

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

Diseño de sistema Electro-Fenton para la desinfección de efluentes de humedales artificiales a fin de garantizar el reúso seguro de agua en aplicaciones no potables

PROYECTO INTEGRADOR

Previo la obtención del Título de:

Ingeniero Químico

Presentado por:

Erik Joshua Álvarez González

Melany Cristina León Jaramillo

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2022

DEDICATORIA

Le dedicamos este proyecto a las personas que se han mantenido en nuestras vidas y nos han ayudado a crecer personal y profesionalmente, animándonos a salir a delante a pesar de las dificultades que se nos han presentado.

AGRADECIMIENTOS

Nuestros agradecimientos más sinceros a las personas que conforman el Laboratorio de Aguas de ESPOL, por la confianza, paciencia y el apoyo que nos han brindado, especialmente a la Ing. Andrea Rosado y Blga. Gabriela Sanguña.

A nuestra tutora Suanny Mosquera, por las enseñanzas, consejos, regañadas y por estar con nosotros hasta el final de nuestro proyecto.

Y a todas las personas que formaron parte de nuestra carrera universitaria.

DECLARACIÓN EXPRESA

“Quienes firman el presente documento declaran ser autores de la obra Erik Joshua Alvarez Gonzalez y Melany Cristina León Jaramillo en dicha calidad reconocen que los derechos patrimoniales de autor pertenecen a la ESPOL. Los derechos morales pertenecen a los autores de acuerdo con la ley y en ejercicio de tales derechos autorizan a la ESPOL a publicar y difundir la obra antes mencionada en la forma que estime conveniente”



Erik Joshua Álvarez
González



Melany Cristina León
Jaramillo

EVALUADORES

Nadia Flores

PROFESOR DE LA MATERIA

Suanny Mosquera

PROFESOR TUTOR

RESUMEN

Un humedal artificial es un sistema que remueve contaminantes orgánicos e inorgánicos de aguas residuales, no obstante, en sus efluentes, pueden prevalecer altos niveles de patógenos o trazas de micro contaminantes emergentes que imposibilitan su reutilización segura. La finalidad del presente proyecto es agregar un paso adicional para asegurar que la calidad del agua tratada por estos humedales sea apta para el reúso en fines no potables, mediante la combinación de estos sistemas con reactores electroquímicos, empleando el mecanismo Electro-Fenton para la producción in-situ de peróxido de hidrógeno. Mediante el ensamblaje de una celda con electrodo de negro de carbón y grafito, operando a 0.5 [A], se generó peróxido de hidrógeno a partir de la reacción de reducción de oxígeno. Se buscaron las condiciones óptimas (flujo hacia la celda y electrolito) para lograr la desinfección total de muestras contaminadas con patógenos, como la *E. coli*, y contaminantes persistentes, como el ácido benzoico. Los parámetros elegidos fueron un caudal de 12 [L/h] para el agua y 72 [L/h] para el aire; Fe^{2+} con concentración de 0.18 [mM], y H_2O_2 de 344 [mg/L], para lograr una desinfección total a la media hora de operación con respecto a microorganismos y micro contaminantes. Con esto se permite cumplir con los parámetros principales de las normativas ambientales acerca del reúso de agua residual tratada dando paso al interés de proyección del proyecto a escala piloto.

Palabras Clave: Tratamiento de aguas residuales, humedal artificial, Electro-Fenton, Reúso seguro de agua.

ABSTRACT

An artificial wetland is a system that removes organic and inorganic contaminants from wastewater, however, in its effluents, high levels of pathogens or traces of emerging micro-contaminants may prevail that makes their safe reuse impossible. The purpose of this project is to add an additional step to ensure that the quality of the water treated by these wetlands is suitable for reuse in non-potable purposes, by combining these systems with electrochemical reactors, using the Electro-Fenton mechanism for the production in-situ hydrogen peroxide. By assembling a cell with a carbon black and graphite electrode, operating at 0.5 [A], hydrogen peroxide was generated from the oxygen reduction reaction. The optimal conditions (flow to the cell and electrolyte) were sought to achieve total disinfection of samples contaminated with pathogens, such as *E. coli*, and persistent contaminants, such as benzoic acid. The chosen parameters were a flow rate of 12 [L/h] for water and 72 [L/h] for air; Fe²⁺ with a concentration of 0.18 [mM], and H₂O₂ of 344 [mg/L], to achieve total disinfection within half an hour of operation with respect to microorganisms and micro contaminants. With this, it is possible to comply with the main parameters of the environmental regulations on the reuse of treated wastewater, giving way to the interest of projecting the project on a pilot scale.

Keywords: Wastewater treatment, artificial wetland, Electro-Fenton, Safe water reuse.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	I
<i>ABSTRACT</i>	II
ÍNDICE GENERAL.....	III
ABREVIATURAS	VI
SIMBOLOGÍA	VII
ÍNDICE DE figuras.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS	X
ÍNDICE DE GRÁFICAS	XI
CAPÍTULO 1.....	1
1. Introducción	1
1.1 Descripción del problema	1
1.2 Justificación del problema.....	2
1.3 Objetivos.....	3
1.3.1 Objetivo General	3
1.3.2 Objetivos específicos	3
1.4 Marco teórico	4
1.4.1 Generalidades de los humedales artificiales en el tratamiento de aguas. 4	
1.4.2 Generalidades de la electroquímica en el tratamiento de aguas.....	6
1.4.3 Combinación del humedal artificial y electroquímica.....	7
1.4.4 Reactor Electro-Fenton para el tratamiento de efluentes y recuperación de aguas para usos no potables.....	8
CAPÍTULO 2.....	11
2. Metodología	11
2.1 Diseño y ensamble de la celda electroquímica.....	11
2.1.1 Cámara del ánodo.....	11

2.1.2	Cámara del Cátodo	12
2.2	Diseño experimental	12
2.2.1	Corrida analítica	12
2.2.2	Agua sintética con micro contaminante.....	13
2.2.3	Agua sintética con microorganismo.....	14
2.3	Métodos de análisis de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos	14
2.3.1	Determinación de peróxido de hidrógeno por colorimetría.....	14
2.3.2	Determinación de DQO por colorimetría	15
2.3.3	Determinación de cloro libre por medio de colorimetría DPD.....	16
2.3.4	Determinación de los parámetros fisicoquímicos	16
2.3.5	Determinación de los parámetros microbiológicos.....	17
2.4	Cálculos de eficiencia	18
2.4.1	Eficiencia Coulómbica	18
2.4.2	Eficiencia de desinfección microbiana.....	18
2.5	Análisis aplicabilidad.....	19
2.5.1	Legislación Ambiental	19
2.5.2	Análisis económico.....	20
CAPÍTULO 3.....		21
3.	Resultados y análisis	21
3.1	Producción de H ₂ O ₂	21
3.2	Configuración óptima	24
3.3	Corridas analíticas	24
3.3.1	Agua sintética con micro contaminante.....	24
3.3.2	Agua sintética con microorganismos.....	26
3.4	Eficiencias.....	29
3.4.1	Eficiencia Coulómbica	29

3.4.2	Eficiencia de remoción microbiana.....	30
3.5	Legislación Ambiental.....	30
3.6	Análisis de Costos.....	31
3.6.1	Escala laboratorio.....	31
3.6.2	Escala piloto.....	32
CAPÍTULO 4.....		33
4.	Conclusiones Y Recomendaciones.....	33
4.1	Conclusiones.....	33
4.2	Recomendaciones.....	34
BIBLIOGRAFÍA.....		35
APÉNDICES.....		40

ABREVIATURAS

ADE	Ánodo Dimensionalmente Estable
ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
FCNM	Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
DQO	Demanda Química de Oxígeno
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONU	Organización de las Naciones unidas
UFC	Unidades Formadoras de Colonias
MIA	Membrana de Intercambio Aniónica
MIC	Membrana de Intercambio Catiónico
RPM	Revoluciones Por Minuto
UV	Ultra Violeta
TULSMA	Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente
UNICEF	Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia

SIMBOLOGÍA

mL	Mililitro
L	Litro
min	Minutos
h	Hora
A	Amperios
mM	Milimolar
mg	Miligramo
Fe	Hierro
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrógeno
OH	Grupo Hidroxilo
C _{H₂O₂}	Concentración de peróxido de hidrógeno
C _{Fe}	Concentración de hierro
Q	Caudal
I	Corriente
NaCl	Cloruro de Sodio
m	Metro
Cl ⁻	Ión Cloruro
kWh	Kilowatts hora
COD	Demanda química de oxígeno
V	Voltaje
O ₃	Ozono
HCl	Ácido Clorhídrico
t	Tiempo
M	Molaridad
DMP	Ftalato de Dimetilo
%	Porcentaje
nm	Nanómetro
F	Constante de Faraday
C	Coulomb
pH	Potencial de Hidrógeno

O ₂	Oxígeno molecular
Cl ₂	Cloro molecular
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
m ²	Metros cuadrados
EC	Eficiencia Coulómbica
ER	Eficiencia de Remoción
CE	Consumo Eléctrico

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Procesos del humedal artificial (Sharma & Malaviya, 2022).	6
Figura 2 Representación esquemática de la celda electroquímica.	11
Figura 3. <i>Conteo microbiano de corrida analítica sin catalizador a los 15 minutos a diferentes diluciones.</i>	27
Figura 4. <i>Conteo microbiano de corrida analítica con catalizador a los 15 minutos a diferentes diluciones.</i>	28
Figura 5. <i>Conteo microbiano de corrida analítica con catalizador a través del tiempo, 30, 45 y 60 minutos.</i>	28

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Configuración de corridas experimentales</i>	13
Tabla 2. <i>Revisión bibliográfica de la remoción de micro contaminante</i>	13
Tabla 3. <i>Revisión bibliográfica de la remoción de microorganismos</i>	14
Tabla 4. <i>Límites permisibles para el reúso de agua residual</i>	19
Tabla 5. <i>Parámetros de operación seleccionados</i>	24
Tabla 6. <i>Eficiencia de remoción microbiana en distintos tiempos</i>	30
Tabla 7. <i>Verificación del cumplimiento ambiental</i>	30
Tabla 8. <i>Costos de los implementos para el sistema de desinfección</i>	31
Tabla 9. <i>Costo de la energía eléctrica consumida</i>	32
Tabla 10. <i>Precios estimados para una planta piloto</i>	32

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. <i>Variación de la producción de H₂O₂ a distintos caudales.</i>	21
Gráfica 2. <i>Variación de la producción de H₂O₂ a distintas conductividades.</i>	22
Gráfica 3. <i>Variación de la concentración a través del tiempo con las diferentes conductividades.</i>	23
Gráfica 4. <i>Variación de la concentración a través del tiempo a diferente velocidad de recirculación.</i>	23
Gráfica 5. <i>Variación de la concentración a través del tiempo con pH 3 y 7.</i>	25
Gráfica 6. <i>Variación del DQO con respecto al tiempo.</i>	26
Gráfica 7. <i>Concentración microbiana en Log a través del tiempo en ausencia y presencia de Fe²⁺.</i>	27
Gráfica 8. <i>Variación del pH con respecto al tiempo.</i>	29

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

La tasa de uso global del agua actualmente incrementa de manera constante cerca del 1% anual a causa del crecimiento poblacional y los nuevos patrones de consumo (UNESCO, 2020). Por otro lado, no es un secreto que la industrialización y la urbanización mundial han alcanzado un ritmo acelerado y, están generando gran cantidad de aguas residuales (Kaur et al., 2019). Por ello, en la actualidad ha disminuido la disponibilidad y calidad de los recursos hídricos a nivel mundial, aumentando la necesidad de recuperar aguas residuales.

En los últimos años se han desarrollado procesos de oxidación avanzada aplicados en la recuperación de agua y, según la literatura, esta opción podría convertirse en un buen aliado a acoplar con otros sistemas biológicos, como son los humedales artificiales (Feng et al., 2016). En este capítulo se detallará el problema principal, los objetivos para desarrollar este proyecto y el marco teórico referencial según la literatura disponible.

1.1 Descripción del problema

En el planeta, 3 de cada 10 personas tienen acceso limitado al agua potable debido a sus condiciones socioculturales y económicas, viéndose en la necesidad de reutilizar el agua que obtienen a diario de manera poco salubre e insegura (UNICEF, 2019). En circunstancias aún más críticas, aproximadamente 2000 millones de personas consumen en su día a día agua contaminada debido a que se encuentran en comunidades que aún utilizan ríos y lagos para abastecerse del recurso sin un tratamiento previo. Hay que tener conciencia que sobre estos cuerpos hídricos se producen descargas de aguas residuales que convierte al sitio en una fuente potencial de infecciones (OMS, 2022).

Por lo antes mencionado, los expertos han fijado su atención en el desarrollo e innovación de tecnologías para el saneamiento de aguas y su recuperación segura de efluentes. Uno de los métodos más económicos y de fácil mantenimiento son los humedales artificiales, que están direccionados justamente

a poblaciones dispersas con acceso limitado al agua. No obstante, sus efluentes, dependiendo de ciertas condiciones ambientales, antropogénicas, procedimentales o paramétricas, pueden contener altos niveles de patógenos que impiden su reúso seguro según las normativas ambientales pertinentes (Cevallos & Macías, 2019).

Por ejemplo, como es de suponer, en un afluente las partículas varían de tamaño y tipo, acción que provoca que procesos como la filtración o sedimentación no se desarrollen por completo permitiendo que el efluente retenga parte de aquellas partículas contaminantes (Sharma & Malaviya, 2022). Por ello, es requerido que aparte del sistema biológico se pueda acoplar otra tecnología que permita la degradación de orgánicos remanentes y la desinfección de efluentes para un reúso seguro..

1.2 Justificación del problema

Miles de millones de personas en el planeta no cuentan con la oportunidad de tener acceso a agua limpia ni para lavarse las manos (ONU, 2020). La pandemia actual ha demostrado que aún los métodos existentes de saneamiento y potabilización son insuficientes para satisfacer la demanda mundial de agua salubre. El acceso a agua limpia y segura es una de las acciones clave para prevenir enfermedades; ya que, tan solo con la higiene personal se puede reducir notablemente la propagación de infecciones.

En comunidades de países en desarrollo no tienen en sus alrededores sistemas avanzados de tratamiento de aguas, sino que cuentan con sistemas básicos como lo son los humedales artificiales, que poseen un rendimiento de remoción microbiológica variable, según lo reporta la literatura (Arends et al., 2014). Por ello, el presente proyecto pretende implementar una combinación de estos sistemas con otra tecnología eficiente y sostenible, garantizando la eliminación de microorganismos tal que se cumplan las normativas ambientales.

Éstos serían los reactores electroquímicos que permitirían obtener de los humedales artificiales un efluente seguro para el contacto humano y una fuente

constante de agua para usos no potables, como el riego, lavado de ropa, limpieza, agua para inodoros, etc. La solución propuesta provocaría que el agua potable que obtienen con poca frecuencia estas comunidades se aproveche mucho más en actividades que se relacionen con la ingesta.

El mecanismo Electro-Fenton, uno de los procesos de electroquímica oxidativa, permitiría lograr lo antes descrito sin la necesidad de añadir los productos químicos que son comunes en los tratamientos convencionales de agua. El principio de esta reacción es dado por la reacción catalítica de Fe^{2+} y Fe^{3+} con el H_2O_2 para generar $\cdot\text{OH}$ que tiene un fuerte poder de oxidación capaz de degradar componentes orgánicos (Jiang, y otros, 2022). Se trata de una propuesta eco-amigable y sustentable puesto que el sistema mismo genera sus propios agentes químicos desinfectantes, como lo es el peróxido de hidrógeno (Zhou et al., 2018).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Diseñar un proceso de tratamiento de aguas residuales mediante el mecanismo Electro-Fenton para la desinfección de efluentes de humedales artificiales permitiendo el reúso seguro de agua en aplicaciones no potables.

1.3.2 Objetivos específicos

- Seleccionar la configuración óptima de caudal y modo de operación para la obtención de la concentración de peróxido de hidrógeno requerida en la desinfección total del efluente del humedal artificial.
- Comprobar la eficiencia de desinfección microbiana del proceso Electro-Fenton mediante análisis microbiológicos de muestras obtenidas a la entrada y salida del sistema.
- Examinar la aplicabilidad del sistema por medio de análisis de costos y comparación de resultados con los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos de las normativas vigentes.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Generalidades de los humedales artificiales en el tratamiento de aguas

Los primeros indicios literarios acerca del estudio de tratamiento de aguas se reportan desde 1952 provenientes del Instituto de Max Planck, Alemania. Este interés hacia el tema despertó al analizar los parámetros químicos, físicos y biológicos de diferentes tramos de ríos y humedales donde se descargaban aguas residuales. Los resultados denotaron que a medida que el agua residual atraviesa el humedal, ciertos niveles de contaminantes van disminuyendo de una manera casi predecible (Vymazal et al., 2021)

Después de un tiempo se empezaron a realizar simulaciones de estos sistemas acuáticos mediante el uso de especies de plantas macrófitas y de sustratos arenosos con alta conductividad hidráulica. No obstante, no fue hasta 1976, en Estados Unidos, que se implementaron estos sistemas a gran escala, y se denominaron humedales artificiales (Kadlec & Wallace, 2009).

En la actualidad, el concepto de humedal artificial es, en resumen, una forma básica de tratamiento de aguas construida por el hombre e impermeabilizado en donde se tratan los efluentes domésticos (Cevallos & Macías, 2019). En esta forma de tratamiento se posee especies vegetales acuáticas por las cuales suceden la remoción de los contaminantes mediante procesos de ad-absorción promovidos por la biota presente en cada sistema (Arends et al., 2014).

La figura 1.1 muestra los diferentes procesos que se dan en un humedal artificial, entre ellos se encuentra la sedimentación que se ve influenciada por medio de la fuerza gravitacional provocando que las impurezas suspendidas se depositen en las raíces de las plantas. Las raíces crecen dentro del sedimento ayudando a descomponer la materia orgánica y reduciendo o eliminando por completo el requerimiento de uso de

productos químicos para el tratamiento del agua. También, se puede encontrar la filtración de materiales particulados gracias al sustrato que se encuentra en el humedal relleno generalmente de arena, tierra o grava (Sharma & Malaviya, 2022).

La adsorción juega un papel importante en este sistema por medio de las raíces de las plantas, gracias a ellas los contaminantes disueltos se depositan en sus superficies porosas a través de fuerzas químicas y físicas. Por otra parte, los procesos microbianos son claves para la eliminación de contaminantes ya que las raíces de las plantas liberan oxígeno promoviendo la reducción de DQO, DBO y otros contaminantes orgánicos. La translocación y la absorción tampoco se quedan atrás, en las células de las raíces se absorben iones metálicos que se trasladan a los orgánulos intracelulares en donde se pueden eliminar por medio de la fitoextracción (Sharma & Malaviya, 2022).

Los humedales artificiales, por lo antes mencionado y, debido a su bajo costo de implementación y mantenimiento, está mayormente dirigido a comunidades dispersas, que no cuentan con la posibilidad de tener fácil acceso a los recursos hídricos. Presenta ventajas notables, como lo es el respeto hacia el medio ambiente, auto sustentabilidad, sostenibilidad y economía, no obstante, según la literatura estos sistemas presentan ciertas desventajas (Stefanakis & Nimr, 2018). La limitación más importante está dada por el tamaño de las partículas, por ejemplo, si existen partículas con diámetro menor a 1 mm la sedimentación no se dará de forma efectiva. Además, si están entre 1 nm y 0,1 nm de diámetro, la filtración puede ser ineficiente, especialmente en presencia de patógenos u otros contaminantes tóxicos.

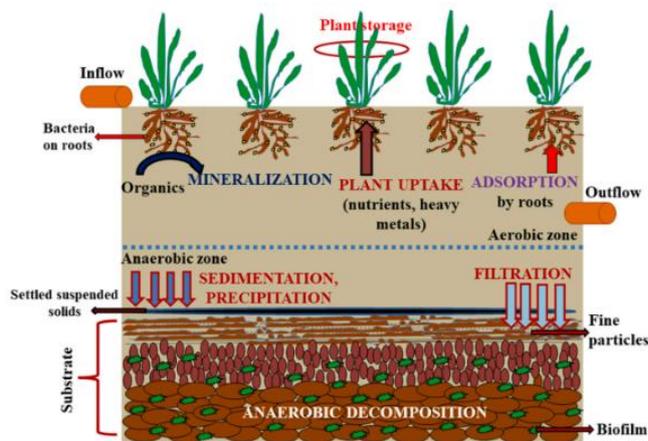


Figura 1 Procesos del humedal artificial (Sharma & Malaviya, 2022).

1.4.2 Generalidades de la electroquímica en el tratamiento de aguas.

La desinfección electroquímica del agua data del siglo XIX, en la ciudad de Parta, Irán. Esto, debido a que, en las ruinas de este territorio, en 1936, se halló elementos eléctricos como la batería de Bagdad, dispositivo que en la actualidad es el equivalente a una pila eléctrica. Los científicos sospechan de la aplicación de esta batería para la purificación y eliminación de gérmenes del agua, puesto que su estructura tiene todos los componentes necesarios de una celda electroquímica (Winfield et al., 2016).

Sin embargo, desde hace aproximadamente 50 años ha existido un mayor interés en esta tecnología, especialmente aplicada hacia el tratamiento de aguas residuales (Hernandez & Osma, 2020), desarrollándose procesos de electrodeposición, electrodiálisis, oxidación electroquímica, sistema bioelectroquímicos, entre otros.

Los desarrollos experimentales han permitido conocer las interrelaciones paramétricas de estos sistemas. Ejemplos de estas variables son: el tipo de material de los electrodos, densidad de la corriente eléctrica, la concentración de los agentes de desinfección (cloro y peróxido de hidrógeno), eficiencia de desinfección, entre otros (Kaur et al., 2019). En

general, la electroquímica aplicada al tratamiento de aguas residuales presenta ventajas como la robustez, la sencilla gestión operativa, la fácil adaptación a fluctuaciones en los afluentes, la gran capacidad de eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, la poca o nula necesidad de adición de productos químicos y la posible utilización de fuentes renovables de energía (Muddemann et al., 2019).

Los investigadores, al explorar toda esta rama de desinfección de agua con procesos electroquímicos de oxidación avanzada, han demostrado que el proceso electro-Fenton es una de las técnicas más promisorias. Esta metodología, al basarse en la generación in-situ del radical $\cdot\text{OH}$ para la degradación de contaminantes, se convierte en una tecnología eficiente y amigable con el medio ambiente (Sandhwar & Prasad, 2017).

1.4.3 Combinación del humedal artificial y electroquímica

En las últimas décadas, a fin de compensar las falencias, ha surgido una serie de combinaciones de los humedales artificiales con otras tecnologías, puesto que las mejoras en el diseño y nuevas estrategias no han dado buenos resultados (Gallardo, 2021). Entonces, con el objetivo de aumentar las ventajas que poseen estos humedales se acoplan otros mecanismos que tienen diferentes fines como la eliminación de un grupo de contaminantes en particular o la recuperación de energía. Ejemplo de estas tecnologías son: los biorreactores de membrana, oxidación electroquímica, celdas de combustible microbianas, entre otros (Liu et al., 2015).

Una de las alternativas más comunes es la mezcla de humedales y la oxidación electroquímica. La dupla funciona así; el humedal artificial sirve como filtro para la remoción de sólidos en suspensión y compuestos orgánicos solubles, mientras que la parte electroquímica produce peróxido de hidrógeno para la desinfección (Arends et al., 2014). El H_2O_2 es un agente desinfectante, que actúa en el agua residual para la

eliminación de patógenos, compuestos orgánicos no biodegradables y altos niveles de amonio.

En estudios anteriores se han desarrollado procesos integrados de estas dos tecnologías, pero, sólo han tenido como finalidad disminuir los niveles contaminantes para poder descargar los efluentes en cuerpos hídricos o poder destinar el agua tratada en horticultura. En otras publicaciones comentan la posibilidad de aplicar sus diseños para generar agua limpia, pero no se profundiza en la aptitud del efluente para ser reusado y tener contacto con humanos, pues no se hace una revisión de la presencia de microorganismos.

1.4.4 Reactor Electro-Fenton para el tratamiento de efluentes y recuperación de aguas para usos no potables

La reacción de Fenton logra la degradación de contaminantes por el uso del radical $\cdot\text{OH}$ como un fuerte oxidante. Éste radical es capaz de degradar contaminantes orgánicos. Diferentes procesos como el puramente químico $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, la fotoquímica o Foto-Fenton con $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, y las técnicas electroquímicas, como son Electro-Fenton, entre otros (Jiang et al., 2022).

En la reacción que se da en el proceso de Electro-Fenton se produce peróxido de hidrógeno de manera constante, este agente desinfectante es generado en el cátodo de la celda electroquímica reduciendo el oxígeno que se encuentra presente. Por otra parte, en el ánodo se puede generar el Fe^{2+} que reaccionaría junto al peróxido para producirse la reacción Fenton que es capaz de degradar los contaminantes que se encuentran presentes (Jiang et al., 2022).

El cloro es otro de los productos del sistema y, por su lado, cuenta con una alta eficiencia en la desactivación patógena (Huang et al., 2022), pero se conoce que el radical $\cdot\text{OH}$ proveniente del peróxido de hidrógeno es un agente desinfectante aún más efectivo contra hongos, bacterias e incluso

virus. Además, descompone otros contaminantes como proteínas infecciosas y ácidos grasos que pueden formar parte también de los afluentes de los humedales, provocando así un blanqueamiento en el cuerpo hídrico. Adicionalmente, el peróxido de hidrógeno no representa una amenaza toxicológica a la salud o al ambiente, ya que se descompone completamente en agua y oxígeno (de Siqueira Oliveira et al., 2018).

Las reacciones principales del ánodo y cátodo son:

Ánodo:



Cátodo:



1.4.4.1 Componentes de un reactor Electro-Fenton

Las partes más importantes de un reactor electroquímico son las membranas de intercambio iónico, ánodo y cátodo. Cada uno con una función específica y con diferentes características.

Las membranas de intercambio iónico o membranas poliméricas conductoras de iones se encuentran formadas por sustratos hidrófobos. Los sustratos son los responsables del movimiento de los iones en el sistema, promovidos por la presencia de grupos funcionales de iones inmóviles y contra-iones móviles. Dependiendo del tipo de los grupos funcionales iónicos la membrana se puede clasificar como catiónica (MIC) o aniónica (MIA) (Ran et al., 2017).

Dentro de las membranas de intercambio catiónico se pueden encontrar los grupos funcionales siguientes: SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} y PO_3H^- ; las membranas de intercambio aniónico, por su lado, pueden contar con los siguientes grupos funcionales: NH_3^+ , N^+HR_2 , $\text{N}^+\text{H}_2\text{R}$ y N^+R_3 . La selección de cada una de estas dependerá del sistema en particular que se esté tratando (Ran et al., 2017).

El ánodo corresponde al sector de la celda donde ocurre la oxidación, la cual puede ser directa o indirecta. Para lograr los objetivos establecidos de cada sistema, es muy importante saber elegir el tipo de material para el ánodo, ya que este parámetro afecta a la eficiencia y la selectividad del sistema. (Feng, Yang, Liu, & Logan, 2016).

En el cátodo, en cambio, se generan las reacciones de reducción y, de manera similar que en el ánodo, el tipo del material es clave para el buen funcionamiento del proceso. Algunos de los requisitos que debe cumplir el cátodo son: Alta conductividad eléctrica e iónica, catalizar la disociación de oxígeno y ser estable en medios oxidantes (Alvarado-Flores & Ávalos-Rodríguez, 2013).

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA

2.1 Diseño y ensamble de la celda electroquímica

El sistema de trabajo consta de una fuente de alimentación, que provee la energía necesaria para el desempeño de las reacciones electroquímicas. Una bomba peristáltica (Masterflex 77202-60), que es la encargada de la circulación de los líquidos y una bomba de aire de 1.3 L/min, que posibilita el mayor ingreso de oxígeno al sistema. Estos equipos, tal como se muestran en la figura 2, permiten el correcto funcionamiento de la celda electroquímica que cuenta con ánodo, cátodo y membrana de intercambio catiónico; donde se desarrollan las reacciones.

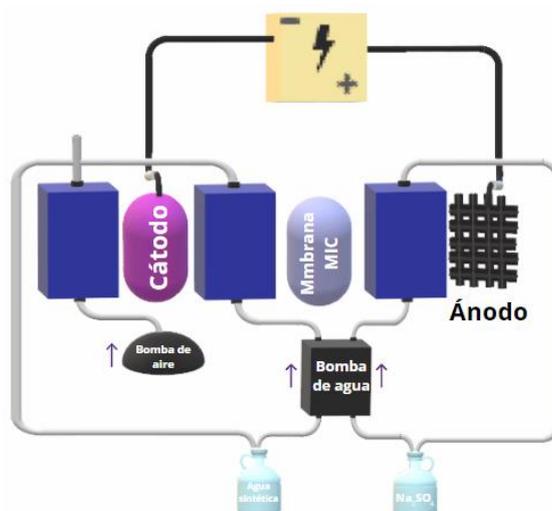


Figura 2 Representación esquemática de la celda electroquímica.

2.1.1 Cámara del ánodo

Esta sección de la celda está representada por una cámara que tiene un volumen de 0.2 L con un electrodo ADE (Ru-MMO) estructurado en malla con un área de 100 cm². Además, se añadieron dos mallas de polipropileno para garantizar homogenización de flujo en la cámara.

2.1.2 Cámara del Cátodo

En cambio, la acción del cátodo se divide en dos partes; una de ellas se desarrolla en una cámara de aire que provee de oxígeno, elemento necesario para la reacción de oxidación que da paso a la formación de peróxido de hidrógeno. Dicho H_2O_2 se produce en la cámara continua que en su interior posee un homogeneizador de polipropileno en forma de malla.

Entre las cámaras mencionadas se encuentra un electrodo de difusión de gas con una capa PTFE negro de carbón y grafito que permite la difusión del oxígeno provocando que el H_2O_2 se produzca.

2.2 Diseño experimental

2.2.1 Corrida analítica

Para llevar a cabo las corridas experimentales se prepararon dos soluciones electrolíticas que simulaban agua sintética para la producción de los agentes desinfectantes. El electrolito con una concentración de $NaCl$ (C_{NaCl}) de 3 g/L se utilizaba en la cámara catódica y otro de Na_2SO_4 ($C_{Na_2SO_4}$) a 3.65 g/L en la cámara anódica. La última concentración fue escogida de tal manera que los equivalentes de sodio sean equiparables con la cámara contigua y se eligió el sulfato como electrolito para que no existan interferencias por producción de cloro residual durante la experimentación con agua sintética.

Con ello, se realizaron diferentes configuraciones de caudal (Q) con una intensidad de corriente (I) fija en 0.5 A, tomando muestras en un tiempo (t) de 15 minutos durante 1 hora, tal como se evidencia en la tabla 1. Como se puede observar en la tabla 1, en la columna de concentración, se presentan dos escenarios que representan una conductividad alta y baja respectivamente.

Tabla 1. Configuración de corridas experimentales

I [A]	Q [L/h]	C _{NaCl} [g/L]	t [min]
0.5	1.2	3	15, 30, 45, 60
		0.65	
	4.8	3	
		0.65	
	12	3	
		0.65	

La finalidad de haber escogido 3 g/L es debido a la posibilidad de obtención de resultados comparables con experimentaciones realizadas por otros autores en años anteriores (Arends et al., 2014). Con la segunda configuración se pretende obtener resultados más acoplados con la realidad ya que el agua a tratar normalmente no posee una conductividad de mayor grado.

2.2.2 Agua sintética con micro contaminante

Para el desarrollo del agua sintética con un micro contaminante se desarrolló una revisión bibliográfica mostrada en la tabla 2 y finalmente se decidió por emplearse como micro contaminante el ácido benzoico (C₇H₆O₂) en una concentración de 0.3 mM. A partir de la misma tabla se buscaron condiciones de operación comparables, por ello se procedió de manera Batch en 1 litro con pH constante de 3 con ayuda de HCl 3 M y se añadió Fe⁺² con concentración 0.18 mM en el agua sintética.

Además, a fin de simular el efluente de un humedal artificial se procedió a repetir el proceso a pH constante 7.

Tabla 2. Revisión bibliográfica de la remoción de micro contaminante

Matriz	Micro contaminante		pH	Modo	C _{H₂O₂} [mg/L]	Catalizador	Eficiencia desinfección		Referencia
	Tipo	C _o [mM]					Contaminante [%]	DQO [%]	
Sintética	DMP	0.05	3	Continuo	89	HA: 0.5 mM Fe ²⁺ : 10 μM	99.99	-	(Li, Yu, et al., 2022)
Sintética/ Real	DMP	0.05	3	Continuo	110	HA: 2 mM Fe ²⁺ : 10 μM	99.99	-	(Li, Zheng, et al., 2022)
Sintética	Ac. Salicílico	0.2	3	Batch	-	Fe ²⁺ : 0.3 mM	90	60	(Sennaoui et al., 2019)
	Ac. Gálico						95	91	
Sintética	Ac. Benzoico	0.4	2.5	Batch	168	Fe ²⁺ : 1.8 mM	99.99	87	(Pariante et al., 2008)

2.2.3 Agua sintética con microorganismo

En el desarrollo del agua sintética con microorganismos se procedió a realizar una solución buffer de pH 7 con NaCl, KCl, Na₂HPO₄ y KH₂PO₄ en una relación molar de 76:2:6:1, respectivamente, para simular el comportamiento del efluente de un humedal artificial, que, al ser un agua real, tiene esta capacidad amortiguadora. En la solución se procede a inyectar el microorganismo, *Escherichia Coli*, que inicialmente presenta una concentración de 5x10³ UFC/mL. En la tabla 3 se presenta la revisión bibliográfica de la remoción de microorganismos con su respectiva eficiencia y datos operacionales para su desinfección.

Asimismo, en base a dicha información se realizó el proceso en repetidas ocasiones en presencia y ausencia de Fe⁺². La concentración del catalizador fue 0.18 mM para las corridas analíticas con Fe⁺².

Tabla 3. Revisión bibliográfica de la remoción de microorganismos.

Microorganismo		pH	C _{H₂O₂} [mM]	C _{Fe⁺²} [mM]	Eficiencia [%]	Referencia
Tipo	Co [UFC/mL]					
<i>Pseudomonadaceae/</i> <i>Enterobacteriaceae</i>	1x10 ⁷	3	0.300	0.0180	98.76	(Martínez-Pachón et al., 2021)
<i>E. Coli</i>	6.15x10 ⁷	5.3	14.710	0.1791	99.99	(Kourdali et al., 2018)
Coliformes fecales	2.5x10 ⁶	7	0.474	0.1000	90.00	(García-Espinoza et al., 2022)
<i>E. Coli</i>	1x10 ⁸	3	0.600	0.2000	99.99	(Chen et al., 2019)
Coliformes fecales	-	3	14.000	0.0350	99.99	(Casado, 2019)

2.3 Métodos de análisis de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos

2.3.1 Determinación de peróxido de hidrógeno por colorimetría

En esta determinación se emplea el espectrofotómetro HACH DR 1900 con una longitud de onda de 405 nm ± 1.5 nm. El indicador utilizado para la detección de peróxido de hidrógeno es una solución de oxisulfato de

titanio en ácido sulfúrico al 27 - 31%, la misma que se emplea para realizar la curva de calibración de 1 - 400 mg/L. La metodología por seguir es la siguiente:

- Encender el espectrofotómetro y configurar a la longitud de onda deseada (405 nm).
- En una gradilla de celdas para espectrofotómetro colocar 4 celdas de 4.5 ml vacías. (Una celda para el blanco y tres celdas para la repetitividad de la muestra a analizar)
- En una de las celdas añadir 1 mL de agua ultra pura (tipo 1) y en las demás 1 mL de la muestra recolectada.
- En cada celda se le agrega 1 mL de la solución indicadora de titanio, agitar y dejar reposar por 10 minutos. (Se debe tornar de color amarillo que es indicativo de la presencia de peróxido)
- Colocar la celda en el compartimiento del equipo, cubrir el equipo con su tapa, leer la absorbancia de la muestra y registrar el valor.

2.3.2 Determinación de DQO por colorimetría

En la determinación del DQO se emplea el espectrofotómetro HACH DR 1900, con la configuración del método 430 COD LR que tiene un rango de medición de 3-150 mg/L. Así mismo, se usa un tubo reactivo COD LR que sirve como indicador de la demanda bioquímica de oxígeno. La metodología por seguir es la siguiente:

- Añadir en uno de los tubos reactivos COD LR 2 mL de agua ultrapura y en los demás 2 mL de muestra recolecta.
- Se colocan los tubos en un digestor NANOCOLOR MN a 120°C durante 2 horas (dejar enfriar).
- Encender el espectrofotómetro con el método 430 COD LR
- Colocar los tubos reactivos COD LR en el compartimiento del equipo, tapar el equipo y empezar la medición de la muestra.
- Registrar el valor.

2.3.3 Determinación de cloro libre por medio de colorimetría DPD

Con la ayuda del espectrofotómetro HACH DR 1900, con la configuración del método 80 de cloro (L y TPP) que tiene ya ingresa una curva de calibración con un rango de 0.02 - 2.00 mg/L Cl₂ a una longitud de onda de 530 ± 1.5 nm, y con el uso adicional del reactivo DPD (HACH 21055569-LM) en polvo se pudo determinar la concentración de cloro libre siguiendo los siguientes pasos:

- Encender el espectrofotómetro con el método 80 de cloro (L y TPP).
- Encerar el sistema con 10 mL de agua ultrapura (Tipo 1) y un sobre del reactivo DPD.
- Tomar una muestra del ánodo en un vaso de precipitación de 100 mL
- Extraer una alícuota de 1 mL de la muestra e introducir en la celda de vidrio de 10 mL aforando con 9 mL de agua ultrapura (Tipo 1).
- Agregar el contenido de un sobre del reactivo DPD, tapan la celda con parafilm y agitar durante 20 segundos. (Se debe tornar de un color rosado que es indicativo de la presencia de cloro libre)
- Colocar la celda en el compartimiento del equipo, cubrir el equipo con su tapa y tomar la medición
- Registrar medición

2.3.4 Determinación de los parámetros fisicoquímicos

2.3.4.1 Conductividad y pH

En caso de la determinación de conductividad y pH se emplea el multiparámetro portátil HQ40D en base a los pasos descritos a continuación:

- Verificar que se encuentren conectadas las sondas de conductividad y pH en el equipo. (Calibrar el equipo previamente).
- Recolectar la muestra en un vaso de precipitación de 100 mL.

- Encender el multiparámetro y colocar las sondas en la muestra a analizar. (Limpiar las sondas previamente con agua tipo 1).
- Presionar el botón de medición, esperar que se estabilicen los parámetros y registrar la medición. (Después de cada análisis se debe limpiar las sondas con agua tipo 1).

2.3.5 Determinación de los parámetros microbiológicos

2.3.5.1 Preparación de cultivos

En la preparación de cultivos se utilizaron dos agares distintos: MacConkey Agar y Nutrient Agar mediante la siguiente metodología:

- Preparar los medios de los cultivos con agua filtrada.
- Autoclavar los medios, comprobando que los niveles de agua sean los correctos en el equipo
- Dejar que se enfríe el agar hasta máximo 45 C
- Desinfectar la cabina de flujo laminar con alcohol absoluto.
- Traer los medios de cultivo y las placas Petri desinfectados a la cabina de flujo laminar
- Colocar el medio de cultivo en las placas Petri y guardar el agar solidificado y sellado bajo refrigeración.

2.3.5.2 Ensayo microbiológico

En los ensayos microbiológicos se procedió de la siguiente manera:

- Se emplea la autoclave para tubos de ensayo con 9 mL de solución de 9 g/L NaCl.
- En los tubos de ensayo desinfectados se realizan las diluciones de las muestras desde 10^0 hasta 10^{-4} para una mejor medición.
- Añadir 0.1 mL de una dilución a cada placa Petri con los cultivos de MacConkey y Nutrient Agar

- Tomar 5 placas Petri con cultivos de MacConkey y añadir 0.1 mL de cada dilución, rotular cada placa con su respectiva dilución. Repetir este paso con el Nutrient Agar.
- Sellar las placas Petri para llevar a la incubadora durante 24 h a una temperatura de 37°C para el MacConkey y durante 7 días a 25°C para el indicador con Nutrient agar.
- Retirar los cultivos de la incubadora y contar los microorganismos en el contador de colonias Boeco Germany CC-1.
- Registrar el conteo.

2.4 Cálculos de eficiencia

2.4.1 Eficiencia Coulómbica

Para calcular la eficiencia con la que se transfieren la carga de electrones para facilitar la producción de H₂O₂ se procede mediante la siguiente ecuación:

$$EC = \frac{n \cdot F \cdot C_{H_2O_2} \cdot V}{\int_0^t I dt} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

Siendo:

n: Número de electrones transferidos para que ocurra la reacción esperada.

F: Constante de Faraday (96485.3 [C/mol]).

C_{H₂O₂}: Concentración de H₂O₂ producido [mol/L].

V: Volumen de la solución [L].

I: Corriente eléctrica [A].

2.4.2 Eficiencia de desinfección microbiana

La eliminación microbiana se determina mediante el conteo de unidades formadoras de colonias (UFC) con la posterior transformación a unidades logarítmicas. Las unidades logarítmicas en el plato se calcula según la ecuación 2.2:

$$C_{i, Log} = \text{Log}_{10} \left(\frac{UFC_i}{Fd_i \cdot V} \right) \quad (2.2)$$

Siendo:

$C_{i,Log}$: Concentración UFC en unidades logarítmicas en la placa i $\left[\text{Log} \left(\frac{UFC}{mL} \right) \right]$.

UFC_i : Unidades formadoras de colonias de la placa i [UFC].

Fd_i : Factor de dilución de la placa i

V : Volumen de la muestra en la placa [mL].

Y se completa mediante a siguiente ecuación:

$$ER = \frac{C_{Log o} - C_{Log f}}{C_{Log o}} \quad (2.3)$$

Donde:

$C_{Log o}$: Concentración inicial de UFC en unidades logarítmicas $\left[\text{Log} \left(\frac{UFC}{mL} \right) \right]$.

$C_{Log f}$: Concentración final de UFC en unidades logarítmicas $\left[\text{Log} \left(\frac{UFC}{mL} \right) \right]$.

2.5 Análisis aplicabilidad

2.5.1 Legislación Ambiental

Existen normativas que regulan el uso de aguas residuales tratadas; a nivel global se encuentra la guía para el uso seguro de aguas residuales, excretas y aguas grises de la OMS, 2013; dentro de Ecuador rige el Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente (TULSMA).

Tabla 4. Límites permisibles para el reúso de agua residual

Parámetro	Unidades	Límite Permissible	Destino
Coliformes Totales	UFC/100mL	1000	Riego
Coliformes Fecales	UFC/100mL	1000	Actividades con contacto Secundario
Coliformes Totales	UFC/100mL	50	Uso Doméstico
DBO	mg/L	2	Uso Doméstico
pH	-	6-9	Uso Doméstico/ Agrícola/ Actividades con contacto Secundario/ Riego

En base a la tabla 2 se puede realizar una comparación de parámetros del agua tratada por el sistema propuesto para garantizar que se cumpla la legislación ambiental.

2.5.2 Análisis económico

En el análisis económico se calcula consumo eléctrico y gastos en equipos y materiales. Además, se estiman costos para la proyección a escala piloto.

2.5.2.1 Consumo eléctrico de la celda

La fuente de poder conectada directamente a la celda tiene un consumo eléctrico que puede ser calculado como se presenta a continuación:

$$CE = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

Siendo:

U: Voltaje promedio [V].

I: Corriente eléctrica [A].

t: Tiempo de tratamiento [h].

V: Volumen de solución [m³].

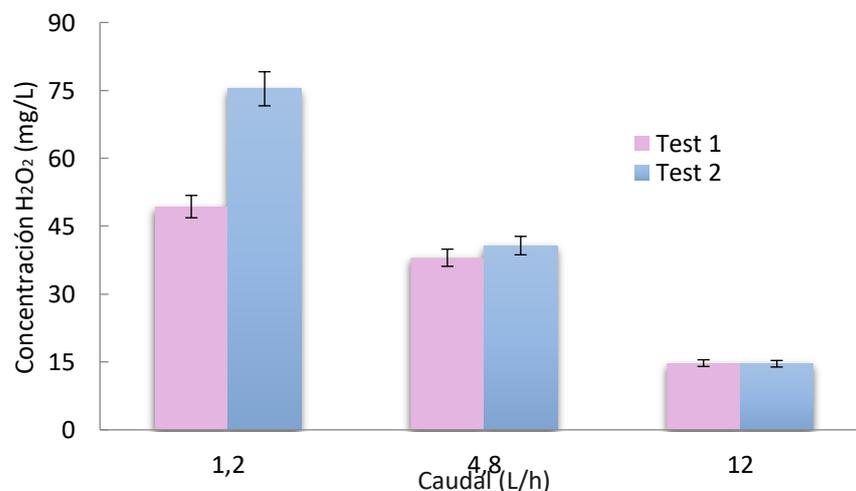
CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Producción de H₂O₂

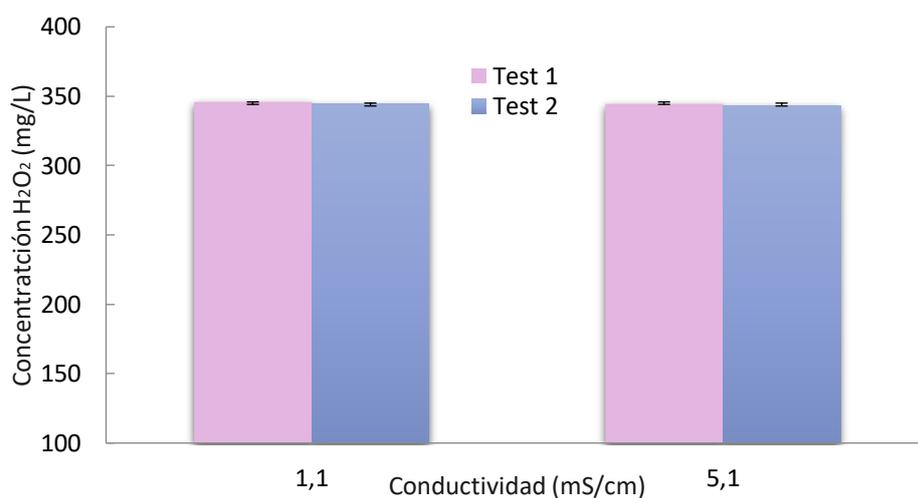
La producción de peróxido de hidrógeno se midió variando diferentes caudales para seleccionar el punto que más favorece una producción estable y continua. La gráfica 1 demuestra que a mayor flujo la producción de peróxido era más estable, pero se veía disminuida la cantidad de agente desinfectante obtenida, esto se debe a que al existir un menor flujo se aumenta el tiempo de residencia en la celda acumulándose el H₂O₂, en cambio, un mayor flujo disminuye el tiempo de retención hidráulica alcanzado la estabilidad en un menor tiempo.

Debido a la geometría del reactor y a las bajas revoluciones (RPM) de la bomba, el caudal de 1.2 L/h deja de ser una opción viable porque posee la mayor desviación ya que no existía una tasa de flujo de efluente constante y se dio paso a la retención impredecible de H₂O₂ en el interior de la celda. El caudal de 4.8 L/h fue el más estable con un promedio de 39±1.89 mg/L de H₂O₂ producido. Con esta generación, en base a la revisión bibliográfica de remoción de microorganismos, tabla 3, teóricamente se puede lograr una desinfección eficiente al adicionar un catalizador de Fe²⁺ (Chen et al., 2019).



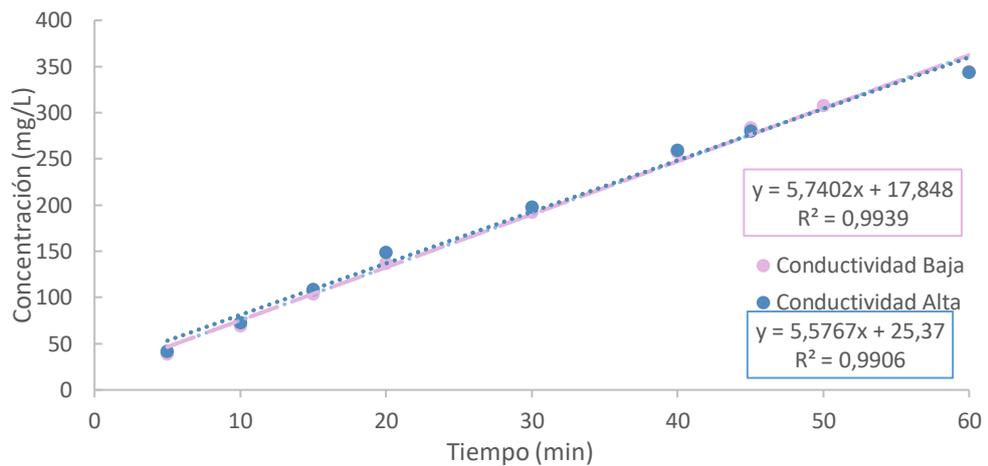
Gráfica 1. Variación de la producción de H₂O₂ a distintos caudales. Condiciones del sistema: Operación=Continua, I= 0.5 [A], flujo de aire= 1.3 [L/min] y Conductividad= 1.1 [mS/cm].

Por otro lado, también se analizó la producción a manera Batch con diferentes conductividades de 1.1 y 5.1 mS/cm, gráfica 2, denotando que no existe mayor efecto de esta variable sobre la producción de H₂O₂. Tanto en conductividad alta y baja se llega a una concentración de 344±0.76 mg/L, aproximadamente.



Gráfica 2. Variación de la producción de H₂O₂ a distintas conductividades. Condiciones: Operación= Batch, I= 0.5 [A], flujo de aire= 1.3 [L/min] y Recirculación= 12 [L/h].

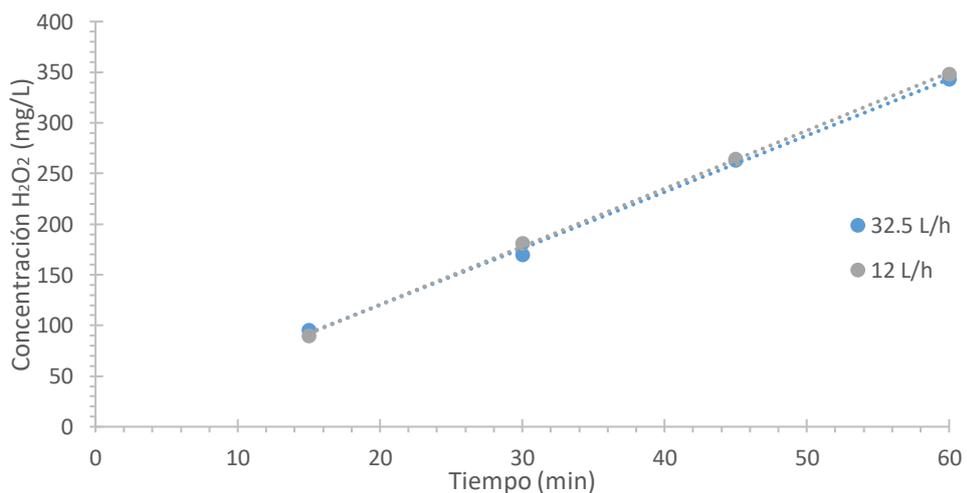
La gráfica 3 muestra la concentración de peróxido de hidrogeno acumulada en operación Batch tanto a conductividad baja como alta. Lo que refuerza lo anterior demostrando que el efecto de la conductividad no tiene relevancia en todo el proceso manteniéndose constante a lo largo del tiempo.



Gráfica 3. Variación de la concentración a través del tiempo con las diferentes conductividades.

Condiciones: Operación=Batch, $I = 0.5$ [A], flujo de aire= 1.3 [L/min] y Recirculación= 12 [L/h].

Luego, se optó por descartar la influencia del caudal de recirculación en operación modo Batch y, se pudo evidenciar en la gráfica 4 que no existe gran diferencia entre los puntos de operación. En ambas tasas de recirculación se obtiene una cantidad muy similar de H_2O_2 , en donde a un tiempo de 60 min se obtuvo una concentración de 343 ± 0.69 mg/L de H_2O_2 a un caudal de recirculación de 32.5 L/h y similarmente se obtuvo una concentración de 344 ± 0.76 mg/L de H_2O_2 con un caudal de 12 L/h.



Gráfica 4. Variación de la concentración a través del tiempo a diferente velocidad de recirculación.

Condiciones: Operación= Batch, $I = 0.5$ [A], flujo de aire= 1.3 [L/min] y Conductividad= 1.1 [mS/cm].

3.2 Configuración óptima

En concordancia con los resultados preliminares, se llevó a cabo la selección de parámetros operacionales para el tipo de desinfección requerido. En la tabla 5 se encuentran los valores que permiten dar inicio el proceso de desinfección, tanto en operación continua como en Batch.

Tabla 5. Parámetros de operación seleccionados

Parámetro	Operación	
	Batch	Continuo
Corriente [A]	0.5	0.5
Fe ⁺² [mM]	0.18	0.18
Tiempo [min]	60	60
Flujo de aire [L/min]	1.3	1.3
H ₂ O ₂ [mg/L]	344	39

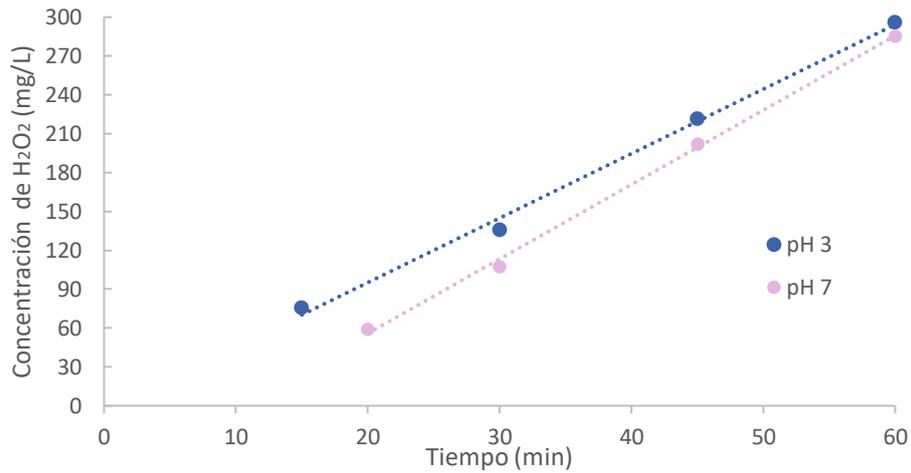
3.3 Corridas analíticas

3.3.1 Agua sintética con micro contaminante

En el tratamiento de agua sintética contaminada con ácido benzoico se procedió a dos pH diferentes. En la gráfica 5 se puede observar que a pH 3 se presenta una mayor producción de H₂O₂ en los primeros minutos, debido a que según la literatura este pH es muy cercano al óptimo para promover la reacción Fenton y reducir la formación de lodos ferrosos.

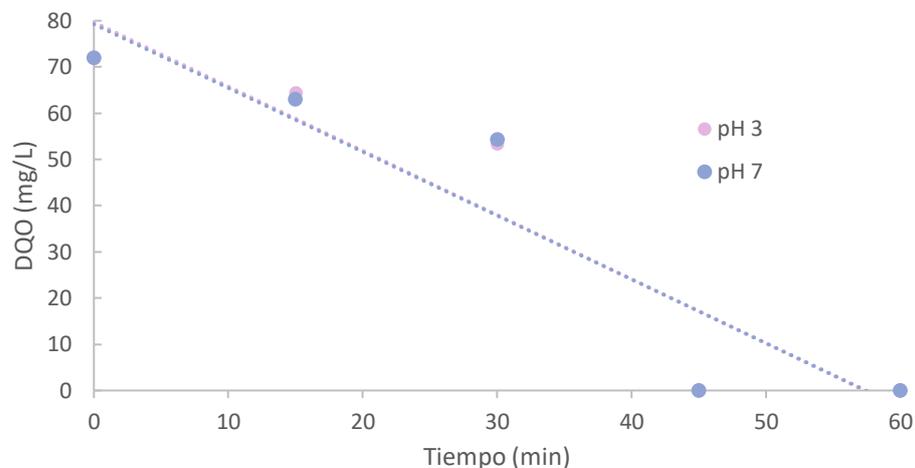
A pH 7, las reacciones que se favorecen son las que precipitan el hidróxido de hierro, disminuyendo la producción de peróxido de hidrógeno y promoviendo la generación agua. Este efecto también se pudo evidenciar en la coloración final del agua, café rojizo. En pH 3 este efecto de coloración tuvo una menor intensidad. Ver apéndice 1.

Las técnicas de prevención de este fenómeno incluyen la modificación del cátodo. Existen cátodos que cuentan con el catalizador impregnado (Fe^{2+}) en la estructura de carbono, presentando ventajas como mayor actividad catalítica, eliminación del lodo, y selectividad en la formación de peróxido de hidrógeno.



Gráfica 5. Variación de la concentración a través del tiempo con pH 3 y 7. Condiciones: Operación=Batch, $I = 0.5$ [A], flujo de aire= 1.3 [L/min], Recirculación= 12[L/h], $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0.18$ [mM] y $C_{\text{Ac. Benzoico}} = 0.3$ [mM].

Un método para determinar la degradación del ácido benzoico fue el análisis de DQO a través del tiempo. Los resultados se muestran en la gráfica 6, denotando en ambos pH un descenso en este parámetro, tanto que al llegar a los 45 minutos el método COD LR de 3 a 150 mg/L deja de ser funcional para esta muestra, arrojando una alerta de “fuera de rango” que da indicios que la concentración de DQO en este momento es menor al límite detectable (< 3 mg/L) interpretando la eliminación en gran medida del contaminante.



Gráfica 6. Variación del DQO con respecto al tiempo.
 Condiciones: Operación= Batch, $I = 0.5$ [A], flujo de aire= 1.3 [L/min],
 Recirculación= 12 [L/h], $C_{Fe^{+2}} = 0.18$ [mM] y $C_{AcBenzoico} = 0.3$ [mM]

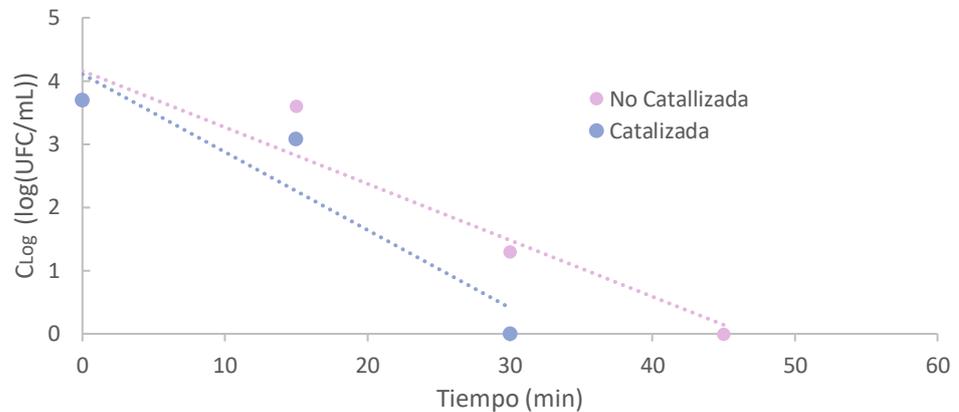
Es importante acotar que en el proceso de degradación del micro contaminante en estudio existe la posible formación de sus subproductos derivados, como ácido oxálico, ácido salicílico, ácido 3-hidroxibenzoico y ácido 4-hidroxibenzoico (Pariente et al., 2008). Por esta razón, si se requiere conocer con exactitud la concentración final de ácido benzoico y sus intermediarios se sigue la metodología HPLC. Sin embargo, no fue posible de implementar debido a la falta de equipos a disposición que presenten la sensibilidad adecuada para la concentración de trabajo en este estudio.

3.3.2 Agua sintética con microorganismos

En la corrida analítica se desarrollaron dos escenarios distintos; con catalizador y sin él. Se mantuvo pH constante en medio neutro para simular el comportamiento del efluente de un humedal artificial, que, al ser un agua real, tiene esta capacidad amortiguadora.

En la gráfica 7 se evidencia un comportamiento descendente en ambos escenarios, siendo el experimento con hierro el que alcanza

primero la desinfección completa a los 30 minutos. El experimento no catalizado logra la desinfección a los 45 minutos de operación.



Gráfica 7. Concentración microbiana en Log a través del tiempo en ausencia y presencia de Fe^{2+} .

Condiciones: Operación=Batch, $I= 0.5$ [A], flujo de aire= 1.3 [L/min], Recirculación= 12 [L/h], $C_{Fe^{2+}} = 0.18$ [mM] y $C_{E.Coli} = 5 \times 10^3$ [UFC/mL].

Para la obtención de la gráfica anterior se dio seguimiento al proceso de desinfección mediante el cultivo de las muestras tratadas. La figura 3 es evidencia de la baja remoción de *E. Coli* en ausencia del catalizador a los 15 minutos. Dado que la concentración inicial de microorganismos fue de 5×10^3 UFC/mL y en la placa de 15 minutos después de iniciar el tratamiento sin catalizador se obtuvo 4×10^3 UFC/mL a pH 8.1.



Figura 3. Conteo microbiano de corrida analítica sin catalizador a los 15 minutos a diferentes diluciones.

En contraste, a los 15 minutos de operación en el sistema catalizado, se logró observar una remoción un poco superior, evidenciada con una concentración final de 1.2×10^3 UFC/mL de *E. Coli* a pH 8.6.



Figura 4. *Conteo microbiano de corrida analítica con catalizador a los 15 minutos a diferentes diluciones.*

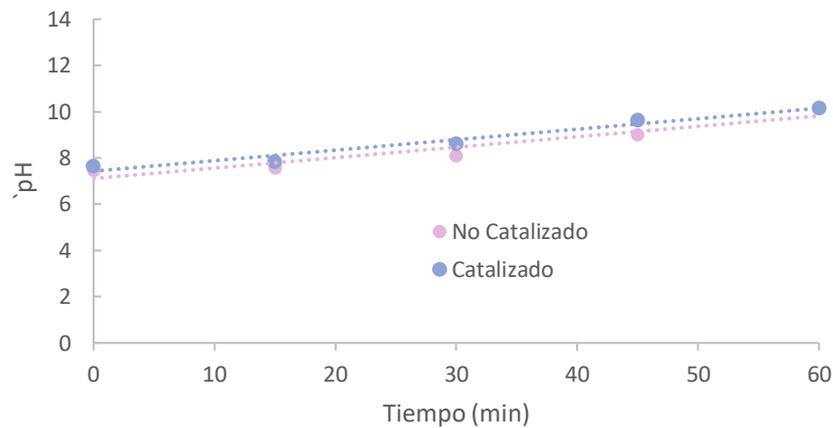
La figura 4, muestra las placas de MacConkey Agar a los 30, 45 y 60 minutos y no se evidencian microorganismos visibles. Es decir, a partir del minuto 30, el agua se encuentra desinfectada en presencia de hierro.



Figura 5. *Conteo microbiano de corrida analítica con catalizador a través del tiempo, 30, 45 y 60 minutos.*

Este último dato es indicio de que el control del pH fue satisfactorio, dado que, mientras existían microorganismos este valor se mantuvo dentro del rango de supervivencia de la *E. Coli* que va de 3.8 a 9.5 (Acosta et al., 2020), incluso, en el sistema catalizado, el pH superó el límite sólo en la última lectura, a los 60 minutos de operación, dando a entender que la remoción fue provocada por los agentes desinfectantes. Es importante acotar que la elevación del pH una vez desinfectado el sistema se debe a la producción de radicales hidroxilos

que, al no tener microorganismos para la reacción, provocaron un aumento en este parámetro, llegando finalmente a pH 10.15, tal como se observa en la gráfica 8.



Gráfica 8. Variación del pH con respecto al tiempo.

3.4 Eficiencias

3.4.1 Eficiencia Coulómbica

A partir de los datos de operación y producción de peróxido, fue posible obtener la eficiencia Coulómbica; tomando en cuenta que el tiempo con el que se remueven todos los microorganismos fue 30 minutos, operando con 0.5 A con 1 L de muestra donde se producen 240.64 mg/L de H₂O₂, se obtuvo a través de la ecuación 2.1 una eficiencia de 75.8 % un valor relativamente alto comparado con otras investigaciones (Zhang et al., 2020). Esto es indicador de que se aprovechó en mayor magnitud el paso de electrones hacia la cámara del cátodo.

$$EC = \frac{1.96485.3 \left[\frac{C}{mol} \right] \cdot 0.007 \left[\frac{mol}{L} \right] \cdot 1 [L]}{0.5 [A] \cdot (1800 - 0) [s]} \cdot 100\%$$

$$EC = 75.84\%$$

3.4.2 Eficiencia de remoción microbiana

Partiendo de los resultados obtenidos en la sección de microorganismos, se puede obtener una eficiencia de remoción microbiana, tanto para la corrida analítica con catalizador y sin catalizador. La tabla 6 muestra los valores obtenidos, en ambos casos se muestra una eficiencia de remoción del 99.99%; la diferencia de los dos escenarios radica en el tiempo que lo toma a cada uno de los sistemas lograr la desinfección completa.

Cuando el sistema se operó sin Fe^{2+} el sistema demoró 45 minutos en remover los microorganismos, en cambio, al agregar el catalizador el tiempo se redujo a 30 minutos.

Tabla 6. Eficiencia de remoción microbiana en distintos tiempos.

ER (sin catalizador) [%]	Reducción en LOG (sin catalizador)	ER (con catalizador) [%]	Reducción en LOG (Con catalizador)	Tiempo (min)
2.62	0.10	16.76	0.44	15
64.83	2.40	99.99	3.70	30
99.99	3.70	-	-	45

3.5 Legislación Ambiental

Una vez obtenidos los parámetros del agua tratada se pudo realizar una comparación con las leyes vigentes mostrada en la tabla 7.

Tabla 7. Verificación del cumplimiento ambiental

Parámetro	Unidades	Límite Permisible	Resultados del agua tratada	Cumplimiento
Coliformes Totales	UFC/100mL	50	0	Cumple
DBO	mg/L	2	< 3	Posible
pH	-	6-9	7-9	Cumple

Con esto, queda en evidencia que el diseño propuesto logra cumplir con los principales requisitos para reutilización. Existen más variables que deben ser puestas como centro de estudio al momento de implementar en ámbitos

reales esta propuesta. En este caso, por limitaciones con los recursos para análisis y muestras reales, se optó por tener en cuenta solo 3 parámetros para demostrar la posibilidad de implementar estos sistemas de generación de químicos desinfectantes y la mejora de la calidad del efluente para el reúso seguro del agua tratada.

En el caso del DQO, se menciona un posible cumplimiento ya que el límite mínimo de detención del método usado era 3 mg/L, y los resultados finales para esta variable en el equipo se mostraba fuera de rango, es decir, es menor a 3 mg/L. Esto asumiendo que los compuestos orgánicos presentes no superen un DQO inicial de 72 mg/L y que la degradación del ácido benzoico sea incluso más recalcitrante que las que podemos encontrar en un humedal artificial.

3.6 Análisis de Costos

3.6.1 Escala laboratorio

Los materiales y equipos requeridos se consiguen en el mercado a los precios mostrados en la tabla 8.

Tabla 8. Costos de los implementos para el sistema de desinfección

Clasificación	Componentes	Cantidad	Precio [\$]
Materiales	Electrodo de difusión de gas con una capa PTFE negro de carbón y grafito.	0.25 m	100.00
	Electrodo ADE Ru-MMO	0.01 m ²	500.00
	Membrana de intercambio catiónico (MIC)	0.01 m ²	5.80
	Paredes de reactor	-	70.00
	Suplementos	-	30.00
Equipos	Bomba peristáltica Masterflex 77202-60	1	3785.00
	Fuente de Alimentación EXTECH 382260	1	418.00
	Bomba de aire	1	15.00
Total			4923.80

En total se estima una inversión material de \$4923.8 a nivel laboratorio. A este valor se le debe añadir el consumo eléctrico de los equipos que lo requieren, en este caso la celda electroquímica, la bomba de agua y la bomba de aire. Con los tres equipos en funcionamiento se llega a un total de \$0.0068 necesario para la operación del sistema durante media hora, un valor bastante asequible.

Tabla 9. Costo de la energía eléctrica consumida

Equipo	Consumo Electrico [kWh]	Costo [\$]
Bomba peristáltica Masterflex 77202-60	0.06325	0.005819
Celda Electroquímica	0.009325	0.000860
Bomba de aire	0.0009	0.000083
Total		0.006762

3.6.2 Escala piloto

En caso de llevar este proceso a un nivel más grande, los materiales necesarios aumentarían de escala también variando costos. Una estimación de la inversión necesaria se presenta en la tabla 10.

Tabla 10. Precios estimados para una planta piloto

Clasificación	Componentes	Cantidad	Precio [\$]
Materiales	Electrodo de difusión de gas con una capa PTFE negro de carbón y grafito.	4 m	16000.00
	Electrodo ADE Ru-MMO	1 m ²	5000.00
	Membrana de intercambio catiónico (MIC)	1 m ²	58.00
	Reactor	1	2000.00
	Suplementos	-	115.00
Equipos	Bomba de agua YINJIA 2DK20	1	64.00
	Fuente de Alimentación EXTECH 382260	1	418.00
	Bomba de aire Golden Bridge JQT2200C	1	150.00
	Total		

En esta, se presentan equipos que, según sus especificaciones, se adaptarían muy bien al sistema de tratamiento de aguas a escala piloto.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

- Se logró obtener parámetros de operación, especificaciones de equipos y materiales que componen un sistema Electro-Fenton destinado al tratamiento de efluentes de humedales artificiales. Con este diseño se logra cumplir con el propósito del presente proyecto, tal que, en base a los parámetros analizados, se concluye que la electroquímica avanzada presenta grandes beneficios como complemento de humedales artificiales al ser tecnologías económicas, eficientes y eco-amigables.
- Se logró identificar las mejores condiciones de operación para el sistema electroquímico propuesto, siendo este un reactor a modo Batch con una tasa de recirculación de 12 L/h que opera a 0.5 A con una adición de Fe^{+2} a una concentración de 0.18 mM y con un flujo de aire de 72 L/h; llegando a producir un total de 344 mg/L de peróxido de hidrógeno, valor que es suficiente para lograr la desinfección total de las muestras analizadas.
- Se obtuvieron las eficiencias del sistema; la eficiencia Coulómbica de 75% denotó un buen aprovechamiento de la energía eléctrica consumida y la eficiencia de remoción de microorganismos fue muy satisfactoria al lograr un 100% de remoción de microorganismos en menos de una hora de operación. La remoción de micro contaminantes también se estima casi completa a los 30 minutos de operación, no obstante se necesitan otros métodos analíticos para la determinación de la concentración final exacta de ácido benzoico.
- Las normativas vigentes establecen límites que el presente proyecto cumple, con esto se puede decir que, tomando en cuenta pH, DQO y concentración de coliformes fecales, el efluente del sistema propuesto pudiese ser reusado de manera segura en actividades donde intervenga el contacto humano mientras no esté destinado al consumo. El análisis

de costos, por su lado, arrojó un valor de \$ 4 923 a escala laboratorio y \$ 23 691 a escala piloto teniendo en mente una producción de 1000 L/h de agua destinada a usos no potables, siendo un valor claramente competitivo con otras investigaciones.

4.2 Recomendaciones

- Cuando se trata de reúso de aguas residuales se necesita ser rigurosos con los parámetros fisicoquímicos de las mismas, por ello, antes de la aseveración completa de la posibilidad de reúso del efluente del sistema propuesto, es imprescindible que se analicen todos los demás parámetros que se mencionan en la legislación ambiental vigente.
- Para mejores experimentaciones futuras a nivel laboratorio, es importante que la geometría del reactor no sea tan alargada si se va a operar de manera vertical; esto dificulta la fluidez del agua y provoca acumulación de peróxido dentro de la celda.
- En caso de requerir el crecimiento del sistema a escala laboratorio, es importante pensar en la posibilidad de otras fuentes de energía, como energías renovables, para que este consumo eléctrico no llegue a ser un impedimento para el desarrollo y proyección del proyecto.
- Para prevenir la formación de lodos se puede cambiar el cátodo con otras opciones ya existentes, como los cátodos modificados con hierro impregnado en su superficie, se necesita realizar un nuevo análisis de costos si este cambio llegase a ser implementado.
- En la medición del micro contaminante, ácido benzoico, y sus subproductos se sugiere contar con la metodología HPLC y un equipo que tenga sensibilidad necesaria para detectar trazas y así corroborar la oxidación del compuesto orgánico a concentraciones bajas. Esto, ya que el DQO no es una medición directa para conocer la degradación de un solo contaminante en específico, cuando se trabaje con muestras reales.

BIBLIOGRAFÍA

- Acosta, J., González, L. & Cuellar, L. (2020). Determinación de microorganismos presentes en el cauce del Río Jordan, sector Tuta vía Tunja-Paipa. *Ciencia y teoría alimentaria*, 18, 5-21. <https://doi.org/10.24054/16927125.v1.n1.2020.4144>
- Alvarado-Flores, J., & Ávalos-Rodríguez, L. (2013). Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). *Revista mexicana de física*, 59(1), 66-87. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2013000100001&lng=es&tlng=es.
- Arends, J. B. A., van Denhouwe, S., Verstraete, W., Boon, N., & Rabaey, K. (2014). Enhanced disinfection of wastewater by combining wetland treatment with bioelectrochemical H₂O₂ production. *Bioresource Technology*, 155, 352–358. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.058>
- Casado, J. (2019). Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review. En *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 7, Issue 1). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102823>
- Cevallos, M., & Macías, J. (2019). *Remoción de coliformes fecales usando un humedal artificial de lecho sub-superficial con lecho de Zeolita*. Guayaquil.
- Chen, L., Pinto, A., & Alshwabkeh, A. N. (2019). Activated carbon as a cathode for water disinfection through the electro-fenton process. *Catalysts*, 9(7). <https://doi.org/10.3390/catal9070601>
- de Siqueira Oliveira, L., Eça, K. S., de Aquino, A. C., & Vasconcelos, L. B. (2018). Hydrogen Peroxide (H₂O₂) for Postharvest Fruit and Vegetable Disinfection. En *Postharvest Disinfection of Fruits and Vegetables* (pp. 91–99). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812698-1.00004-2>
- Feng, Y., Yang, L., Liu, J., & Logan, B. E. (2016). Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation. En *Environmental Science:*

- Water Research and Technology (Vol. 2, Issue 5, pp. 800–831). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5ew00289c>
- Gallardo, I. (2021). Caracterización electroquímica previa a la electrosíntesis. En A. Fernández, J. García, M. Rodrigo, & I. Sirés, *Aplicaciones medioambientales y energéticas de la tecnología electroquímica* (pág. 1). Barcelona: Reverté.
- García-Espinoza, J. D., Robles, I., Durán-Moreno, A., & Godínez, L. A. (2022). Study of the performance of a cylindrical flow-through electro-Fenton reactor using different arrangements of carbon felt electrodes: effect of key operating parameters. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(28), 42305–42318. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18118-6>
- Hernandez, C. A., & Osma, J. F. (2020). Microbial electrochemical systems: Deriving future trends from historical perspectives and characterization strategies. En *Frontiers in Environmental Science* (Vol. 8). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00044>
- Huang, W. C., Liu, M., Zhang, F. G., Li, D., Du, Y., Chen, Y., & Wu, Q. Y. (2022). Removal of disinfection byproducts and toxicity of chlorinated water by post-treatments of ultraviolet/hydrogen peroxide and ultraviolet /peroxymonosulfate. *Journal of Cleaner Production*, 352. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131563>
- Jiang, Y., Ran, J., Mao, K., Yang, X., Zhong, L., Yang, C., Feng, X., & Zhang, H. (2022). Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments. En *Ecotoxicology and Environmental Safety* (Vol. 236). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113464>
- Kadlec, R. H., & Wallace, S. D. (2009). *Treatment wetlands*. CRC Press.
- Kaur, P., Sangal, V. K., & Kushwaha, J. P. (2019). Parametric study of electro-Fenton treatment for real textile wastewater, disposal study and its cost analysis. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(2), 801–810. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1696-9>
- Kourdali, S., Badis, A., Boucherit, A., Boudjema, K., & Saiba, A. (2018). Electrochemical disinfection of bacterial contamination: Effectiveness and modeling study of *E. coli* inactivation by electro-Fenton, electro-peroxi-

- coagulation and electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*, 226, 106–119. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.038>
- Li, D., Yu, J., Jia, J., He, H., Shi, W., Zheng, T., & Ma, J. (2022). Coupling electrode aeration and hydroxylamine for the enhanced Electro-Fenton degradation of organic contaminant: Improving H₂O₂ generation, Fe³⁺/Fe²⁺ cycle and N₂ selectivity. *Water Research*, 214. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118167>
- Li, D., Zheng, T., Yu, J., He, H., Shi, W., & Ma, J. (2022). Enhancement of the electro-Fenton degradation of organic contaminant by accelerating Fe³⁺/Fe²⁺ cycle using hydroxylamine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 105, 405–413. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.09.041>
- Liu, R., Zhao, Y., Doherty, L., Hu, Y., & Hao, X. (2015). A review of incorporation of constructed wetland with other treatment processes. En *Chemical Engineering Journal* (Vol. 279, pp. 220–230). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.023>
- Martínez-Pachón, D., Echeverry-Gallego, R. A., Serna-Galvis, E. A., Villarreal, J. M., Botero-Coy, A. M., Hernández, F., Torres-Palma, R. A., & Moncayo-Lasso, A. (2021). Treatment of wastewater effluents from Bogotá – Colombia by the photo-electro-Fenton process: Elimination of bacteria and pharmaceutical. *Science of the Total Environment*, 772. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144890>
- Muddemann, T., Haupt, D., Sievers, M., & Kunz, U. (2019). Electrochemical Reactors for Wastewater Treatment. En *ChemBioEng Reviews* (Vol. 6, Issue 5, pp. 142–156). Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/cben.201900021>
- OMS. (21 de marzo de 2022). *Agua para consumo humano*. Obtenido de Organización mundial para la salud: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>
- ONU. (2020). *Objetivos de desarrollo sostenible*. Obtenido de Naciones Unidas: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/>
- Pariente, M. I., Martínez, F., Melero, J. A., Botas, J. Á., Velegraki, T., Xekoukoulotakis, N. P., & Mantzavinos, D. (2008). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment. *Applied*

- Catalysis B: Environmental, 85(1–2), 24–32.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.019>
- Ran, J., Wu, L., He, Y., Yang, Z., Wang, Y., Jiang, C., Ge, L., Bakangura, E., & Xu, T. (2017). Ion exchange membranes: New developments and applications. En *Journal of Membrane Science* (Vol. 522, pp. 267–291). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.033>
- Sandhwar, V. K., & Prasad, B. (2017). Terephthalic acid removal from aqueous solution by electrocoagulation and electro-Fenton methods: Process optimization through response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 269–280.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.02.014>
- Sennaoui, A., Alahiane, S., Sakr, F., Tamimi, M., Ait Addi, E. H., Hamdani, M., & Assabbane, A. (2019). Comparative degradation of benzoic acid and its hydroxylated derivatives by electro-Fenton technology using BDD/carbon-felt cells. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103033>
- Sharma, R., & Malaviya, P. (2022). Constructed wetlands for textile wastewater remediation: A review on concept, pollutant removal mechanisms, and integrated technologies for efficiency enhancement. En *Chemosphere* (Vol. 290). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133358>
- Stefanakis, A. I., & Nimr, B. (2018). *Introduction to Constructed Wetland Technology*.
- UNESCO. (2020). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2020: Agua y cambio climático*. París.
- UNICEF. (18 de junio de 2019). *1 de cada 3 personas en el mundo no tiene acceso a agua potable*. Obtenido de UNICEF, para cada infancia: <https://www.unicef.org/es/comunicados-prensa/1-de-cada-3-personas-en-el-mundo-no-tiene-acceso-a-agua-potable>
- Vymazal, J., Zhao, Y., & Mander, Ü. (2021). Recent research challenges in constructed wetlands for wastewater treatment: A review. *Ecological Engineering*, 169. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2021.106318>

- Winfield, J., Gajda, I., Greenman, J., & Ieropoulos, I. (2016). A review into the use of ceramics in microbial fuel cells. *En Bioresource Technology* (Vol. 215, pp. 296–303). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.135>
- Zhang, Q., Zhou, M., Ren, G., Li, Y., Li, Y., & Du, X. (2020). Highly efficient electrosynthesis of hydrogen peroxide on a superhydrophobic three-phase interface by natural air diffusion. *Nature Communications*, 11(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15597-y>
- Zhou, S., Huang, S., Li, X., Angelidaki, I., & Zhang, Y. (2018). Microbial electrolytic disinfection process for highly efficient *Escherichia coli* inactivation. *Chemical Engineering Journal*, 342, 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.090>

APÉNDICES



Apéndice 1. *Coloración rojiza por la formación de lodos Férricos en la corrida analítica con ácido benzoico.*