desinfección completa de las aguas residuales tratadas. Cuanto menor es la densidad corriente aplicada, menor es la energía que se requiere para obtener la desinfección de las aguas residuales tratadas.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

- ✓ En este trabajo de investigación se determinó la aplicabilidad y eficiencia de un método de oxidación electroquímica como una alternativa para la desinfección de aguas residuales municipales.
- ✓ Se evaluaron tres celdas de oxidación electroquímica, utilizando electrodos de diamante dopado con boro y acero inoxidable(Fe), y se observó el efecto del material catódico en este proceso.
- ✓ Se determinaron las condiciones óptimas de operación, variando intensidad de corriente, del proceso de oxidación electroquímica para la desinfección de aguas residuales expresado en términos de eliminación de *E coli*.
- ✓ La electrólisis con electrodos de diamante conductor de electricidad permite la completa desinfección de aguas tratadas, ya que ha desinfectado satisfactoriamente los diferentes tipos de agua residual municipal estudiadas.
- ✓ El empleo de altas densidades de corriente o cargas eléctricas aplicadas conlleva a la generación de especies no deseables, entre las que se incluyen a los oxoaniones de cloro de valencia superior a +1, (en particular, cloratos y percloratos) y determinados compuestos organohalogenados.
- ✓ El consumo energético requerido para el proceso de desinfección completa de un agua residual municipal están en el intervalo de 0.01-0.2 kWh m⁻³ de agua tratada. Lo que permitió suponer que la tecnología puede competir satisfactoriamente con otras tecnologías actualmente en uso.
- ✓ En el intervalo de 1,3 a 130 Am⁻², se obtuvo la eliminación total de E. coli contenido en el efluente de la planta de tratamiento de agua residual municipal.
- ✓ Es posible evitar la generación de subproductos peligrosos, trabajando a densidades de corriente bajas. En estas condiciones la desinfección se lleva a cabo por el efecto combinado de hipoclorito y cloraminas, evitando la

formación de subproductos peligrosos como pueden ser cloratos, percloratos o especies organoclorados

- ✓ Las características de las aguas residuales municipales tratadas (temperatura, pH, concentración de nitrógeno total, concentración de nitratos y carga orgánica), influyeron en los resultados obtenidos del proceso de electrólisis. Debido a que en todos los casos se ha conseguido la completa eliminación de *E. Coli*.
- ✓ Se identificó la producción de hipoclorito y cloraminas como principal desinfectante
- ✓ La presencia de percloratos sólo se detectan como trazas al aplicar densidades de corriente muy altas. La formación de trihalomentanos no se detecta.
- ✓ El consumo de energía de tan solo $0,2 \text{ kW hm}^3$ es suficiente para asegurar la desinfección completa de las aguas residuales tratadas.

ANEXO

- ✓ **Capítulo de Libro**
- ✓ **Participación en congresos y reuniones científicas.**
- ✓ **Estancia de investigación**

✓ **Capítulo de libro:** Principios Básicos de Electro- flotación.

En este capítulo se describen algunos conceptos básicos del fenómeno de flotación y sedimentación, los cuales se presentan en el proceso electroquímico de electroflotación que ocurre dentro de una celda electroquímica y cuyo objetivo es generar burbujas finas en la superficie de los electrodos; las cuales, al interaccionar con el seno del fluido, pueden arrastrar a pequeñas partículas – pueden ser contaminantes, inorgánicas o de cualquier otra naturaleza– que se encuentran dispersas ocasionando que estas partículas vayan hacia la superficie, donde pueden ser separadas del líquido. En este capítulo se describen las variables que influyen la generación de burbujas en los electrodos, ya que es necesario que se aplique una alta densidad de corriente, que se elija un material adecuado del electrodo y que el pH de la solución este controlado, entre otras. Finalmente, se hace referencia a cuáles han sido las aplicaciones más recientes de este proceso en el tratamiento de aguas residuales.

Capítulo 7



Principios básicos de electroflotación

**Carlos E. Barrera Díaz¹, Anaid Cano Quiroz^a,
Ricardo Victoria Leon^{2b}**

¹ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco, Km 14.5, C.P: 50200, Toluca, Estado de México, México

² Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón esq Paseo Tollocan s/n

Resumen

En este capítulo se describen algunos conceptos básicos del fenómeno de flotación y sedimentación, los cuales se presentan en el proceso electroquímico de electroflotación que ocurre dentro de una celda electroquímica y cuyo objetivo es generar burbujas finas en la superficie de los electrodos; las cuales, al interactuar con el seno del fluido, pueden arrastrar a pequeñas partículas –pueden ser contaminantes, inorgánicas o de cualquier otra naturaleza– que se encuentran dispersas ocasionando que estas partículas vayan hacia la superficie, donde pueden ser separadas del líquido. En este capítulo se describen las variables que influyen la generación de burbujas en los electrodos, ya que es necesario que se aplique una alta densidad de corriente, que se elija un material adecuado del electrodo y que el pH de la solución este controlado, entre otras. Finalmente, se hace referencia a cuáles han sido las aplicaciones más recientes de este proceso en el tratamiento de aguas residuales.

7.1 Sedimentación o flotación de una partícula en el agua

Los principios que gobiernan la sedimentación o la flotación de una partícula son aplicables en la eliminación de sólidos dispersados en el tratamiento de agua. Si se considera una partícula que sedimenta a una velocidad u en un fluido estático, por la acción de la gravedad la partícula cae y se acelera hasta que la resistencia al avance por fricción del fluido equilibre la aceleración gravitatoria, después de lo cual continúa cayendo a una velocidad terminal u_t . Esta velocidad se calcula haciendo un balance de fuerzas sobre la partícula, como se muestra en la figura 7.1 y en la ecuación 7.1 (Glynn, 1999: 121).

El balance de fuerzas que ocurre en la partícula se representa por la ecuación 7.1.

$$Fr = Fe - (Fb - Fd) \quad (7.1)$$

donde:

$$Fr = \text{Fuerza resultante}$$

Fe = Fuerza externa sobre la partícula, en este caso la de la gravedad

Fb = Fuerza de flotación (efecto bouyante)

Fd = Fuerza de fricción o de avance

Como se puede observar en la figura 7.1 y en la ecuación (7.1), el balance de las fuerzas resultante sobre la partícula nos indicará si los sólidos que se encuentren en el agua pueden separarse mediante sedimentación o mediante flotación. Sin embargo, los dos parámetros que afectan directamente a esta condición son la masa de la partícula y la densidad de la partícula. En otras palabras, si se tienen partículas finas y menos densas que la densidad del agua, la separación se podrá realizar por medio de flotación; en caso contrario, el proceso de separación se llevará a cabo por medio de sedimentación.

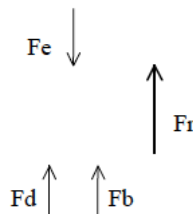


Figura 7.1 Representación esquemática de las fuerzas que actúan sobre una partícula en una solución acuosa (Fuente: elaboración propia)

7.2 Electroflotación

El proceso de electroflotación (EF) fue propuesto en 1904 por Elmore y su principal aplicación fue para propiciar la flotación de minerales valiosos de los jales de las minas (Elmore, 1905: 578). Sin embargo, a pesar de su aparente larga historia la electroflotación ha tenido varios problemas técnicos para su aplicación industrial: la falta de ánodos ideales que tengan tiempo de servicio prolongados, una baja generación de oxígeno gaseoso y altos costos de operación en escala industrial (Vaughan, 2000: 267-277; Manjunath, 2000: 1930-1936).

La electroflotación se define como un proceso electroquímico cuyo principal objetivo es generar, a través de una diferencia de potencial en una celda electroquímica, pequeñas burbujas de hidrógeno u oxígeno en los electrodos. Las burbujas generadas interactúan con partículas que se encuentran en el seno del agua o del agua residual, las partículas se adhieren a las burbujas y estas son arrastradas hacia la superficie, donde se pueden separar (Xueming Chen, 2002: 778-783).

La electroflotación es un proceso complejo, ya que el tamaño de las burbujas producidas por electroflotación viene principalmente influenciado por la superficie de los electrodos, dependiendo del material del electrodo y de su posición en la serie electromotriz. También es función del pH: en medios ácidos las burbujas de hidrógeno son mayores que en pH neutros o alcalinos; mientras que las burbujas de oxígeno tienen su menor tamaño en un medio ácido y el tamaño aumenta cuando se incrementa el pH. Además, el tamaño de la burbuja en el desprendimiento de igual forma depende de la curvatura de la superficie en algunas geometrías de electrodos (Mansour, 2007: 253-257; Lumanauw, 2000: s.n.p; Casqueira, 2006: 1388-1392; Burns, 1997: 221-232).

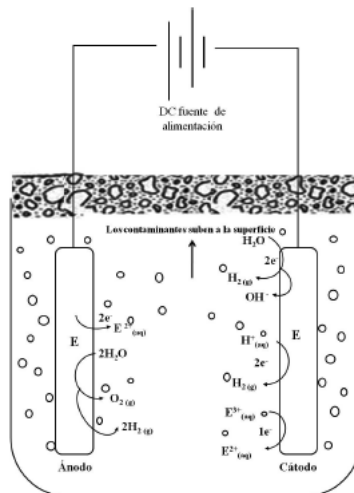


Figura 7.2 Representación esquemática de una celda electroquímica en donde se producen burbujas en los electrodos (Fuente: elaboración propia)

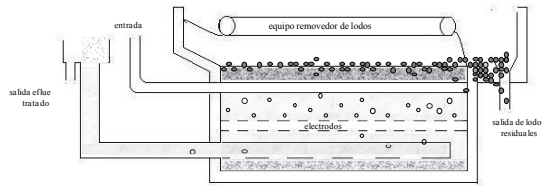


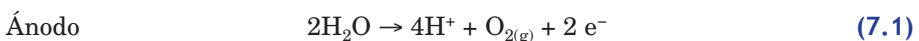
Figura 7.3 Representación esquemática de una unidad de electroflotación (Fuente: elaboración propia)

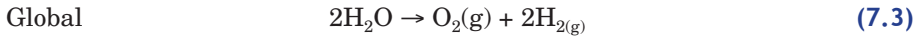
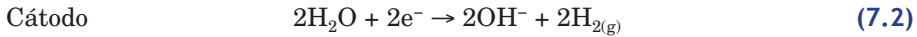
Existen diferentes diseños de reactores electroquímicos que operan en lote o de manera continua. En la figura 7.2 se muestra el esquema de un reactor electroquímico básico que se puede emplear para realizar el proceso de electroflotación en lote.

Para lograr el tratamiento de agua residual de manera continua se requiere un tanque, como se muestra en la figura 7.3, donde hay una entrada de agua y, cuando ingresa en el tanque y por efecto de un cambio de áreas —área de la tubería *vs* área de tanque— el régimen del flujo del agua pasa de turbulento a laminar. Esta condición de tener un flujo laminar es necesaria para no haya remolinos y para que se logre establecer el balance de fuerzas que actúan sobre las partículas que se describió en la ecuación 7.1. En el interior del tanque se encuentran los electrodos, que generan las burbujas por efecto de las reacciones catódicas y anódicas, como se describe en la sección 7.3. A medida que el agua permanece en el tanque se favorecen las interacciones de los contaminantes o de las partículas sólidas con las burbujas generadas. Las burbujas arrastran a las partículas hacia la superficie del tanque, donde son recolectadas por un sistema de captación que cuenta con canaletas, las cuales conducen a las partículas o los contaminantes hacia un tanque externo en el que es posible concentrar los contaminantes o las partículas sólidas de interés para su posterior procesamiento. El agua tratada que se encuentra en el fondo del tanque se bombea hacia otro tanque para su posterior uso.

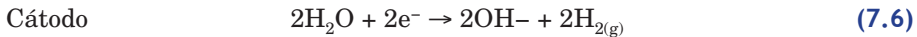
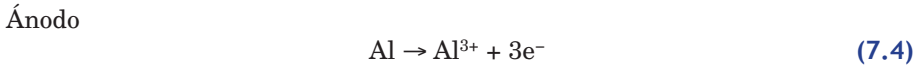
7.3 Reacciones electródicas para la formación de burbujas

Los electrodos empleados para la electroflotación son materiales inertes, como el platino, el grafito, el titanio o el acero al carbón. Los cuales se pueden utilizar como ánodo o cátodo, indistintamente, dependiendo de su aplicación en cada caso. Generalmente, la electroflotación se produce cuando hay una electrólisis del agua, y como resultado se producen pequeñas burbujas de oxígeno e hidrógeno a través de las reacciones (7.1), (7.2) y (7.3):





Sin embargo, el proceso de electroflotación también puede ocurrir simultáneamente con el proceso de electrocoagulación (ver capítulo 6), ya que ocurren las reacciones 7.4-7.7 cuando se emplean ánodos de sacrificio como el hierro y el aluminio:



Los iones aluminio que se generan se hidrolizan para formar hidróxidos y polihidróxidos dependiendo del pH de la solución acuosa. Los hidróxidos de aluminio o hierro que se forman en solución tienen una gran capacidad para remover contaminantes de tamaño coloidal. Adicionalmente, las burbujas de gas que se forman debido a la electrólisis provocan la flotación de los contaminantes y es por ello que, en muchas ocasiones, los fenómenos de electrocoagulación, electrofloculación y electroflotación se llevan a cabo de manera simultánea (Chih-TaWanga, 2009: 81-86).

7.4 Cantidad teórica de gas producido electroquímicamente

Como se puede observar en las ecuaciones (7.3) y (7.7) por cada dos moles de agua se generan dos moles de hidrógeno molecular gas y un mol de oxígeno gas. La cantidad de gas que se genera teóricamente se puede calcular usando la ley de Faraday, como se muestra en la ecuación (7.8)

$$Q = \frac{IV_o}{nF} \quad (7.8)$$

donde:

Q = cantidad de gas que se genera en Ls^{-1}

I = intensidad de corriente en A

V_o = volumen molar de gases ideales 22.4 L mol⁻¹

F = Constante de Faraday 96500 C mol⁻¹

n = número de electrones de transferencia (2 para hidrógeno y 4 para oxígeno)

La distribución del tamaño de las burbujas es sumamente importante en flotación, ya que el tener burbujas pequeñas incrementa el área interfacial y, por lo tanto, también habrá un incremento en la eficiencia del proceso de separación. Además, el potencial zeta de las partículas y las burbujas puede ser muy importante ya que, si las partículas están cargadas negativamente y las burbujas positivamente, entonces aumenta la eficiencia en la separación.

7.5 Tamaño de la burbuja y su efecto en electroflotación

El tamaño de las burbujas que se puede producir empleando la electroflotación es más pequeño que el tamaño de burbujas que se puede producir por cualquier otro medio de flotación. Usualmente, se asocia que cuanto más pequeñas sean las burbujas producidas mayor será la eficiencia de separación. Por este motivo, el proceso de electroflotación es sumamente atractivo desde el punto de vista operacional, ya que una vez que esta tecnología se desarrolle correctamente tendrá implicaciones muy importantes en muchas aplicaciones industriales, ambientales y en especial en la recuperación de minerales o menas de la industria minera.

Para poder tener una producción adecuada de burbujas, la literatura recomienda rangos de densidad de corriente relativamente altos, que van de los 10 a los 300 mA cm⁻², según el tipo de electrodo que se emplee. Además, se ha observado que el tamaño de las burbujas es menor cuando aumenta la densidad de corriente (Burns, 1997: 221-232; Janssen, 1973: 543-550).

El tamaño de la burbuja también depende del pH de la solución acuosa, puesto que las burbujas de hidrógeno son más pequeñas a pH neutros. En el caso del oxígeno, el tamaño de la burbuja se incrementa con el pH (Fukui, 1985: 201-208; Glembotskii, 1975: 562-581).

7.6 Diámetro de desprendimiento de la burbuja

El diámetro de desprendimiento de una burbuja ($d_{b,d}$) que se está formando en un electrodo con un radio de curvatura $D/2$ se puede representar mediante la suma de fuerzas expresada en la ecuación 7.9.

$$F\sigma = Fp + Fb \quad (7.9)$$

donde:

$F\sigma$ = Fuerza de atracción de tensión superficial

Fp = Fuerza de desprendimiento

Fb = Fuerza de flotación

En la figura 7.4 se muestra esquemáticamente la interacción de las fuerzas que se presentan en la ecuación 7.9.

En el original ponía figura 7.3 y ecuación 7.3. Lo he modificado

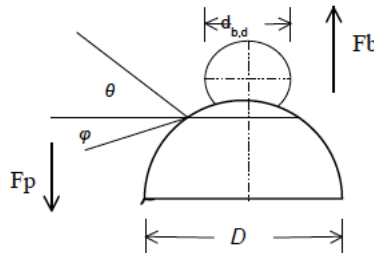


Figura 7.4 Geometría de una burbuja en una superficie de un electrodo curvo
(Fuente: Shahjahan Kaisar Alam Sarkar, 2010)

7.7 Aplicaciones de la electroflotación en el tratamiento del agua

La electroflotación tiene diversas aplicaciones, se ha verificado que es especialmente útil para el tratamiento de agua que ha estado en contacto con soluciones aceitosas; por ejemplo, en la separación de emulsiones agua-aceite (Vaughan, 2000: 267-277; Balmer, 1986: 366-369), en el tratamiento de agua residual del procesamiento del aceite de palma (Ho, 1986: 1523-1527), en el agua residual de la industria del ramo alimenticio, como la industria lechera (Rabilizirov, 1986: 87-88), en el agua residual de los restaurantes (Chen, 2000: 858-863) y en efluentes que contengan grasas y aceites (Shendrik, 1993. 54-56).

Tabla 7.1 Aplicaciones de la electroflotación para el tratamiento del agua residual

Aplicación	Material Cátodo/Anodo	Coagulante	Corriente	Eficiencia obtenida	Referencia
Clarificación de jugo de manzana mediante electroflotación	Hierro/ Grafito	Gelatin	20 (mA/cm ₂) y (200mg/l)	99% Turbiedad	Araya, 2008: 320-327
Tratamiento característico de agua residual de la industria textil y remoción de metales pesados usando la técnica de electroflotación	Al/Al		20 V	DBO ₅ 93.5% DQO 90.3% Turbiedad 78.8% Color 93% S.S. 93.3%	Merzouk, 2008: 245-254
Precipitación y adsorción de los coloides de flotación iones disueltos de cobre, plomo y zinc	Pt/Pt		200(mA/m ²)	90% Cu 85% Zn	Alexandrova, 1996: 111-125
Tratamiento de un efluente de un campo petrolífero para su desecho seguro mediante electroflotación	Al/Al	Presencia de 4mg/l NaCl	0.5 A	90 % en remoción de aceite	Rupesh, 2008: 503-509
Electrocoagulación-Electroflotación como tratamiento superficial de agua para uso industrial	Al/Al	Presencia de sales de cloruro	1 A	90% de remoción materia coloidal	Ricordel, 2010: 342-347
Electrocoagulación y electroflotación de agua residual de restaurantes	Acero inoxidable/Ti/IrO ₂ TaO ₅		125 A/m ²	98.6% en remoción de grasas y aceites. 60.7 % en DQO 86.4 % SS	Chen, 2000: 858-863

Tabla 7.1. (Continuación)

Electrocoagulación-electroflotación de colorantes reactivos, dispersos y en mezcla, en un reactor de ciclo externo elevado por aire	Al / Fe	40(mA/cm ²)	Colorante reactivo y mezcla 80% de decoloración y la eliminación en DQO Mezcla de colorantes en agua real alcanza 90% en DQO y 98% en decoloración Para el colorante disperso se obtiene el 100% en decoloración y el 80% eliminación de DQO	Wafaa, 2010: 710-716
Separación de contaminantes de efluentes de curtiduría mediante electroflotación	Al/Fe Fe/Al	46(mA/cm ²)	91.5-92 % eliminación en sólidos suspendidos 52% en eliminación de DQO para ambas configuraciones	Muruganathan, 2004: 69-75
Remoción de zinc de arroyos mediante electroflotación	Pt/ Acero inoxidable	(8 mA/cm ²)	96% de remoción de zinc	Casqueira, 2006: 1388-1392
Tratamiento de agua residual petroquímica mediante tecnologías electroquímicas	Grafito/ malla de acero inoxidable	5, 10 y 15 (mA/cm ²)	Separación de aceites, grasas y derivados del petróleo que tienen una densidad cercana a la del agua y que no pueden separarse mediante otros métodos de flotación	Dimoglo, 2004: 288-295

S.S. = Sólidos suspendidos

Adicionalmente, se ha empleado para el tratamiento del agua residual de la industria minera y para la recuperación de metales pesados del agua (Nenno, 1998: 77-79). La tabla 7.1 muestra algunas de las aplicaciones de la electroflotación para el tratamiento del agua residual:

7.8 Conclusiones

Los tratamientos electroquímicos que se aplican a las aguas residuales son muy variados y dependen de variables como la intensidad de corriente, el tipo de electrodo, el pH de la solución, así como del contaminante que se desea remover para poder aplicarlos. El objetivo de la electroflotación es generar burbujas muy finas que sean capaces de interactuar con las partículas que se encuentran en el seno de una solución acuosa y que puedan llevarlas hacia la superficie. Una vez en la superficie del líquido, es posible separarlas mediante métodos físicos. En este capítulo se resalta el potencial de este método electroquímico para aplicarlo en el tratamiento de aguas residuales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento del proyecto de investigación 153828, por la beca del Sistema Nacional de Investigadores (SNI), así como a la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados (SIEA) de la Universidad Autónoma del Estado de México por todos los apoyos y facilidades prestados para la publicación de esta obra.

Referencias

- ALEXANDROVA L., GRIGOROV L. (1996). "Precipitate and adsorbing colloid flotation of dissolved copper, lead and zinc ions". *Int. J. Miner. Process*, 48, pp. 111-125.
- ARAYA-FARIAS M., MONDOR M., LAMARCHE F., TAJCHAKAVIT S., MAKHLOUF J. (2008). "Clarification of Apple juice by electroflotation". *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9, pp. 320-372.
- BALMER L. M., FOULDS A. W. (1986). "Separation oil from oil-in-water emulsions by electroflocculation/electroflotation". *Fil. Sep.* 23 (11-12) pp. 366-369.
- BEN MANSOUR L., CHALBI S., KESENTINI I. (2007). "Experimental study of hydrodynamic and bubble size distributions in electroflotation process". *Indian Journal of Chemical Technology*, 14 (3), pp. 253-257.
- BURNS S. E., YIACOUMI S., TSOURIS C. (1997). "Microbubble generation for environmental and industrial separations". *Sep Purif Technol*, 11, pp. 221-232.

- BURNS S. E., YIACOUMI S., TSOURIS C. (1997). "Microbubble generation for environmental and industrial separations". *Separation and Purification Technology*, 11 (3), pp. 221-232.
- CASQUEIRA R. G., TOREM M. L., KOHLER H. M. (2006). "The removal of zinc from liquid streams by electroflotation". *Minerals Engineering*, 19 (13), pp. 1388-1392.
- CHEN G., CHEN X., YUE P. L. (2000) "Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater". *J. Enciron. Eng.* 126 (9) pp. 858-863.
- CHEN G., CHEN X., YUE P. L. (2000). "Electrocoagulation And Electroflotation Of Restaurant Wastewater". *Journal Of Environmental Engineering*, 126, pp. 858-863.
- CHEN, X. CHEN, G. CKYUE, A. (2002). "Novel Electrode System for Electroflotation of Wastewater". *Environ. Sci. Technol.* 36, pp. 778-783.
- CHIH-TA W., WEI-LUNG C., YI-MING K. (2009). "Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation". *Journal of Hazardous Materials*, 164, pp. 81-86.
- DIMOGLO A., AKBULUT H. Y., CIHAN F., KARPUZCU M. (2004), "Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies". *Clean Techn Environ Policy*, 6, pp. 288-295.
- ELMORE F. E. (1905). *British Patent* 13, p. 578.
- FUKUI Y., YUU S. (1985). "Removal of colloidal particles in electroflotation". *AICHE J*, 31 (2), pp. 201-208.
- Glembotskii V. A. Mamakov A. A. Ramanov A. M., Nenno V. E. (1975). "Proceedings of the 11th International Mineral". *Processing Congress*, Caglairi, pp. 562-581.
- GLYNN HENRY J., GARY W., HEINKE (1999). *Ingeniería Ambiental*. 2ª edición Pearson, México.
- HO C. C., CHAN C. Y. (1986). "The application of lead dioxide-coated titanium anode in the electroflotation of palm oil mill effluent". *Water Res*, 20, pp.1523-1527.
- JANSSEN L.J.J., HOOGLAND J.G. (1973). "The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion layer II". *Electrochimca Acta*, 18, pp. 543-550.
- LUMANAUW D. (2000). "Hydrogen bubble characterization in alkaline water electrolysis". MSc Thesis, Department of Metallurgy and Materials Science, University of Toronto, Canadá.
- MANJUNATH N. T., MEHROTRA I., MATHUR R. P. (2000). "[Treatment of wastewater from slaughterhouse by DAF-UASB system](#)". *Water Res.*, 34, pp. 1930-1936.
- MERZOUK B., MADANI K., SEKKI A. (2008). "Treatment Characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique". *Desalination* 228, pp. 245-254.
- MURUGANANTHAN M., BHASKAR R., PRABHAKAR S. (2004). "Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation". *Separation and Purification Technology*, 40, pp. 69-75.
- NENNO V. E., ZELENTOV V. I., MELNICHUK E. V., ROMANOV A. M., DATSKO T., RADZILEVICH T. M. (1998) "Experience in operating a device for concentration of mineral raw material combining electroflotation and separation in a froth layer". *Electronnaya Obrabotka Materialov* 6, pp. 77-79.
- RABILIZIROV M. N., GOLMAN A. M. (1986). "Treatment of diary waste waters by foam electroflotation-separation". *Khimiya I Tekhnologiya Vody*, 8 (4), pp. 87-88.
- RICODEL C., DARCHEN A., HADJIEV D. (2010). "[Electrocoagulation–electroflotation as a surface water treatment for industrial uses](#)". *Separation and Purification Technology*, 74, pp. 342-347.
- Rupesh, M. (2008). "[Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation](#)". *Chemical Engineering Journal*, 137, pp. 503-509.

- SHAHJAHAN K., ALAM M. D., EVANS G. M., DONNE S. W. (2010) "Bubble size measurement in electroflotation". *Minerals Engineering*, 23, pp. 1058-1065.
- Shendrik O. R., Andreeva E. E., Ponomareva M. I., Ivanenko I. B. (1993). "Electroflotation treatment of fat-containing solutions". *Khimiya i Tekhnologiya Vody* 15 (1), pp. 54-56.
- VAUGHAN R. L., REED B. E., ROARK G. W., MASCIOLA D. A. (2000) "Pilot-scale investigation of chemical addition-dissolved air flotation for the treatment of an oily wastewater". *Environ. Eng. Sci.* 17, pp. 267-277.
- WAFAA A. H., ESSADKI B., GOURICH A., DASSAA H., CHENIK M. (2010). "Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor". *Journal of Hazardous Materials*, 184, 710-716.

XXXIII Encuentro Nacional y
II Congreso Internacional de la **AMIDIQ**



San José del Cabo, BCS, México. Del 01 al 04 de Mayo del 2012.

“LA INGENIERÍA QUÍMICA Y LA SUSTENTABILIDAD”

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia
en Ingeniería Química, A.C. Otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a

Cano-Quiroz Anaid, Cañizares Pablo, Barrera- Diaz Carlos, Saez Cristina, Linarez- Hernandez
Ivonne, Rodrigo Manuel.

Por la presentación del trabajo titulado:

**“DESINFECCIÓN DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES PARA SU REUTILIZACIÓN MEDIANTE
ELECTROLISIS.”**

Dr. Rubén González Nájera
PRESIDENTE AMIDIQ

Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández
VICE-PRESIDENTE AMIDIQ

Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

AMIDIQ
Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, A.C.

ID:[1014]



64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

8 to 13 September, 2013
Queretaro, Mexico

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that **Anaid Cano Quiroz** participated with the presentation entitled
**Design of an Electrochemical Reactor Using Computational Fluid Dynamics (CFD) for a BDD
Electrode Configuration.**

(Author(s): Anaid Cano Quiroz.)

at the 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry
on 8 to 13 September, 2013 in Queretaro, Mexico.

Dr. Yunny Meas
Co-Chair, Organizing Committee
64th Annual ISE Meeting in Queretaro, Mexico



64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

8 to 13 September, 2013
Queretaro, Mexico

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that **Anaid Cano Quiroz** participated with the presentation entitled
Caffeine Degradation Through Electrochemical Oxidation Using A BDD Electrode System.

(Author(s): Anaid Cano Quiroz)

at the **64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry**
on 8 to 13 September, 2013 in Queretaro, Mexico.

Dr. Yunny Meas
Co-Chair, Organizing Committee
64th Annual ISE Meeting in Queretaro, Mexico



January 6, 2014

Paper No:
37-Barrera-O

Paper Title:
Wastewater disinfection using copper electrocoagulation

Authors:
Carlos Barrera-Díaz, M. A. Rodrigo, S.A. Martínez-Delgadillo, Víctor Varela-Guerrero, Anaid Cano

Dear **Colleagues**,

We are very pleased to inform you that - based on the abstract - the above-described paper **has been accepted** for **ORAL PRESENTATION** at the International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE 2014), to be held in the City and Beach of Acapulco, Mexico on June 7-13, 2014.

We look forward to welcoming you and your co-author(s) to IMCCRE 2014 in Acapulco this June 2014.

Sincerely yours,



Jorge Ancheyta
Chairman of IMCCRE 2014

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ciencias Químicas
Instituto de Ciencias



Otorga la presente:

Constancia

A: Anaid Cano Quiroz

Por su participación en la Jornada Binacional
“**Materiales y Procesos de Aplicación Ambiental**”

Realizado en la Facultad de Ciencias Químicas, del 29 de agosto al 2 de septiembre del año en curso.

“**PENSAR BIEN, PARA VIVIR MEJOR**”

H. Puebla de Zaragoza, 2 de septiembre de 2011



M.C. BERTHA ALVARADO HIDALGO
DIRECTORA



La Universidad Autónoma del Estado de México
a través de la Facultad de Química



otorga la presente

Constancia

a

Anaid Cano Quiroz

por su participación como asistente al curso taller:
“Cálculo de Distribución de Corriente y Potencial”
que se llevo a cabo en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable
CICQS, UAEM—UNAM los días 2 y 3 de julio de 2012 con una duración de 12 hrs.

Toluca, México; a 3 de julio de 2012

Patria, Ciencia y Trabajo
“2012, Año Internacional de la Energía Sostenible para Todos”



U. A. E. M.
FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

M. en A.P. Guadalupe Ofelia Santamaría González
Directora



DRA. PATRICIA BALDERAS HERNÁNDEZ
COORDINADORA DEL POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

PRESENTE

Por este medio hacemos constar que Anaíd Cano Quiroz acreditó con una calificación de 10.0 (diez), el curso de Temas selectos en Hidrometalurgia: Dinámica de fluidos, que se imparte en el Programa de Posgrado de Ingeniería de Minerales de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. El curso fue impartido en el Módulo II del Semestre Septiembre-Diciembre del 2011, por el Dr. José Ángel Delgadillo Gómez. El curso tuvo una duración de 48 horas con un valor de 6 créditos.

Para los fines que al interesado convengan, extendemos esta constancia a los dieciséis días del mes de diciembre de 2011.

Atentamente,

"SIEMPRE AUTONOMA, POR MI PATRIA EDUCARE"

Dra. María Guadalupe Sánchez Loredó
Coordinador Académico
Posgrado en Ingeniería de Minerales



c.c.p. Dr. Víctor Manuel Cárdenas Galindo, Jefe del Área de Investigación y Posgrado
 c.c.p. Archivo





Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo
Catedrático de Ingeniería Química

Dña. Anaïd Cano Quiroz
Facultad de Química,
Universidad Autónoma del Estado de México,
Paseo Colón y Paseo Tolloca s/n.
50120. Residencial Colón
Toluca. México

Asunto: Oferta de Admisión

Ciudad Real, 25 de septiembre de 2013

El que suscribe, Dr. D. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo, Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla La Mancha, Campus Ciudad Real, España, manifiesta aceptar a la Dña. Anaïd Cano Quiroz para realizar una estancia de investigación por un periodo de tres meses, con inicio el 15 de enero de 2014 y finalización el 15 de abril de 2014, dentro del Laboratorio de Ingeniería Electroquímica y Medioambiental del Grupo de Investigación en Tecnología Química y Medioambiental del Departamento de Ingeniería Química, en el marco de la colaboración que se viene manteniendo desde hace varios años con el Profesor Carlos Barrera. El trabajo de investigación a desarrollar estará centrado en "Oxidación de aguas residuales con electrodos de diamante", y se llevará a cabo bajo mi supervisión.

Sin más por el momento permanezco a su disposición, enviándole un atento y cordial saludo.



Prof. M.A. Rodrigo

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Castilla La Mancha.
Cespacho 01, Edificio Enrique Costa Novella. Campus Universitario s/n 13071 Ciudad Real.
E-mail: Manuel.Rodrigo@uclm.es - Tlf. 926295300 ext. 3411 - Fax 926295318



UAEM | Universidad Autónoma
del Estado de México

Otorga el presente

Reconocimiento

A: Cano Quiroz Anaid

Alumno del Programa Educativo de
Doctorado en Ciencias Ambientales quinto
semestre por haber obtenido un promedio
general de 10.0

**30 de agosto del año 2013,
Semana de la Química XLIII Aniversario**

Patria, Ciencia y Trabajo
"2013, 50 Aniversario luctuoso del poeta Heriberto Enriquez"



Guadalupe Santamaria González
M. en A.P. Guadalupe Santamaria González
Directora



REFERENCIAS

- Barrera-Díaz C, Martínez-Barrera G, Gencel O, Bernal-Martínez LA, Brostow W. Processed wastewater sludge for improvement of mechanical properties of concretes. *Journal of Hazardous Materials*. 192:108–115. 2011.
- Brinzila CI, Pacheco MJ, Ciríaco L, Ciobanu RC, Lopes A. Electrodegradation of tetracycline on BDD anode. *Chemical Engineering Journal*. 209:54-61. 2012.
- Campos J.L., Otero L., Franco A., Mosquera-Corral A., Roca E. Ozonation strategies to reduce sludge production of a seafood industry WWTP. *Bioresource Technology*. 100:1069-1073. 2009.
- Campos M. E. Remoción de cromo (VI) y difenilcarbazida presentes en solución acuosa, provenientes de la cuantificación de cromo hexavalente, por métodos electroquímicos y sorción. Tesis Doctorado. Universidad Autónoma del Estado de México. 2006.
- Cruz-González K, Torres-López O, García-León AM, Brillas E, Hernández-Ramírez A, Peralta-Hernández JM. Optimization of electro-Fenton/BDD process for decolorization of a model azo dye wastewater by means of response surface methodology. *Desalination*. 286:63-68. 2012.
- CONAGUA., Estadísticas del Agua en México Capítulo 2. Situación de los recursos hídricos edición 2010. pp 43. Disponible en:
http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Contenido/Documentos/EAM2010_Espanol_16Junio2010.pdf.
[Consulta: 20 de Julio del 2013]
- Colindres B. P. Eliminación de colorantes textiles mediante oxidación con ozono. Tesis Maestría. Instituto Politécnico Nacional. México. 2006.
- Durán A., Monteagudo J.M., Sanmartín I., García-Peña F., Coca P. Treatment of IGCC power station effluents by physico-chemical and advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*. 90:1370-1376. 2009.
- García-Morales MA, Roa-Morales G, Barrera-Díaz C, Balderas-Hernández P. Treatment of soft drink process wastewater by ozonation, ozonation-H₂O₂ and ozonation-coagulation processes. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 47:22–30. 2012.

- García-Morales MA, Roa-Morales G, Barrera-Díaz C, Bilyeu B, Rodrigo MA. Synergy of electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) electrodes and ozone (O₃) in industrial wastewater treatment. *Electrochemistry Communications*. 27:34–37. 2013.
- García-Morales MA, Roa-Morales G, Barrera-Díaz C, Martínez Miranda V, Balderas Hernández P, Pavón Silva TB. Integrated Advanced Oxidation Process (Ozonation) and Electrocoagulation Treatments for Dye Removal in Denim Effluents. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8:8752 – 8763. 2013.
- Ghadouani A, Coggins LX. Science, technology and policy for Water Pollution Control at the Watershed. Scale: Current issues and future challenges. *Physics and Chemistry of the Earth*. 36:335–341. 2011.
- Goel R., Tokutomi H., Yasui H., Noike T. Optimal process configuration for anaerobic digestion with ozonation. *Water Sci. Technol.* 48 (4):85-96. 2003.
- Gutiérrez-Segura E, Solache-Ríos M, Colín-Cruz A. Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*. 170:1227–1235. 2009.
- Haidar M, Dirany A, Sirés I, Oturan N, Oturan MA. Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode. *Chemosphere*. 91:1304–1309. 2013.
- Hanay Ö, Hasar H. Effect of anions on removing Cu²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ in electrocoagulation process using aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. 189:572–576. 2011.
- Hashem HA, Hassanein RA, El-Deep MH, Shouman AI. Irrigation with industrial wastewater activates antioxidant system and osmoprotectant accumulation in lettuce, turnip and tomato plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 95:144–152. 2013.
- INEGI. Censos Económicos 1998, Industria Manufacturera, Materias Primas y Productos, INEGI, México, 1999.
http://aplicaciones.semarnat.gob.mx/estadisticas/compendio2010/archivos/02_industria/D2_INDUSTRI01_04.pdf
[Consulta: 20 de Mayo del 2011]
- Jenkins MW, Tiwari SK, Darby J. Bacterial, viral and turbidity removal by

- intermittent slow sand filtration for household use in developing countries: Experimental investigation and modeling. *Water Research* 45:6227–6239. 2011.
- Katal R, Pahlavanzadeh H. Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. *Desalination*. 265:199–205. 2011.
 - Keijbets EL, Chen J, Vieira J. Chocolate demoulding and effects of processing conditions. *Journal of Food Engineering*. 98:133–140. 2010.
 - Khadhraoui M., Trabelsi H., Ksibi M., Bouguerra S., Elleuch B. Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *Journal of Hazardous Materials*. 161:974-981. 2009.
 - Khataee A.R., Vatanpour V., Amani Ghadim A.R. Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. 161: 1225–1233. 2009.
 - Klamerth N., Miranda N., Malato S., Aguera A., Fernández-Alba A.R., Maldonado M.I., Coronado J.M. Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. *Catalysis Today*, 44:545–554. 2009.
 - Kronos. Non-Alcoholic Beverages. <http://www.kronos.com/en/industries/389.htm>. [Consulta: 15 de Mayo del 2011].
 - Linares-Hernández I, Barrera-Díaz C, Bilyeu B, Juárez-GarcíaRojas P, Campos-Medina E. A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 175:688–694. 2010.
 - Linares-Hernández I, Martínez-Miranda V, Barrera-Díaz C, Pavón-Romero S, Bernal-Martínez L, Lugo-Lugo V. Oxidación de materia orgánica persistente en aguas residuales industriales mediante tratamientos electroquímicos. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 2(1):21-36. 2011.
 - Lovato María Eugenia, Martín Carlos A., Cassano Alberto E. A reaction kinetic

- model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH. *Chemical Engineering Journal*. 146:486-497. 2009.
- Michels N-L, Kapałka A, Abd-El-Latif AA, Baltruschat H, Comninellis C. Enhanced ammonia oxidation on BDD induced by inhibition of oxygen evolution reaction. *Electrochemistry Communications*. 12:1199-1202. 2010.
 - Mesquita M, Testezlaf R, Ramirez JCS. The effect of media bed characteristics and internal auxiliary elements on sand filter head loss. *Agricultural Water Management* 115:178–185. 2012.
 - NMX-AA-004-SCFI-2000. Análisis de agua – Determinación de Sólidos Sedimentables en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. 2000.
 - NMX-AA-005-SCFI-2000. Análisis de agua – Determinación de Grasas y Aceites recuperables en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. 2000.
 - NMX-AA-007-SCFI-2000. Análisis de agua – Determinación de la Temperatura en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. 2000.
 - NMX-AA-008-SCFI-2000. Análisis de agua – Determinación del pH. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. 2000.
 - NMX-AA-026-SCFI-2001. Análisis de agua – Determinación de Nitrógeno Total Kjeldahl en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Secretaría de Economía. 2001.
 - NMX-AA-028-SCFI-2001. Análisis de agua – Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅) en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Secretaría de Economía. 2001.
 - NMX-AA-029-SCFI-2001. Análisis de agua – Determinación de Fósforo Total Kjeldahl en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Secretaría de Economía. 2001.
 - NMX-AA-030-SCFI-2001. Análisis de agua – Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Secretaría de Economía. 2001.

-
- NMX-AA-034-SCFI-2001. Análisis de agua – Determinación de sólidos y sales disueltas en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Secretaría de Economía. 2001.
 - NMX-AA-038-SCFI-2001. Análisis de agua – Determinación de turbiedad en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Secretaría de Economía. 2001
 - NMX-AA-045-SCFI-2001. Análisis de agua – Determinación de Color Platino Cobalto en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Secretaría de Economía. 2001.
 - NOM-001-ECOL-1996. Norma Oficial Mexicana. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaria de medio ambiente, recursos naturales y pesca. 1996.
 - Patil SA, Surakasi VP, Koul S, Ijmulwar S, Vivek A, Shouche YS, Kapadnis BP. Electricity generation using chocolate industry wastewater and its treatment in activated sludge based microbial fuel cell and analysis of developed microbial community in the anode chamber. *Bioresource Technology*. 100:5132–5139. 2009.
 - Petala M., Samaras P., Zouboulis A., Kungolos A., Sakellaropoulos G.P. Influence of ozonation on the in vitro mutagenic and toxic potential of secondary effluents water research. 42:4929-4940. 2008.
 - Petitjean A, Forquet N, Wanko A, Laurent J, Molle P, Mosé R, Sadowski A. Modelling aerobic biodegradation in vertical flow sand filters: Impact of operational considerations on oxygen transfer and bacterial activity. *Water Research*. 46:2270–2280. 2012.
 - Piña-Soberanis M, Martín-Domínguez A, González-Ramírez CA, Prieto-García F, Guevara-Lara A, García-Espinoza JE. Revisión de variables de diseño y condiciones de operación en la electrocoagulación. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2:257-271. 2011.
 - Ramalho R. S.. Tratamiento de aguas residuales. REVERTÉ. London. 586-589. 2003.

-
- Ramírez C, Saldaña A, Hernández B, Acero R, Guerra R, Garcia-Segura S, Brillas E, Peralta-Hernández JM. Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 19:571-579. 2013.
 - Rivas Javier, Gimeno Olga, Beltrán Fernando. Wastewater recycling: Application of ozone based treatments to secondary effluents. *Chemosphere*. 74:854-859. 2009.
 - Rodríguez Tapia L, Morales Novelo JA. La aplicación de instrumentos económicos para disminuir la contaminación del agua: experiencias en el uso de cuotas por descargas de aguas residuales. *Análisis Económico* 2000; XV111-135. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=41303105>. [Consulta: 25 de Agosto del 2013]
 - Santos V.P., Pereira M.F.R., Faria P.C.C., Orfao J.J.M. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*. 162:736-742. 2009.
 - Secula MS, Crețescu I, Petrescu S. An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation. *Desalination*. 277:227–325. 2011.
 - Tejocote-Pérez M, Balderas-Hernández P, Barrera-Díaz CE, Roa-Morales G, Natividad-Rangel R. Treatment of industrial effluents by a continuous system: Electrocoagulation – Activated sludge. *Bioresource Technology* 101:7761–7766. 2010.
 - Tissot GB, Anglada A, Dimitriou-Christidis P, Rossi L, Arey JS, Comninellis C. Kinetic experiments of electrochemical oxidation of iohexol on BDD electrodes for wastewater treatment. *Electrochemistry Communications*. 23:48–51. 2012.
 - Torrens A, Molle P, Boutin C, Salgot. Impact of design and operation variables on the performance of vertical-flow constructed wetlands and intermittent sand filters treating pond effluent. *Water Research*. 43: 1584 –1858. 2009.
 - Trujillo-Reyes J, Sánchez-Mendieta V, Colín-Cruz A, Morales-Luckie RA. Removal of Indigo Blue in Aqueous Solution Using Fe/Cu Nanoparticles and C/Fe–Cu Nanoalloy Composites. *Water Air Soil Pollut*. 207:307–317. 2010.

- Wang Kunping, Guo Jinsong, Yang Min, Junji Hirotsuji, Deng Rongsen. Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*. 162:1243-1248. 2009.
- Zhou Y., Liang Z., Wang Y. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. *Desalination*. 225:301–311. 2008.
- Zhu J, Wu F, Pan X, Guo J, Wen D. Removal of antimony from antimony mine flotation wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes. *Journal of Environmental Sciences*. 23:1066–1071. 2011.