UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

"REMOCIÓN DE FOSFATOS Y AMONIO EN AGUA RESIDUAL POR PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA".

TESIS

Que para obtener el título de

QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA

ADRIANA VIANNEY ZUÑIGA ZUÑIGA

Tijuana B. C. México, Abril de 2017

Universidad Autónoma de Baja California

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

"2017 Año del 60 Aniversario de la Universidad Autónoma de Baja California"

FOLIO No. 008

Tijuana, B. C., a 22 de febrero de 2017.

C. Adriana Vianney Zúñiga Zúñiga
Pasante de Químico Industrial
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la Opción Tesis

Es propuesto, por el Dr. Javier Emmanuel Castillo Quiñones y la Dra. Nina Bogdanchikova, quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente, referido al tema "Remoción de Fosfatos y Amonio en Agua Residual por Precipitación de Estruvita", el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

I.- INTRODUCCIÓN
II.- ANTECEDENTES
III.- PARTE EXPERIMENTAL
IV.- RESULTADOS
V.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS
VI.- CONCLUSIONES

Dr. Javier Emmanuel Castillo Quiñones
Co-Director de Tesis

Dra. Nina Bogdanchikova
Co-Directora de Tesis

Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

Dr. José Luis González Vázquez
Subdirector

Dedicatorias

Mi tesis es dedicada principalmente a mis padres Humberto Zuñiga y Rosa María Zuñiga Ruiz los cuales me han enseñado a luchar y trabajar por lo que quiero, gracias por siempre estar ahí cuando más los necesito, los amo son lo mejor que tengo en mi vida.

A mis hermanos Marcos, Melissa y Orlando por ser mi motivación y ejemplo para ellos.

Al Dr. José Guillermo Rodríguez Ventura por ser la persona que me motivo a ser más de lo normal en mi vida, que confió en mí y que siempre me apoyo cuando lo necesite en cualquier momento, que además de ser un gran maestro también fue la persona que me inspiro a realizar este trabajo y a amar la investigación, que me enseño que "el brillo no se lleva en los zapatos se lleva en la cabeza y la presencia no se lleva en la corbata se lleva en el corazón", y aunque no está físicamente a mi lado, sé que él desde el cielo me mira y me protege.

Agradecimientos

A Dios por permitirme concluir una de las metas en mi vida.

A mi director de tesis Dr. Javier Emmanuel Castillo Quiñones por siempre brindarme de su tiempo y estar pendiente de lo que necesitaba, gracias por transmitirme de su conocimiento y siempre estar con la mejor actitud, además de los bonitos momentos durante el transcurso de la investigación.

A mi amiga, colega y compañera Zayra Ruezga por ser parte de este proyecto desde sus inicios, gracias por esos momentos especiales y por siempre estar ahí a cualquier hora y día.

Al Dr. Salvador Valera Lamas por siempre estar ahí cuando necesitaba de su ayuda en este trabajo y en toda la carrera.

A la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la UABC campus Tijuana por permitirme estudiar y realizar investigaciones en sus instalaciones.

A la CESPT por brindarnos la oportunidad de realizar los estudios necesarios para realizar el proyecto en la PTAR "La Morita".

A la Dra. Nina Bogdanchikova, codirectora de la tesis por su disposición y apoyo con lo necesario para la realización de este estudio en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la UNAM (CNyN-UNAM) en Ensenada.

A Leonardo, Griselda y Jorge por ayudar con los análisis fisicoquímicos del agua residual y por siempre estar en la mejor disposición de trabajar.

A Patricia Carpio (Paty) por siempre apoyarme, alimentarme y cuidarme durante la etapa final de mi carrera.

A Adrián Carpio por siempre motivarme, apoyarme y ayudarme a seguir con mi proyecto en cualquier momento.

Índice

Dedicatorias ..... **I**
Agradecimientos ..... **II**
Abreviaturas ..... **VI**
Índice de Figuras ..... **VII**
Índice de tablas ..... **VIII**
Resumen **1**
Capítulo 1.Introducción **2**
Capítulo 2. Antecedentes **6**
2.1 Agua en el mundo 7
2.2 Agua y sus usos 9
2.3 Características del agua residual 9
2.3.1 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5) 10
2.3.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO) 11
2.3.3 Sólidos Suspendidos Totales (SST) 11
2.3.4 Nitrógeno 11
2.3.5 Fósforo 12
2.3.6 Dureza total 13
2.4 Tipos de tratamiento de aguas residuales 14
2.4.1 Pretratamiento 14
2.4.2 Tratamiento primario 14
2.4.3 Tratamiento secundario 15
2.4.4 Tratamiento terciario 16
2.4.4.1 Cloración 16
2.4.4.2 Luz Ultravioleta (UV) 17
2.4.4.3 Ozonización 17
2.4.4.4 Intercambio iónico 17
2.4.4.5 Oxidación avanzada 17
2.4.4.6 Precipitación química 18
2.4.4.3.1 Estruvita 19
Capítulo 3. Parte Experimental **7**

3.1. Sitio de estudio 22
3.2 Ubicación de la PTAR La Morita 23
3.2.1 Descripción de la PTAR “La Morita” 25
3.3 Métodos de muestreo y análisis 26
3.3.1 Cronograma de muestreos. 26
3.3.2 Muestreo 27
3.3.3 Análisis de las muestras 28
3.4 Precipitación de fosfato de amonio y magnesio (estruvita) 33
3.4.1 Síntesis de Estruvita Sintética 33
3.4.2 Formación de Estruvita con $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 34
3.4.3 Formación de estruvita con salmuera amarga de $MgCl_2$ 34
3.4.4 Síntesis de estruvita con AR 35
3.4.5 Formación de estruvita con salmuera amarga de $MgCl_2$ 35
3.5 Caracterización del precipitado 36
3.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido 36
3.5.2 Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X 37
3.5.3 Espectroscopía de Infrarrojo 37
Capítulo 4. Resultados 22
4.1 Calidad del agua de la PTAR “La Morita” 40
4.2 Variación estacional de las concentraciones de amonio y fosfatos 41
4.3 Variación estacional de la Conductividad, SDT y Dureza total del AR. 42
4.4 Remoción de amonio y fosfatos del AR 44
4.5 Conductividad, SDT y Dureza en el AR después de la remoción de $N\text{-}NH_3$ y PO_4^{-3} 47
4.6 Caracterización del producto 50
4.6.1 Espectroscopía de energía de dispersión (EDS) de estruvita sintética 51
4.6.2 Espectroscopía de energía de dispersión (EDS) de la formación de estruvita con AR. 52
4.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de estruvita sintética 53
4.6.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de estruvita con AR. 54
4.6.5 Espectroscopía de Infrarrojo del precipitado de estruvita sintética 55
4.6.6 Espectroscopía de Infrarrojo del precipitado de estruvita con AR 56
Capítulo 5. Discusión de Resultados 58
5.1 Calidad del agua de la PTAR ¨La Morita¨ 58
5.2 Variación estacional de las concentraciones de amonio y fosfato 58

5.3 Variación estacional de la Conductividad, SDT y Dureza total del AR 59
5.4 Remoción de amonio y fosfato en el AR 60
5.5 Conductividad, SDT y Dureza en el AR después de la remoción de $N\text{-}NH_3$ y PO_4^{-3} 61
5.6 Caracterización del producto 62
Capítulo 6. Conclusiones 58
Anexos 66
Anexo I. Tablas 66
Anexo II. Figuras 67
Referencias 69

Abreviaturas

Abreviatura	Significado
SEMARNAT	Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
PNUD	Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo
COCEF	Comisión de Cooperación Ecológica Fronteriza
L/s	Litro por Segundo
AR	Agua Residual
ART	Agua Residual Tratada
NOM	Norma Oficial Mexicana
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
CESPT	Comisión Estatal de Servicios Publicas de Tijuana
OMS	Organización Mundial de la Salud
Unicef	Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia
mg/L	Miligramo por Litro
NMX	Norma Mexicana
Mm	Milímetro
Nm	Nanómetro
µS	Microsiemens
°C	Grados Centígrados
µL	Microlitro
L	Litro
Ml	Mililitro
SEM (por sus siglas en inglés)	Microscopía Electrónica de Barrido
IR (por sus siglas en inglés)	Espectroscopía de Infrarrojo
EDS(por sus siglas en inglés)	Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X
Mm^3	Millones de metros cúbicos

Índice de Figuras

Figura 1. Viñedo ubicado en la PTAR "La Morita", Tijuana B.C.....8
Figura 2. Aspecto del agua residual 10
Figura 3. Descripción breve de los procesos aerobios y anaerobios en el tratamiento secundario.....15
Figura 4. Incrustaciones de estruvita en tuberías de una PTAR.....19
Figura 5. Morfología de los cristales resultantes de la precipitación de estruvita.....20
Figura 6. Ubicación geográfica del municipio de Tijuana, B.C.....22
Figura 7. Panorama de la PTAR "La Morita".....24
Figura 8. Ubicación de las PTAR en la zona metropolitana de Tijuana.....24
Figura 9. Esquema de la PTAR "La Morita" 25
Figura 10. Punto de muestreo en la entrada de la centrifuga de la PTAR.....27
Figura 11. Material y reactivos para realizar el método de Nessler.....31
Figura 12. Material y reactivos para realizar el método de Molibvanadato.....32
Figura 13. Montaje para la precipitación de estruvita sintética.....34
Figura 14. Ubicación del sitio de obtención de la salmuera amarga en Guerrero Negro, B.C. 35
Figura 15. Material y equipo para la precipitación de estruvita.....36
Figura 16. Equipo utilizado para la obtención de espectros de IR 38
Figura 17. Variación estacional de la concentración de $N\text{-}NH_3$ en el AR.....41
Figura 18. Variación estacional de la concentración de $PO4^{-3}$ en el AR 42
Figura 19. Variación estacional de la conductividad del AR.....43
Figura 20. Variación estacional de los SDT del AR.....43
Figura 21. Variación estacional de la dureza del AR.....44
Figura 22. Porcentaje de remoción de $N\text{-}NH_3$ de AR a pH 9.0 45
Figura 23. Porcentaje de remoción de $N\text{-}NH_3$ de AR a pH 9.6 45
Figura 24. Porcentaje de remoción de PO_4^{-3} en AR a pH 9.0.....46
Figura 25. Porcentaje de remoción de PO_4^{-3} en AR a pH 9.6.....46
Figura 26. Variación estacional de la conductividad del AR a pH 9.0.....47
Figura 27. Variación estacional de la conductividad del AR a pH 9.6.....47
Figura 28. Variación estacional de los SDT del AR a pH 9.0.....48
Figura 29. Variación estacional de los SDT del AR a pH 9.6.....48

Figura 30. Variación estacional de la dureza del AR a pH 9.0.....49
Figura 31. Variación estacional de la dureza del AR a pH 9.6 50
Figura 32. Precipitado de forma sintética (a) y con AR (b) 50
Figura 33. EDS de estruvita sintética con $MgCl_2 \bullet 6H_2O$.....51
Figura 34. EDS de estruvita con salmuera amarga $MgCl_2$.....52
Figura 35. EDS de estruvita a partir de AR a pH 9.0.....52
Figura 36. EDS de estruvita a partir de AR a pH 9.6.....53
Figura 37. Micrografías del precipitado con reactivo.....53
Figura 38. Micrografías del precipitado con salmuera amarga de $MgCl_2$.....54
Figura 39. SEM del precipitado de estruvita a (a) pH 9.0 y (b) pH 9.6.....54
Figura 40. IR del precipitado de estruvita sintética.....55
Figura 41. IR del precipitado de AR a pH 9.0.....56
Figura 42. IR del precipitado de AR a pH 9.6.....57

Índice de tablas

Tabla I. PTAR en Tijuana y Playas de Rosarito, B.C.....23
Tabla II. Cronograma de muestreos 27
Tabla III. Métodos, técnicas y parámetros cuantificables del ART.....29

Tabla IV. Resultados de las concentraciones de N-NH_3 y PO_4^{-3} del AR ……40
Tabla V. Resultados de las concentraciones de P total y N Total en el punto de muestro de la entrada de la centrífuga ……41

Resumen

El presente trabajo se relaciona con la remoción de N-NH_3 y $PO4^{-3}$ de muestras de agua provenientes de una PTAR, cuyo punto crítico, el de mayor concentración de dichos componentes, fue previamente localizado. La remoción se logra por medio de la precipitación de estruvita, donde la fuente de Mg^{+2} consiste en un residuo generado en el proceso de obtención de sal por evaporación solar, logrando con ello aprovechar los recursos regionales.

El punto crítico se localizó en la zona de alimentación de la centrifuga presentando 613 y 5000 mg/L para N-NH_3 y PO_4^{-3}, respectivamente. Los porcentajes de remoción de N-NH_3 y PO_4^{-3} a pH de 9.6 fueron más altos presentándose en un rango de 97.78 – 31.76 % y 99.64 – 86.21 %, respectivamente, comparados con los porcentajes a pH de 9.0, los cuales fueron ligeramente menores.

Otro factor que impacta de manera positiva a los porcentajes de remoción de los contaminantes en cuestión son las variaciones en las concentraciones de las especies que conforman el precipitado, presentando mayores porcentajes de remoción a medida que aumentan las concentraciones de Mg^{+2} y PO_4^{-3}.

El producto de la precipitación se identificó como estruvita ($NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$), un mineral conformado por Mg, P y N, corroborando su presencia mediante técnicas espectroscópicas como IR, SEM y EDS. La estruvita puede ser aprovechada dándole un uso como fertilizante.

El proceso de remoción de N-NH_3 y PO_4^{-3} utilizando como fuente de Mg^{+2} salmuera residual resulto ser una metodología autosustentable dado que de dos problemáticas podrían dar solución al problema de desabastecimiento de agua en la región.

Capítulo 1

Introducción

En el mundo solo se cuenta con el 2.5% de agua dulce para satisfacer las necesidades de más de 7,000 millones de personas que habitan en él; el resto de ella es salada. De este porcentaje de agua dulce, el 1% se obtiene a través de lagos, ríos y precipitaciones pluviales; 30% es extraída del subsuelo y el 70% proviene del deshielo de glaciares y capas polares. Después de utilizar esta agua en diversas actividades, en el mundo solo 70% del agua es tratada en países semidesarrollados, el 35% en países con ingresos medios y el 8% en países pobres; es por esto que más de 1,000 millones de personas utilizan fuentes de agua no apta para consumo y 3.4 millones mueren por causas relacionadas a la baja calidad del agua (SEMARNAT/CONAGUA, 2011).

En la actualidad la problemática por la escasez del agua continúa siendo un tema de gran interés para todos los países del mundo ya que conforme pasan los años es más difícil obtener agua de calidad para desarrollar distintas actividades, tales como uso doméstico, industrial, agrícola, entre otras. Es por esta razón que alrededor de 2.8 millones de personas enfrentan alguna situación de escases de agua, mientras que 500 millones se aproximan a esta situación debido a la contaminación del agua por actividades biogénicas y actividades antropogénicas (PNUD, 2006).

En México, la distribución del agua potable se da en un 77% para el riego, 14% para uso urbano público y el 9% para industrias autoabastecidas y termoeléctricas (SEMARNAT/CONAGUA, 2011). El 77% de la población de México vive en regiones áridas o semiáridas, es por esta razón que la precipitación pluvial es escasa en el norte y noroeste del país, y abundante en el sureste y en las vertientes del Golfo de México y del Pacífico. La precipitación media anual en la zona norte y noroeste de México es menor a los 500 mm, mientras que el sureste es húmedo con precipitaciones promedio que superan los 2,000 mm por año. En la mayor parte del territorio la lluvia es más intensa en verano, en ocasiones de tipo torrencial (CONAGUA, 2015).

En el caso particular de la ciudad de Tijuana, B.C., al estar ubicada en una región fronteriza con los Estados Unidos, ha experimentado en los últimos años un crecimiento

exponencial en su densidad poblacional, originando esto, además de diversos tipos de residuos (sólidos urbanos, de manejo especial y peligrosos), emisiones atmosféricas y otros deterioros medioambientales, una mayor demanda de este recurso y una mayor generación de aguas residuales. Por los factores antes mencionados la ciudad de Tijuana presentó en el periodo de 1950 a 1980 un lapso crítico de escasez de agua; la población aumentó ocho veces su tamaño (pasando de 65,364 a 514,583 habitantes) dando esto como resultado un incremento muy rápido en la infraestructura hídrica. En 1987, a tan sólo cinco años de la apertura del Acueducto Río Colorado Tijuana (ARCT), fue necesario ampliar su capacidad de 1,500 a 2,660 L/s, y para 1993 a 4,000 L/s. En 1999 existían 1,660,900 mil habitantes, aumentando nuevamente la capacidad a 5,300 L/s esperando cubrir los requerimientos hasta el año 2017. Estos datos demuestran que Tijuana ha seguido un modelo tradicional lineal enfocado en oferta–consumo. Los datos anteriores advierten que para la demanda de este recurso para el año 2017, la ciudad deberá enfrentarse a la negociación y compra de bloques adicionales de agua o analizar las alternativas económicas (Navarro-Chaparro et al., 2016).

En la actualidad existen diversos métodos para potabilizar agua, de los cuales se encuentran la desinfección química (con Cloro, Hipoclorito de Sodio o Calcio, Ozono, etc.), desinfección solar y con luz ultravioleta, desalinización del agua de mar, etc. De igual forma, se han reportado algunos métodos de tratamiento secundario y terciario para mejorar la calidad del agua residual de los cuales se ha aplicado la adsorción reactiva, precipitación e intercambio iónico para la remoción de fosfatos, amonio (Hernández, 2012) y remoción de carga nitrogenada por medio de arcillas en el efluente (De los Santos, 2012) para su reúso y de esta manera lograr abastecer la demanda de la población.

Debido a la problemática descrita anteriormente, en este trabajo se plantea como hipótesis que el método de precipitación química de estruvita utilizando como fuente de Mg^{+2} salmuera amarga de $MgCl_2$ es un proceso eficiente y económico para la remoción

de contaminantes, como iones fosfato y amonio, en el agua residual tratada (ART) para su uso directo o para su posible reinyección en manto friático.

De igual forma, se plantea como objetivo general remover los iones fosfato y amonio en el efluente y en puntos críticos dentro del proceso de tratamiento de aguas residuales (AR).

Para lograr el objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Determinar las características fisicoquímicas del punto crítico de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR).
- Utilizar el método de precipitación química de estruvita para remover iones fosfato y amonio en el ART.
- Caracterizar la estruvita precipitada en el proceso.
- Analizar la calidad del ART después de la precipitación química.

En cuanto a las metas se plantean las siguientes:

- Contar con un método que cumpla con los parámetros establecidos por la **NOM-003-SEMARNAT-1997** para descarga de aguas residuales que se reúsen en servicios al público y **NOM-014-CONAGUA-2003**, en cuanto a su contenido de contaminantes nitrogenados (NH_4^+) y fosfatos (PO_4^{3-}).
- Elaborar un reporte técnico para la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana (CESPT) con los resultados obtenidos durante el proceso.
- Reutilizar el ART.
- Divulgar los resultados en eventos académicos de carácter nacional y/o internacional.
- Generar el documento de la tesis, para obtener el título de Químico Industrial.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Agua en el mundo

Nuestro planeta está conformado principalmente por agua, pero a pesar de ser el componente más abundante no se pude utilizar directamente para su consumo. Existen diferentes tipos como el agua potable, agua salada, agua residual, agua alcalina, agua bruta, agua dulce, agua salobre, agua dura, aguas negras, aguas grises, aguas residuales, etc. (CESPT, 2015). El agua potable es el tipo de agua más importante ya que, además de ser la única para uso directo, es un recurso indispensable para la subsistencia de todos los seres vivos. Desgraciadamente el uso inadecuado de este recurso natural en la mayoría de los casos es por la falta de concientización lo que ha provocado que la preocupación por el abasto de los servicios de agua potable se mantenga y aunque se presentan avances constantes en cobertura y saneamiento para su reúso, el modelo de gestión del agua no es suficiente para reducir la inequidad en la distribución (OMS, 2010; Unicef, 2006, 2008).

En el año 2015 el 91% de la población mundial (96% de la población urbana y 84% de población rural) empleó fuentes mejoradas de agua potable. En el periodo 1990-2015, 2,600 millones de personas obtuvieron acceso a dichas fuentes. En México el 96% de la población mexicana (96% urbana y 92% rural) también utilizo fuentes mejoradas de agua potable (SEMARNAT/CONAGUA, 2015).

En el periodo 1990-2015, el 68% de la población equivalente a 2,100 millones de personas compuesta por un 82% de la población en áreas urbanas y 51% de la población en áreas rurales obtuvieron acceso a servicios de saneamiento mejorados. En México el 85% de la población (88% urbano y 74% rural) obtuvo acceso a estos servicios (SEMARNAT/CONAGUA, 2015).

Comparando los datos anteriores se puede deducir que en relación a la cobertura de agua potable, el porcentaje de oferta ha incrementado a nivel mundial y nacional. En relación a los servicios de saneamiento de AR, los resultados apenas logran satisfacer a la mitad de población mundial, mientras que en México se ha logrado cubrir parcialmente la demanda.

En la región Tijuana-Playas de Rosarito se trata el 99% del AR, de lo cual se generan 79.65 Mm^3/año (2,590 L/s) de ART, reutilizándose el 3.25%, lo que representa 0.11 Mm^3/año (85.03 L/s). El reúso de esta agua se enfoca en riego de áreas verdes y en limitados procesos productivos. El 96.75% restante del ART se descarga al Océano Pacifico y no se aprovecha (CESPT, 2014).

Dadas las cifras anteriores, se siguen buscando más aportaciones asociadas al reúso de ART, siendo la presente una alternativa innovadora. En la actualidad se estudia la calidad de esta fuente para el uso de riego agrícola, ya que esta actividad es una de las más importantes a nivel mundial, nacional y estatal.

Los países como China, India, Indonesia y Vietnam cuentan con experiencias reales del reúso de este recurso (Gijzen, 2001), y en México también se cuenta con este tipo de experiencias. Un ejemplo real de lo anteriormente mencionado se lleva a cabo en la PTAR "La morita" la cual cuenta con un pequeño viñedo experimental (Figura 1) con 800 plantas de uva Cabernet Sauvignon las cuales fueron regadas durante 3 años con el ART que ahí se produce. De igual manera, se pretende analizar la calidad del vino producido para su posible implementación en los viñedos del área del Valle de Guadalupe. Otro de los usos que se le da al ART en esta PTAR es para el riego del Vivero Invernadero Estatal el cuál produce 70 mil plantas al año (CESPT, 2014).

Figura 1. Viñedo ubicado en la PTAR "La Morita", Tijuana B.C. (CESPT, 2014).

2.2 Agua y sus usos

El agua suele clasificarse dependiendo su uso, dentro de esta clasificación se encuentra para su uso doméstico, industrial, agrícola y servicio público (Ramos et al., 2003). El agua de tipo domestico es aquella que se utiliza para cubrir las necesidades básicas de la población en el hogar, comercios (restaurantes, cafeterías, tiendas de autoservicio, etc.), instituciones (escuelas, hospitales, etc.) y centros recreativos (piscinas, parques, centros turísticos, etc.). El tipo de agua industrial es aquella que se utiliza para los procesos de manufactura (transformación de materia prima) como en la transferencia de calor (calderas, condensadores o torres de enfriamiento), en sanitarios, en la obtención de energía eléctrica, entre otros. El agua de uso agrícola como su nombre lo indica, se utiliza para el riego de cultivos. El agua de servicio al público es aquella que se utiliza como agente extintor contra incendios, riego de áreas verdes, lavado de calles, etc.

2.3 Características del agua residual

El AR es el conjunto de las descargas provenientes de usos domésticos, industriales, comerciales o de cualquier otro rubro generando agua de baja calidad (Figura 2). Según la procedencia del AR, suele clasificarse en aguas residuales municipales y en aguas residuales industriales. Otra clasificación es según los contaminantes, como aguas negras (aquellas que provenientes de inodoros), aguas grises (aquellas que provienen de las descargas de la lavadora, lavabos y regadera) y aguas negras industriales (provienen de la mezcla de las aguas negras de una industria en combinación con las AR de sus descargas) (CESPT, 2009). El AR contiene distintos tipos de contaminantes los cuales se clasifican de la siguiente manera (Thanh y Biswas, 1990):

- Físicos: sólidos suspendidos (flotantes, sedimentables y coloidales), temperatura y radioactividad.
- Químicos: pH, sustancias consumidoras de oxígeno disuelto, sustancias tóxicas, nutrientes y grasas.
- Microbiológicos: virus, bacterias, protozoarios y helmintos.

Los contaminantes más influyentes en la calidad del AR son la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendidos Totales (SST), Nitrógeno total, Fosfato total (PO_4^{-3}) y Dureza total (Expresada como $CaCO_3$).

Figura 2. Aspecto del agua residual (CESPT, 2009).

2.3.1 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5)

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) se define como la cantidad de oxígeno que requiere una población de microorganismos para oxidar la materia orgánica biodegradable de una muestra de agua, en un periodo de 5 días a una temperatura de 20 °C. El límite máximo permisible establecido por la NOM-001-SEMARNAT-1996 para la descarga al mar promedio por mes es de 150 mg/L y el límite promedio 24 horas es de 200 mg/L, mientras que para el agua de rio de uso público urbano el promedio por mes es de 75 mg/L y el límite promedio 24 horas es de 150 mg/L.

Si se requiere reutilizar el agua, la NOM-003-SEMARNAT-1997 estipula que el valor no debe exceder de 20 mg/L el uso es para contacto directo (llenado de lagos y canales artificiales recreativos con paseos en lancha, en riego de parques y jardines, entre otras) o 30 mg/L si es de uso es para contacto indirecto (riego de camellones en autopistas; camellones en avenidas, campos de golf, abastecimiento de hidrantes de sistemas contra incendio, lagos artificiales, entre otros). Cuando el agua presenta altos valores de la DBO_5, el efluente de la PTAR sale con una alta concentración de sólidos, dando un aspecto turbio al agua.

2.3.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxigeno se define como la cantidad de oxigeno necesario para degradar químicamente la materia orgánica e inorgánica. Se utiliza para conocer la cantidad de contaminantes orgánicos presentes en el AR (Sánchez et, al 2007).

2.3.3 Sólidos Suspendidos Totales (SST)

Los sólidos suspendidos totales aquellos retenidos por medio filtrante, los cuales están constituidos por sólidos sedimentables, sólidos y materia orgánica en suspensión y/o coloidal. Según la NOM-001-SEMARNAT-1996 el límite máximo permisible mensual para uso de riego agrícola es de 150 mg/L, para uso público urbano es de 75 mg/L y para protección de la vida acuática es de 40 mg/L. Para que el agua se pueda reutilizar, la NOM-003-SEMARNAT-1997 estipula que para contacto directo el límite máximo permisible promedio mensual de este parámetro es de 20 mg/L, mientras que para contacto indirecto el valor no debe exceder los 30 mg/L.

Las aguas naturales o residuales con altos contenidos de sólidos suspendidos o sales disueltas no pueden ser utilizadas en forma directa por las industrias o por las plantas potabilizadoras, ya que estos producen taponamiento y otros daños a las tuberías. De ello se deriva el interés por determinar en forma cuantitativa estos parámetros (NMX-034-SCFI-2001).

2.3.4 Nitrógeno

El nitrógeno es un componente muy importante para la humanidad, ya que es la especie con mayor abundancia en la atmosfera y es fundamental para nuestra existencia. El nitrógeno se puede encontrar en el agua de cuatro formas químicas: nitrógeno orgánico, nitrógeno amoniacal, nitritos y nitratos.

Las mayores fuentes que aportan nitrógeno al agua residual son las descargas provenientes de actividades domésticas y/o restaurantes, las de la industria alimenticia o industrias productoras de fertilizantes. Según la NOM-001-SEMARNAT-1996, el límite máximo permisibles de Nitrógeno total es 40 mg/L en uso de riego agrícola y para uso público urbano; para la protección a vida acuática es de 15 mg/L.

Los efectos más comunes que causa el amonio en el tratamiento de aguas residuales es la dificultad para la cloración del agua ya que produce colores anormales en el agua por la formación de complejos solubles, además de ser un nutriente esencial para organismos fotosintéticos. Por estas razones es muy importante controlar este parámetro en una PTAR.

Para la remoción de este contaminante se utilizan procesos químicos como coagulación química, adsorción en carbón, intercambio iónico selectivo para amoniaco y operaciones básicas como filtración, arrastre por aire, electrodiálisis y osmosis inversa. De lo anterior tenemos que el proceso químico más eficiente para la remoción de nitrógeno como nitrógeno amoniacal es el de cloración al punto de quiebre, con un intervalo de 90-100% de remoción, seguido del proceso de intercambio iónico con un intervalo de 80-97% de remoción.

2.3.5 Fósforo

El fósforo es un elemento importante a nivel celular para el transporte de energía, además es muy utilizado para el crecimiento de las plantas. El fósforo puede encontrase en forma inorgánica (en arcillas como fosfatos de calcio o hierro) y en forma orgánica encontrándose en el humus del suelo generado por hongos y bacterias (Morell y Hernández, 2000). El fósforo en AR puede encontrarse generalmente en forma de ortofosfatos, los cuales son una forma inorgánica que implica la mezcla de varias especies, entre las cuales se encuentra los iones PO_4^{-3}, HPO_4^{-2}, $H_2PO_4^{-1}$ y el H_3PO_4. Su concentración en el agua urbana normalmente es de 7 mg/L, mientras que para los polifosfatos o fosfatos condensados, los cuales se transforman por hidrólisis en ortofosfatos, su concentración típica es de 3 mg/L.

Por último, el fósforo orgánico proveniente muchas de las veces por residuos de origen animal o alimentos, su concentración típica en el agua es de 1 mg/L (Henze et al., 1995; Sedlak, 1991). Según la NOM-001-SEMARNAT-1996, el límite máximo permisibles de fósforo total en uso de riego agrícola y para el uso público urbano es de 20 mg/L, mientras que para la protección a vida acuática es de 5 mg/L.

Como se menciona anteriormente, el ortofosfato es la especie más abundante de fósforo en el AR. Cabe mencionar que esta especie es una excelente fuente de fósforo para las plantas ya que es más fácil de asimilar (Morell y Hernández, 2000). El fósforo, al igual que el nitrógeno, proviene de las descargas domésticas, actividades industriales, de productos de limpieza, entre otros. El fósforo en altas concentraciones favorece a la eutrofización del agua de los ríos, estuarios y mares, por mencionar algunos de los cuerpos receptores, causando la disminución de oxígeno en el agua y provocando el crecimiento de algas, plancton, entre otros tipos de vegetación las cuales producen la muerte de especies acuáticas nobles y dan origen a otras indeseables (Rodier, 1998). Es por esta razón que ha llamado la atención de los investigadores el buscar métodos para evitar esta problemática.

La remoción del fósforo se lleva a cabo a través procesos de lodos activos, balsas estabilización, osmosis inversa, electrodiálisis y precipitación química (Ramalho, 1996).

2.3.6 Dureza total

La dureza total es la cantidad de minerales disueltos en el agua, siendo los principales los iones Ca^{+2} y Mg^{+2}. El término dureza se aplicó en principio para representar al agua en la que era difícil (duro) de lavar y se refiere al consumo de jabón para lavado. En la mayoría de las aguas alcalinas esta necesidad de consumo de jabón está directamente relacionada con el contenido de calcio y magnesio. La clasificación de la dureza en el agua se divide en dureza moderada que va de 60 – 120 mg/L de $CaCO_3$, dura de 120 – 180 mg/L de $CaCO_3$ y muy dura con valores arriba de 180 mg/L de $CaCO_3$ (Snoeyink y Jenkins, 1990). La dureza total se expresa generalmente como mg/L de $CaCO_3$ (NMX-AA-072-SCFI-2001).

La dureza es un parámetro muy importante en las AR ya que en altas concentraciones, puede formar incrustaciones y daños en tuberías de procesos industriales y en el alcantarillado de las ciudades. La NOM-127-SSA1-1994 establece que el límite máximo permisible para el uso humano es de 500 mg/L de $CaCO_3$. En la actualidad existen diversos métodos para la remoción de dureza en el agua, entre los cuales se utiliza

intercambio iónico mediante arcillas y/o zeolitas (naturales o sintéticas), y la precipitación química (Hernández, 2012; De los Santos, 2012).

2.4 Tipos de tratamiento de aguas residuales

El AR puede aprovecharse en distintas actividades como las que ya mencionadas en párrafos anteriores. Para poder utilizase un ART en nuestro país, debe de cumplir con las normas establecidas por la CONAGUA y otras dependencias como la SEMARNAT y la SSA.

Se le conoce como ART a aquella que recibe tratamiento a través de sistemas físicos, químicos y/o biológicos con el objetivo de remover los contaminantes presentes y de esta manera generar agua de calidad. Los contaminantes del agua residual se remueven mediante el uso de plantas de tratamiento, las cuales contiene diferentes tipos de métodos y tecnologías según sea el tipo y el caudal de esta. Existen cuatro tipos básicos de tratamientos para la remoción de contaminantes en el agua residual, los cuales son el pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario (Morell y Hernández, 2000).

2.4.1 Pretratamiento

Esta etapa consiste en eliminar sólidos voluminosos y pesados como botellas, piedras, trozos de madera etc., utilizando rejillas de 2 mm, tamiz, desmenuzadores o desarenadores.

2.4.2 Tratamiento primario

En esta parte del proceso se remueve la materia orgánica suspendida (semillas, cascaras de fruta, etc.), arena y las grasas o aceites mediante sedimentadores primarios, flotadores de aire y microcribas. La finalidad de esto es la de evitar que se tapen las tuberías y/o la materia orgánica suspendida no cause problemas al final del tratamiento en cuanto a la apariencia del agua.

2.4.3 Tratamiento secundario

También conocido como tratamiento biológico, es una fase muy importante en el proceso porque en éste se lleva a cabo la degradación de la materia orgánica disuelta en el AR, por medio de microorganismos los cuales tienen como función principal transformar esta materia orgánica y en sustancias más sencillas, tales como bióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), nitrógeno amoniacal (NH_3) y nitratos (NO_3^{-1}). Las bacterias (cocos, bacilos, vibriones y espiroquetas) se encargan de la transformación de la materia orgánica, mientras que los protozoarios ayudan a mantener la población bacteriana y a darle densidad a la biomasa; los rotíferos son indicadores de un buen nivel de tratamiento del agua (Calderón et al., 2000?).

El tratamiento secundario se clasifica en dos tipos: reactores aerobios, anaerobios y facultativo. En los reactores aerobios se encuentran todos aquellos microorganismos que requieren oxígeno para la degradación de la materia orgánica. En esta fase es común encontrar sopladores, aireadores rotativos, discos biológicos rotativos y difusores de aire. En los reactores anaerobios se encuentras los microorganismos que no requieren de oxígeno para realizar la degradación de la materia orgánica (Figura 3). En los reactores facultativos la mitad de la zona superficial es aerobia y la subperficial es puede ser anóxica o anaeróbica (Crites y Tchobanoglous, 2000).

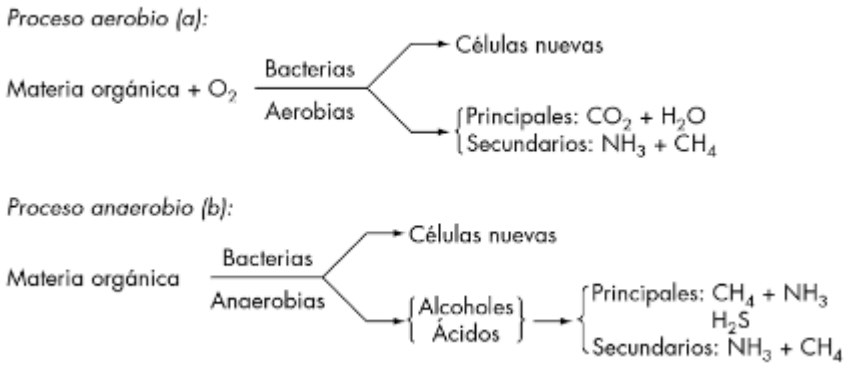


Figura 3. Descripción breve de los procesos aerobios y anaerobios en el tratamiento secundario (Contreras y Molero, 2011).

2.4.4 Tratamiento terciario

El tratamiento terciario o avanzado es una de las fases más importantes en la cual se lleva a cabo la desinfección del agua proveniente del tratamiento secundario. Esta fase tiene como objetivo la eliminación de microorganismos (patógenos y parásitos), sólidos suspendidos, coloidales y solidos disueltos presentes en el agua. El tratamiento terciario está constituido en ocasiones por sistemas unitarios, los cuales dependerán del tipo de materia suspendida o disuelta (orgánica y/o inorgánica), tales sistemas pueden ser la adsorción con carbón activado, ósmosis inversa, precipitación química, oxidación química
(fotocatálisis, electrodiálisis y la destilación), filtros prensa, ultrafiltración, intercambio iónico, entre otros. Después de que el agua pasa por uno de estos sistemas, se desinfecta con hipoclorito de sodio (NaOCl) o calcio ($Ca(OCl)_2$), cloro gas (Cl_2), ozono (O_3) o con lámparas de rayos ultravioletas (UV), por mencionar algunos (Calderón et al., 2000?).

El tratamiento avanzado en las PTAR es un tema importante como ya se mencionó anteriormente. Esta es la última fase para el saneamiento del AR y despendiendo del sistema unitario que se emplee será la calidad de agua que se obtenga. Entre los métodos de desinfección más comunes se encuentran los siguientes.

2.4.4.1 Cloración

El cloro es un excelente desinfectante por su gran capacidad de oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Los derivados clorados utilizados pueden ser cloro gas (Cl_2), hipoclorito de calcio ($Ca(OCl)_2$) o sodio (NaOCl), dióxido de cloro (ClO_2) y acido hipocloroso (HClO) (Osorio et al., 2010). La desventaja del uso del cloro es que genera contaminantes debido a factores como el no suministrar una concentración de desinfectante y el tiempo de contacto correcto que dependerá del tipo de microorganismo que se quiera eliminar, además de la influencia del pH, temperatura, turbidez, compuestos nitrogenados, hierro, manganeso o sulfuro de hidrógeno (Osorio et al., 2010). Al agregarse el desinfectante en concentraciones mayores reacciona con compuestos orgánicos produciendo monocloroamina (NH_2Cl), dicloroamina ($NHCl_2$) y

tricloroamina (NCl_3), los cuales son causantes de mal olor y sabores desagradables en el agua, además de permanecer en el efluente (Ramalho, 1996).

2.4.4.2 Luz Ultravioleta (UV)

La radiación ultravioleta es una de los métodos más utilizados y efectivos para la desinfección de AR porque inactiva bacterias, virus, esporas y quistes de protozoos (Osorio et al., 2010). La desinfección a través de rayos UV tiene como objetivo la inactivación por unos segundos a los microorganismos, desintegrando su núcleo genético. Las radiaciones usadas oscilan entre 200 y 320 nm de longitud de onda. Una de las desventajas del uso de esta tecnología es que si no se aplica la intensidad y el tiempo adecuado podría ocurrir una fotoreactivación de los microorganismos (Castells, 2012).

2.4.4.3 Ozonización

La oxidación con ozono es un método efectivo que se está aplicando en aguas potables y en AR ya que reacciona fácilmente con los productos orgánicos produciendo agua y oxígeno. Una de las desventajas es el alto costo energético y en consecuencia del proceso (Osorio et al., 2010).

2.4.4.4 Intercambio iónico

El intercambio iónico consiste en columnas descendentes rellenas de zeolitas naturales y/o sintéticas previamente modificadas según sea la carga química conveniente para realizar la remoción del contaminante (zeolitas aniónicas o catiónicas). Este método se utiliza muchas de las veces para la remoción de dureza (calcio y magnesio), amonio, entre otros (Werner, 2003).

2.4.4.5 Oxidación avanzada

La oxidación química es un proceso en el cual se aumenta el estado de oxidación de una sustancia con el objetivo de convertirlas en sustancias químicas nocivas a no tan peligrosas (Weber, 1979). La clasificación de los procesos de oxidación avanzada son los siguientes (Castells, 2012):

1) **Procesos homogéneos de oxidación avanzada con aporte de energía mediante radicación UV.** En esta clasificación se encuentran las siguientes combinaciones: Ozono y radiación ultravioleta (O_3/UV), Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H_2O_2/UV), Ozono, Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (O_3/H_2O_2/UV) y Foto-Fenton (Fe^{+2}, H_2O_2/UV).
2) **Procesos homogéneos con aporte de energía mediante ultrasonidos.** Ozonización/ultrasonidos y Peróxido de hidrógeno/Ultrasonidos.
3) **Procesos homogéneos con aporte de energía mediante electricidad.** Oxidación electroquímica, Oxidación anódica, Electro-Fenton.
4) **Procesos homogéneos sin aporte de energía.** Ozonización en medio alcalino, Ozonización con Peróxido de hidrógeno, Peróxido de hidrógeno y catalizador.
5) **Procesos heterogéneos.** Ozonización catalítica y Ozonización fotocatalítica y Fotocatálisis heterogénea.

2.4.4.6 Precipitación química

La precipitación química se fundamenta en el equilibrio entre la fase sólida y las especies iónicas proveniente del ART, es decir, en el cambio de solubilidad entre las especies químicas, modificando el pH y la temperatura. La precipitación química es un método de separación muy sencillo y práctico para la obtención de sales minerales (Berenguer et al., 2003).

La precipitación química ocurre en tres etapas: nucleación, crecimiento del cristal y aglomeración y maduración de los sólidos. La nucleación consiste en la formación de núcleos las cuales corresponden a partículas finas. Existen dos formas de nucleación las cuales son de tipo: homogénea y heterogénea. La nucleación homogénea es aquella en donde los núcleos provienen de la precipitación entre moléculas o iones de los componentes del precipitado; si los núcleos son extraños a los componentes del precipitado la nucleación será heterogénea.

La segunda etapa es la del crecimiento del cristal debido a la precipitación de los iones que se forman por los depósitos de los iones que forman el precipitado sobre los núcleos. En AR es difícil mantener el crecimiento debido a las demás interferencias. Finalmente, en la aglomeración y maduración ocurre el aumento de tamaño de los cristales del precipitado, a medida que la concentración del líquido disminuye y el tamaño de los cristales aumenta (Snoeyink y Jenkins, 1990).

El método de precipitación es un método químico que se utiliza para remover metales como Fe^{2+}, Ca^{2+}, además de remover contaminantes como NH_4^+ y PO_4^{3-} en forma de mineral llamado estruvita el cual se describe en el siguiente apartado.

2.4.4.3.1 Estruvita

En los años 60's en la PTAR Hiperion ubicada en Los Ángeles California, fue descubierto un precipitado conocido comúnmente como estruvita, en los depósitos de la separación de las pantallas y el digestor de lodos anaerobios, causando problemas operacionales en las tuberías (Borgerding, 1972). En la Figura 4 se muestra la aparición de estruvita por primera vez en el continente americano.

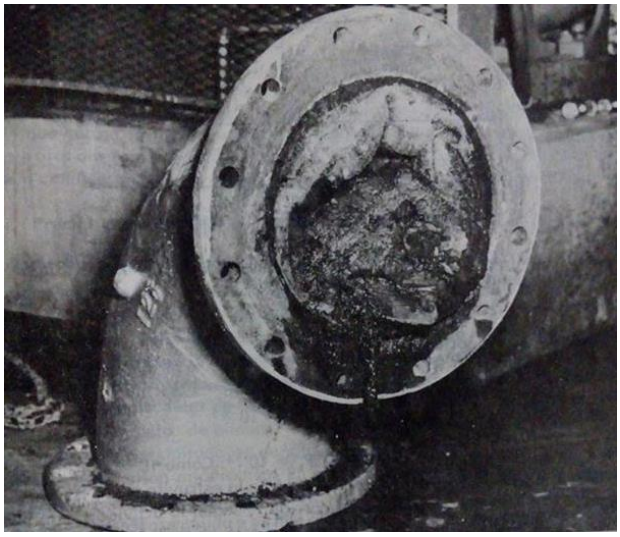


Figura 4. Incrustaciones de estruvita en tuberías de una PTAR (Snoeyink y Jenkins, 1990).

La estruvita es una sal mineral también conocida como fosfato de amonio y magnesio hexahidratado ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) la cual puede ser de color blanco, gris o café,

dependiendo esto del grado de pureza. La relación molar de esta sal es de 1:1:1 (Buchanan et al., 1994) obsérvese en la ecuación es la siguiente:

$$Mg^{+2}_{(ac)} + NH^{+}_{4(ac)} + PO^{-3}_{4(ac)} \rightarrow Mg\ NH_4\ PO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$$

Investigaciones enfocadas en utilizar la precipitación química para la remoción simultánea de fosfatos y amonio, mediante la formación de estruvita, han demostrado que la eficiencia del proceso depende de la fuente de iones magnesio y el pH (Hao, 2009; Maqueda, 1994).

El proceso de formación de estruvita es controlada por la transferencia de materia entre las fases sólida y líquida, la cinética, el pH (8.50 – 10.50), la sobresaturación, la energía de mezcla, la temperatura (34 °C) y la presencia de iones extraños (Le Corre, 2005; Jones, 2002; Mullin, 1992; Ohlinger, 1999; Hao, 2009).

Los cristales de estruvita presentan una morfología ortorrómbica, es decir, prismas con una base rectangular en forma de cuña y/o agujas (Banks et al., 1975). En la Figura 5 se puede apreciar mejor lo descrito anteriormente.

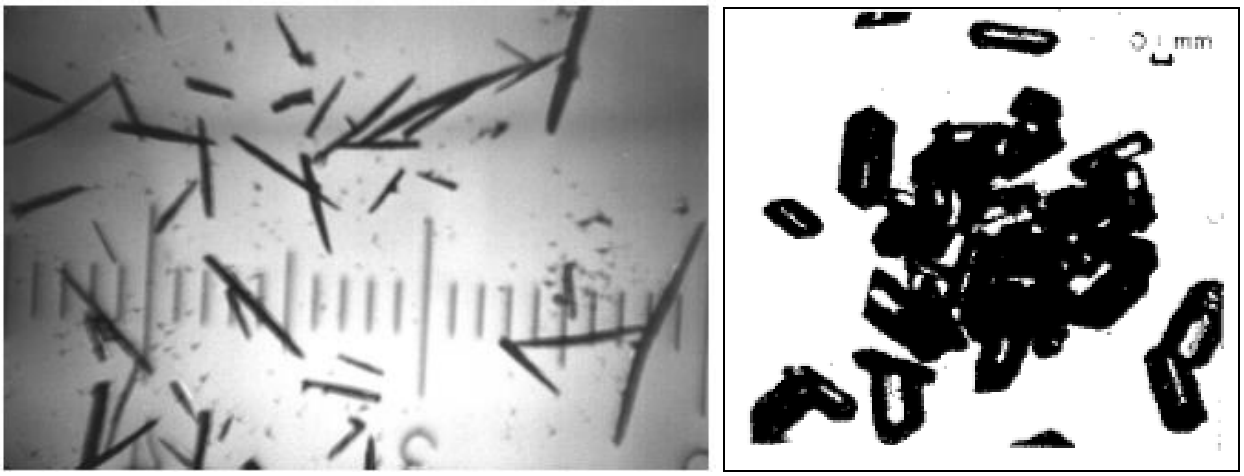


Figura 5. Morfología de los cristales resultantes de la precipitación de Estruvita (Stratful et al**.,** 2001; Banks et al., 1975).

Recientes estudios afirman que la estruvita puede aplicarse en la agricultura (Ramesh y Parimal, 2015); según los estudios de Ryu et al (2012) la estruvita ha sido muy efectiva como fertilizante multinutriente para el crecimiento de repollo.

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1. Sitio de estudio

El presente estudio se realizó en la ciudad de Tijuana, Baja California, la cual colinda al norte con los Estados Unidos de América; al sur con el municipio de Ensenada y Playas de Rosarito; al este con el municipio de Tecate y al oeste con el océano Pacífico (Figura 6). Se encuentra en las coordenadas geográficas 32° 32' latitud Norte, 117° 03' longitud Oeste, a una altura de 20 metros sobre el nivel del mar con una extensión territorial de 879.2 Km^2, que representan el 2.25% por ciento del estado (Gobierno del Estado, 2012). Su división política comprende ocho delegaciones municipales: San Antonio de los Buenos, Playas de Tijuana, la Mesa de Tijuana, la Presa, Centenario, Cerro Colorado, Centro y Mesa de Otay. El clima de la ciudad es del tipo mediterráneo, templado, semiestepario con temperaturas que oscilan entre los 15 °C y de 36 °C. Su promedio anual de precipitación pluvial es de 196.2 mm. En cuanto a los vientos dominantes, por lo regular provienen todo el año del suroeste al noreste (Gobierno del Estado, 2015). La población de Tijuana es de 1,641,570 habitantes (INEGI, 2015).

Figura 6. Ubicación geográfica del municipio de Tijuana, B.C., indicado con color rojo (Gobierno del Estado, 2015).

En la Zona Metropolitana de Tijuana (compuesta por las ciudades de Tijuana, Tecate y Playas de Rosarito, B.C.) se ubican más de 19 PTAR, las localizadas en Tijuana y Playas de Rosarito se mencionan en la Tabla I. Cabe resaltar que las plantas con mayor capacidad son la Planta Internacional de Tratamiento de Aguas Residuales (PITAR) y la planta de San Antonio de los Buenos (CESPT, 2016).

Tabla I. PTAR en Tijuana y Playas de Rosarito, B.C.

Planta	Capacidad (L/s)	Planta	Capacidad (L/s)
Arturo Herrera	460	Santa Fe	20
El Refugio	50	Urbi Villa del Prado	52
Hacienda las Flores	2	Valle de San Pedro	67
C.A.R	5	Vista del Valle	10
La morita	254	Vista Marina	6
Los valles	15	San Antonio del Mar	3
PITAR	1,100	San Antonio de los Buenos	1,100
Pórticos de San Antonio	7.5	Puerto Nuevo	2
Rosarito I	60	Rosario Norte	210

3.2 Ubicación de la PTAR La Morita

Tomando en cuenta la ubicación y los altos niveles de contaminantes nitrogenados y de fosfatos, se decidió realizar el estudio en las instalaciones de PTAR La Morita (Figura 7). Esta planta fue construida en el año 2010 y se localiza en la parte sureste de la ciudad de Tijuana, con coordenadas 32° 27’ 15.69” latitud Norte, 116° 51’ 33.57” longitud Oeste (Figura 8).

Figura 7. Panorama de la PTAR "La Morita" (CESPT, 2009).

Figura 8. Ubicación de las PTAR's en la zona metropolitana de Tijuana, en el círculo rojo se indica el sitio de estudio (CESPT, 2009).

3.2.1 Descripción de la PTAR "La Morita"

El sistema de tratamiento de esta planta es de tipo biológico, a base de lodos activados en su modalidad de aeración extendida con nitrificación, desnitrificación y remoción de fósforo. La desinfección de las aguas es por el método de luz ultravioleta. Su capacidad de saneamiento es de 254 L/s (COCEF, 2010).

La planta está integrada por las siguientes unidades de tratamiento (Figura 9): (1) Pre-tratamiento (cribado y desarenación), (2) reactores anaeróbicos y aeróbicos de tipo zanja de oxidación, (3) clarificadores secundarios, (4) filtración con medio dual, (5) sistema de desinfección de radiación ultravioleta y (6) digestor de lodos aerobio.

El efluente de la PTAR La Morita es descargado al arroyo Matanuco, cuyo cauce se encuentra canalizado con concreto. El manejo, tratamiento y disposición final de los lodos generados en las plantas se realiza de acuerdo a la norma NOM-004-SEMARNAT-2002.Los sólidos deshidratados y estabilizados son dispuestos en un sitio oficial asignado por la CESPT y autorizado por la Secretaría de Protección al Ambiente (COCEF, 2010).

Figura 9. Esquema de la PTAR "La Morita": (1) Pre-tratamiento, (2) Reactores anaeróbicos y aeróbicos de tipo zanja de oxidación, (3) Clarificadores secundarios, (4) Filtración con medio dual, (5) Sistema de desinfección UV y (6) Digestor de lodos aerobio.

3.3 Métodos de muestreo y análisis

3.3.1 Cronograma de muestreos.

Los muestreos se llevaron a cabo cada 2 días, como se muestra en la Tabla II, abarcando las fechas correspondientes del 2 de Abril al 30 de Mayo del año 2016, con el objeto de evaluar su comportamiento estacional y detectar posibles diferencias en la calidad del agua. Las muestras se tomaron en el periodo de 9:00 a 10:00 horas.

Tabla II. Cronograma de muestreos.

No. Muestra	Fecha	No. Muestra	Fecha
1	2 de Abril	**16**	30 de Abril
2	4 de Abril	**18**	2 de Mayo
3	6 de Abril	**19**	4 de Mayo
4	8 de Abril	**20**	12 de Mayo
5	10 de Abril	**21**	14 de Mayo
6	12 de Abril	**22**	16 de Mayo
7	14 de Abril	**23**	18 de Mayo
8	16 de Abril	**24**	20 de Mayo
9	18 de Abril	**25**	22 de Mayo
10	20 de Abril	**26**	24 de Mayo
11	22 de Abril	**27**	26 de Mayo
12	24 de Abril	**28**	28 de Mayo
13	26 de Abril	**29**	30 de Mayo
14	28 de Abril		

3.3.2 Muestreo

El muestreo se realizó en los siguientes puntos de la PTAR: efluente, clarificador, tanque de lixiviados y entrada de la centrifuga. Estos puntos se seleccionaron para identificar cuál de ellos presentaba los parámetros más altos en cuanto a concentración de fosfatos y nitrógeno amoniacal para iniciar con el estudio.

El muestreo que se realizó en la salida de la centrifuga se muestra en la Figura 9 se utilizó el equipo de protección personal adecuado y siguiendo el procedimiento que indica la NMX-AA-003-1980 para muestreo de AR, donde se describen los pasos a seguir de acuerdo al punto de muestreo.

En nuestro caso, el muestreo se realizó tomando 1 L de muestra en botellas de vidrio color ámbar (previamente lavadas). Se enjuagaron de dos a tres veces con AR y después se recolectó la muestra teniendo cuidado de no derramarla y no dejar burbujas de aire en la superficie. Enseguida se colocó en una hielera para mantener la muestra a una temperatura de 4 °C con el objeto de preservarla durante el traslado hacia las instalaciones de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la UABC.

Figura 10. Punto de muestreo en la entrada de la centrifuga de la PTAR.

3.3.3 Análisis de las muestras

Las muestras se analizaron con las técnicas equivalentes al método que indican las normas mexicanas y que se muestran la Tabla III.

Tabla III. Métodos, técnicas y parámetros cuantificables del ART.

Parámetro	Unidades	Método	Técnica
Nitrógeno amoniacal	mg/L	NMX-AA-026-SCFI-2001	HACH-2400
Fosfato	mg/L	NMX-AA-029-SCFI-2001	HACH-3015
Dureza Total	mg/L	NMX-AA-072-SCFI-2001	HACH-Micro titulación con EDTA
pH	Unidades de pH	NMX-AA-008-SCFI-200	Electrodo
Conductividad	mS/cm	NMX-003-SCFI-2000	Electrodo
Sólidos disueltos	mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2001	Electrodo
Temperatura	°C	NMX-AA-007-SCFI-2013	Termómetro

Los análisis fisicoquímicos de la muestras se realizaron en las instalaciones de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingenierías de la UABC Campus Tijuana por alumnos de la misma institución.

3.3.3.1 Determinación de Temperatura

La medición de la temperatura se realizó con un termómetro calibrado al momento de tomar la muestra, como lo indica la NMX-AA-007-SCFI-2013 para medición de temperatura en aguas residuales.

3.3.3.2 Determinación de Sólidos Disueltos Totales y Conductividad

La cantidad de Sólidos Disueltos Totales y la Conductividad se determinó al inicio y al final de la precipitación con el equipo Waterproof Handheld Meter Conductivity/TDS/Salinity 150, con los procedimientos de la NMX-AA-034-SCFI-2001 y NMX-AA-093-SCFI-2000.

3.3.3.3 Determinación del pH

El pH se midió al inicio y al final de la precipitación con el Potenciómetro Corning Pinnacle M530 siguiendo la metodología de la NMX-AA-008-SCFI-2011, la cual se describe a continuación.

1) Lavar el electrodo con agua desionizada y limpiar con una toallita para remover cualquier impureza.
2) Encender el potenciómetro.
3) Introducir el electrodo previamente limpio y seco en la solución buffer de pH 7.
4) Esperar a que se estabilice y enseguida se presiona el botón de CAL.
5) Repetir los pasos 1 y 3 con la solución buffer de pH 4 y 10.
6) Lavar el electrodo después de la calibración y sumergir en la muestra.

Nota: Es muy importante que en el momento de introducir el electrodo en otra solución buffer este se encuentre limpio y seco para evitar contaminación del buffer y/o muestra.

3.3.3.4 Cuantificación de Nitrógeno amoniacal

La concentración de Nitrógeno Amoniacal se determinó con el método de Nessler HACH 8030, en un intervalo de detección de 0.02 a 2.50 mg/L de NH_3–N, mediante un Espectrofotómetro UV-VIS marca HACH modelo DR-6000, el cual es equivalente a la NMX-AA-026-SCFI-2001, describiéndose a continuación.

1) Esperar a que la muestra se encuentre a temperatura ambiente.
2) Filtrar la muestra con ayuda de papel filtro y un filtro de tallo corto.

3) Verificar el módulo en la posición de la celda de cuarzo de 10 mL.
4) Encender el espectrofotómetro UV-VIS.
5) Introducir el número de almacenamiento del método: 480 N.
6) Llevar a cabo una medición utilizando un blanco con 25 mL de agua desionizada.
7) Agregar 3 gotas Estabilizador Mineral tapar y mezclar lentamente.
8) Adicionar 3 gotas de alcohol polivinílico tapar y mezclar lentamente.
9) Con ayuda de una micropipeta, adicionar 1000 µL del reactivo de Nessler y al mismo tiempo encender el temporizador por 1 minuto.
10) Tapar la probeta y mezclar lentamente.
11) Enjuagar la celda de cuarzo con la solución blanco.
12) Llenar la celda con muestra hasta 10 mL y e introducir al módulo del espectrofotómetro.
13) Cerrar la tapa del equipo y presionar la opción de blanco (el equipo arrojará la concentración de 0.0 mg/L NH_3-N).
14) Colocar la muestra en una probeta.
15) Repetir los pasos del 7 al paso 13.
16) Registrar la concentración arrojada por el equipo y en caso de dilución la muestra multiplicar por el factor de dilución.
17) Realizar duplicado de cada muestra.

Nota 1: La reacción química en el blanco producirá un color amarillo paja y en la muestra será color amarillo intenso (Figura 11).

Nota 2: Si se produce un color naranja o marrón se debe diluir la muestra con agua desionizada.

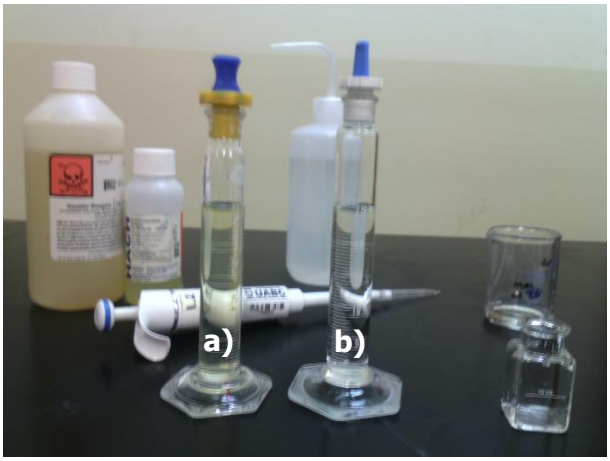


Figura 10. Material y reactivos para realizar el método de Nessler: a) se indica la coloración que presenta el blanco y b) en esa probeta se indica el color al utilizar la muestra.

3.3.3.5 Cuantificación de Fósforo

La concentración de fósforo reactivo (ortofosfato) analizar con el método de Molibvanadato HACH 8114, en un intervalo de detección de 0.3 a 45.00 mg/L de PO_4^{-3}, mediante un Espectrofotómetro UV-VIS DR-6000 equivalente a la NMX-AA-029-SCFI-2001, describiéndose a continuación.

1) Esperar a que la muestra adquiera temperatura ambiente.
2) Filtrar la muestra a través de papel filtro y soportado por un embudo de tallo corto.
3) Verificar el módulo en la posición de la celda de cuarzo de 10 mL.
4) Encender el espectrofotómetro UV-VIS.
5) Introducir el número de almacenamiento del método: 380 P.
6) Preparar un blanco con 10 mL de agua desionizada.
7) Adicionar con ayuda de una micropipeta 500 µL el reactivo de Molibvanadato y al mismo tiempo encender el temporizador por 7 minutos.
8) Tapar la probeta y mezclar lentamente.
9) Lavar la celda de cuarzo con la solución blanco.
10) Llenar la celda con muestra de 10 mL e introducir al módulo del espectrofotómetro.

11) Cerrar bien la tapa del equipo y presionar la opción de blanco (el equipo arrojará la concentración de 0.0 mg/L PO_4^{-3}).
12) Colocar la muestra en una probeta.
13) Repetir los pasos del 7 al paso 13.
14) Anotar la concentración arrojada por el equipo; en caso de dilución multiplicar por el factor de dilución.
15) Realizar duplicado de cada muestra.

Nota 1: La reacción química en el blanco producirá un color amarillo paja y en la muestra será color amarillo intenso (Figura 12).

Nota 2: Es importante que para este análisis los reactivos y las muestras se encuentren a temperatura ambiente de lo contrario esto producirá errores en las concentraciones de la muestra.

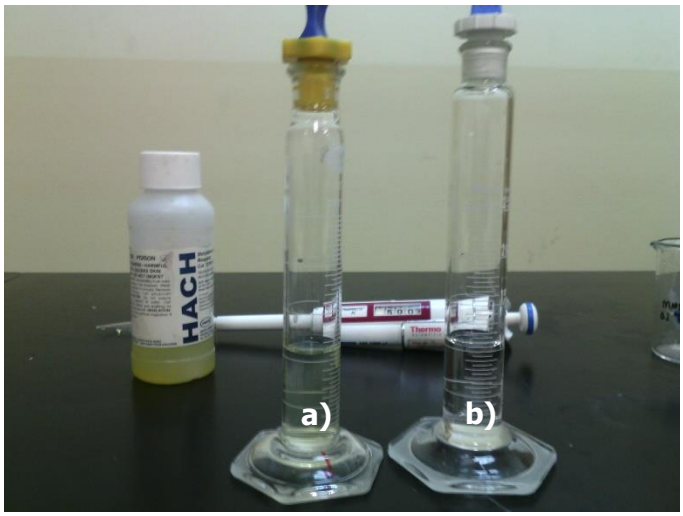


Figura 11. Material y reactivos para realizar el método de Molibvanadato: a) se indica la coloración que presenta el blanco y el b) en esa probeta se indica el color al utilizar la

3.3.3.6 Cuantificación de Dureza Total

La Dureza total se determinó utilizando el método Titulación Digital HACH 8213, en un intervalo de detección de 10 - 4,000 mg/L como $CaCO_3$, mediante un Titulador Digital usando EDTA, equivalente a la NMX-AA-072-SCFI-2001, describiéndose a continuación.

1) Seleccionar el volumen de muestra a titular de acuerdo al método.
2) Insertar el cartucho de EDTA 0.800 M en el microtitulador.
3) Ajustar el microtitulador a cero.
4) Tomar con ayuda de una probeta la cantidad de muestra previamente seleccionada.
5) Verter en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
6) Si la muestra es menor a 100 mL diluir aproximadamente 100 mL con agua destilada.
7) Añadir dos gotas de la solución buffer dureza 1 y mezclar.
8) Adicionar el contenido de un sobre indicador de dureza ManVer 2 y mezclar.
9) Introducir el microtitulador dentro del matraz y comenzar a añadir EDTA, al mismo tiempo mezclar hasta llegar que vire de color rosa a azul.
10) Realizar cálculos para conocer la dureza total en mg/L $CaCO_3$.

3.4 Precipitación de fosfato de amonio y magnesio (estruvita)

3.4.1 Síntesis de Estruvita Sintética

La síntesis de la estruvita sintética se realizó mediante dos experimentos. En el primero, la estruvita se formó utilizando como fuente de amonio, fosfato y magnesio, reactivos puros de la marca Aldrich; en el segundo se utilizó como fuente de amonio y fosfatos reactivos puros de la misma marca y como fuente de magnesio salmuera amarga de $MgCl_2$ (Figura 13).

Figura 12. Montaje para la precipitación de estruvita sintética.

3.4.2 Formación de Estruvita con $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Se disolvieron 11.5 g de $NH_4H_2PO_4$ en 300 mL de agua desionizada a temperatura ambiente y con agitación magnética. Por separado se preparó una disolución de 20.23 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en 100 mL de agua desionizada. Posteriormente se adicionó lentamente la solución de $MgCl_2$ a la disolución de $NH_4H_2PO_4$. Se ajustó el pH en un rango de 8.50 - 9.60 con una disolución de NaOH 0.20 M, dejando la mezcla de reacción bajo agitación por un periodo de 0.5 hora. Finalmente se filtró el precipitado de estruvita y se secó a 100 °C por 2 horas (Le Corte, 2009).

3.4.3 Formación de estruvita con salmuera amarga de $MgCl_2$

Se disolvieron 11.5 g de $NH_4H_2PO_4$ (0.1 mol) en 300 mL de agua desionizada a temperatura ambiente y con agitación magnética. Posteriormente se adicionó lentamente 31 mL de la salmuera amarga de $MgCl_2$ 75.8 $x10^3$ ppm a la disolución de $NH_4H_2PO_4$. Se ajustó el pH en un rango de 8.50 - 9.60 con una disolución de NaOH 0.20 M, dejando la mezcla de reacción bajo agitación por un periodo de 0.5 hora. Finalmente se filtró el precipitado y se secó a 100 °C por 2 horas.

La salmuera amarga de $MgCl_2$ la cual es un subproducto obtenido en la producción de sal de mesa (NaCl) por evaporación solar, generada por Exportadora de Sal, S.A. de C.V., ubicada en Guerrero Negro, B.C.S. (Figura 14), la cual no se aprovecha (Servicio Geológico Mexicano, 2008). La concentración de la salmuera amarga es de 75.8 $x10^3$ ppm.

Figura 13. Ubicación del sitio de obtención de la salmuera amarga en Guerrero Negro, B.C.S. indicado de color rojo.

3.4.4 Síntesis de estruvita con AR

Se llevó a cabo la precipitación de estruvita utilizando AR tomada durante tres meses de la salida de la centrífuga, empleando la fuente natural de magnesio a pH 9.0 y a 9.6. La metodología empleada se describe a continuación.

3.4.5 Formación de estruvita con salmuera amarga de $MgCl_2$

Se tomó 1 L de muestra de ART de la entrada de la centrífuga, de la cual se analizaron 300 mL con el objeto de igualar las relaciones molares entre los iones PO_4^{-3}:NH_4^+:Mg^2, tomando como referencia a la especie en menor proporción molar, que en todos los casos fue el ión PO_4^{-3}. Posteriormente, al AR se le adicionó la salmuera amarga de $MgCl_2$ (previamente calculado) con agitación constante, se ajustó el pH en un rango de

8.50 - 9.60 utilizando para ello una disolución de NaOH 0.20 M. La mezcla de reacción se dejó bajo agitación por un periodo de 2.5 horas. Finalmente se filtró el precipitado y se secó a 100 °C por 2 horas (Figura 15).

Figura 14. Material y equipo para la precipitación de estruvita utilizando como fuente de Mg^{+2} salmuera amarga de $MgCl_2$.

3.5 Caracterización del precipitado

La caracterización del precipitado de estruvita se realizó mediante varias técnicas, las cuales se mencionan a continuación.

3.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología del precipitado de estruvita se identificó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5300 en las instalaciones del Centro de Nanociencias y nanotecnología de la UNAM (CENyN-UNAM), campus Ensenada B.C. La técnica de SEM se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está recubierta con una capa muy fina de oro o de carbón, lo que otorga propiedades conductoras. La resolución de esta técnica microscópica alcanza los 100 Å, la cual es superior a cualquier otro instrumento óptico.

3.5.2 Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X

El análisis elemental del precipitado se realizó por Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) con un espectrofotómetro de dispersión de energía marca JEOL modelo JSM-5300 en las instalaciones del Centro de Nanociencias y nanotecnología de la UNAM (CENyN-UNAM), campus Ensenada B. C. La EDS es una técnica analítica que se basa en la interacción de una fuente de excitación de rayos X y una muestra. Un haz de rayos X se hace incidir en un átomo para excitar un electrón de la capa interna (capa K), expulsarlo de un nivel discreto de energía y reemplazando este por otro electrón de un nivel de energía mayor. En este proceso se libera energía equivalente a la diferencia de energía entre el nivel de mayor energía y el de menor energía. Esta emisión rayos X puede ser medida por un espectrofotómetro de dispersión de energía.

3.5.3 Espectroscopía de Infrarrojo

La identificación de los grupos funcionales en la estructura del precipitado se realizó mediante la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo con un espectrofotómetro de infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS5 (Figura 16). Esta es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra. La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Con el fin de hacer medidas en una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida. Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de onda de interés (por lo general, 4000-400 cm^{-1}) se puede construir un gráfico. Al examinar el gráfico de una sustancia, un usuario experimentado puede obtener información sobre la misma.

Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, y se usa mucho en química, en especial en química orgánica. Se pueden generar gráficos bien resueltos con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas complejas.

Figura 15. Equipo utilizado para la obtención de espectros de IR.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Calidad del agua de la PTAR "La Morita"

A continuación se muestran los resultados de los parámetros analizados de las muestras de agua en varios puntos de la PTAR con el objetivo de identificar el punto crítico con las concentraciones de más altas en cuanto a los contaminantes de nitrógeno y fósforo. Cabe señalar, como se muestra en la tabla IV, que el punto crítico identificado se encuentra en la salida de la centrifuga presentando concentraciones de 612.50 y 5000 mg/L de N-NH_3 y PO_4^{-3} respectivamente, siendo este punto de muestreo el seleccionado para los experimentos.

Tabla IV. Concentraciones de N-NH_3 y PO_4^{-3} en AR tomada en diferentes puntos de muestreo.

Punto de muestreo	N-NH_3 (mg/L)	PO_4^{-3} (mg/L)
Efluente	3.25	4.35
Clarificador	5.88	6.35
Entrada de centrifuga	612.50	5000.13
Tanque de lixiviados	3.25	10.60

En la tabla V se comparan los resultados de los análisis de P total y N total en el punto crítico de muestreo realizados por la CESPT y P total y N-NH_3 en UABC. Cabe mencionar que los resultados obtenidos de estos dos parámetros por nuestra parte se calcularon como N-NH_3 y PO_4^{-3}, de tal forma que se convirtió solamente P total mediante la tabla de equivalencias proporcionada por la metodología de HACH (HACH, 2000); desgraciadamente esta conversión no se pudo aplicar N-NH_3 en N total por no contar con tablas de equivalencias u otra forma de homologar estos parámetros. Como se puede observar, existen diferencia marcadas en los resultados, presentándose mayores valores de P total en UABC en un rango de 2 a 39 veces más comparado con los resultados de la CESPT. Para N total no es posible hacer una comparación por las razones que se explicaron anteriormente, pero como se puede observar los valores numéricos son mayores en UABC.

Tabla V. Comparación de resultados de las concentraciones de P total y N Total en el punto de muestro de la entrada de la centrífuga.

Fecha	CESPT Parámetro		UABC Parámetro	
	P total (mg/L)	N total (mg/L)	P total (mg/L)	$N\text{-}NH_3$ (mg/L)
4/2/2016	15	275	587	380
4/17/2016	24	290	176	416
4/28/2016	169	390	352	298

4.2 Variación estacional de las concentraciones de amonio y fosfatos

Como se observa en la Figura 17, las concentraciones de amonio durante los diferentes periodos de muestreo presentaron concentraciones dentro del rango de 147.5 a 1381.3 mg/L. De igual manera, se observa que las últimas once muestras (excepto la del 18 de Mayo) presentaron una tendencia de mayores concentraciones de este parámetro, contrario a la tendencia de las primeras 17 muestras.

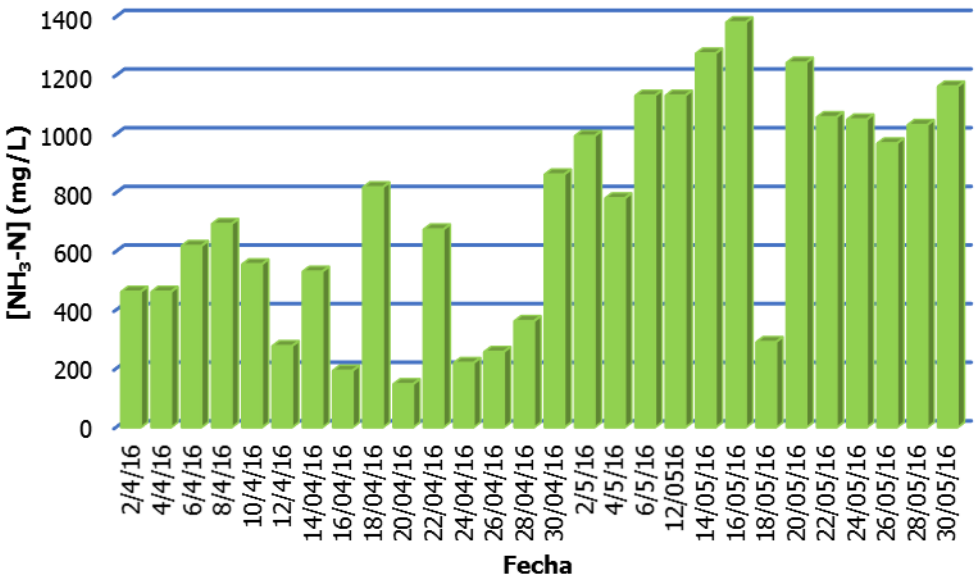


Figura 17. Variación estacional de la concentración de $N\text{-}NH_3$ en el AR.
Figura 16

De igual forma, en la Figura 18 se muestra la variación estacional de la concentración de fosfato, presentando un rango de concentración de 725 a 3600 mg/L. Al igual que los resultados de amonio, las últimas muestras presentaron mayores concentraciones en comparación con las primeras.

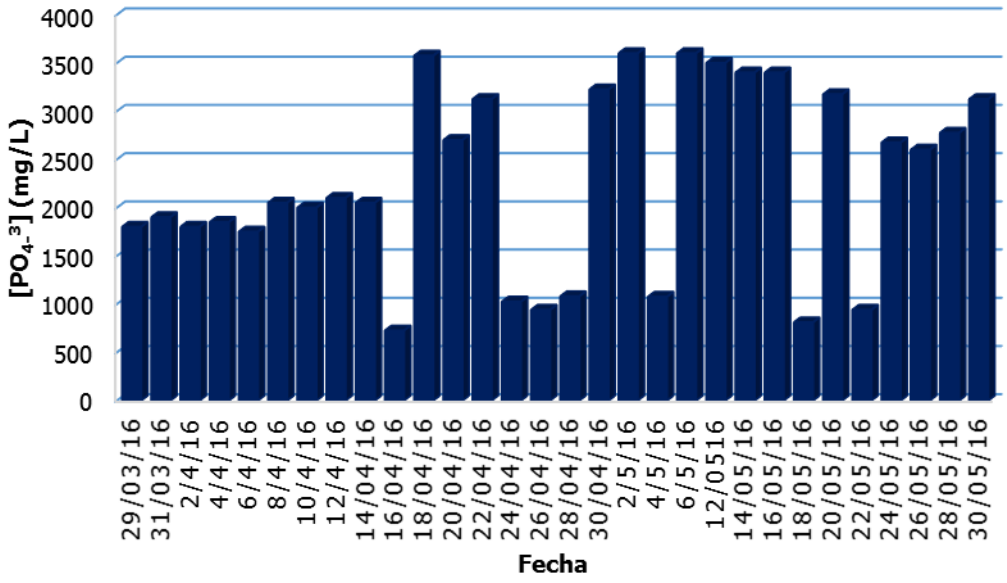


Figura 18. Variación estacional de la concentración de PO_4^{-3} en el AR.

4.3 Variación estacional de la Conductividad, SDT y Dureza total del AR.

En la Figura 19 se observa la variación estacional de la conductividad del AR, presentando valores en un rango de 3300 a 4780 µS. Los valores obtenidos en la mayor parte de las muestras no presentaron mucha variabilidad, excepto en las muestras de los días 20, 22 y 24 de abril, las cuales presentaron los valores más bajos.

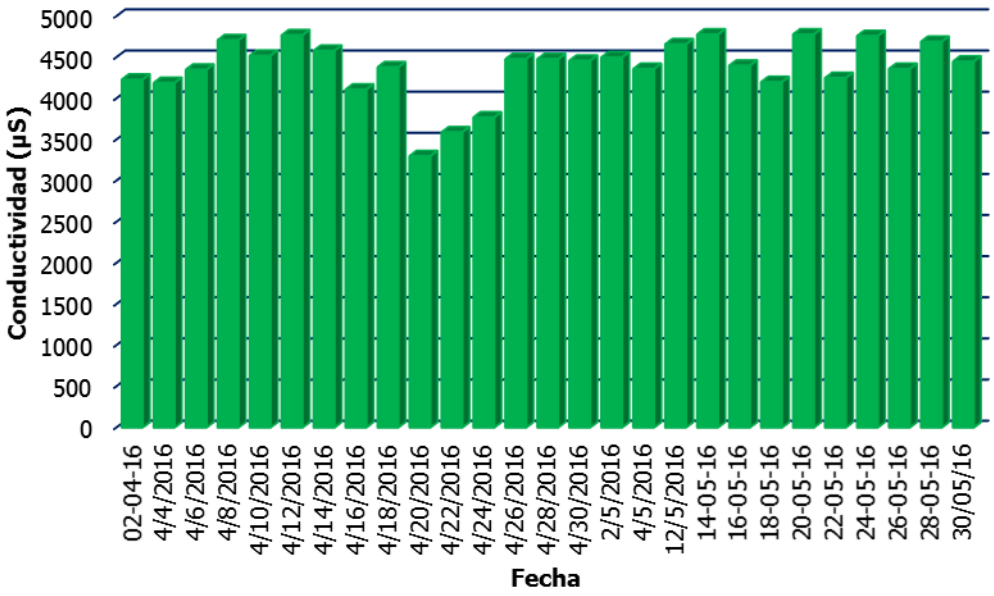


Figura 19. Variación estacional de la conductividad del AR.

Los resultados a la variación estacional de los SDT se muestran en la Figura 20, presentado un rango fue de 2.06 a 3.25 g/L. Como se puede observar, las primeras diez muestras presentan concentraciones menores a 2.50 g/L, excepto la muestra del día 4 de Abril, mientras que el resto de ellas que presentaron concentraciones mayores.

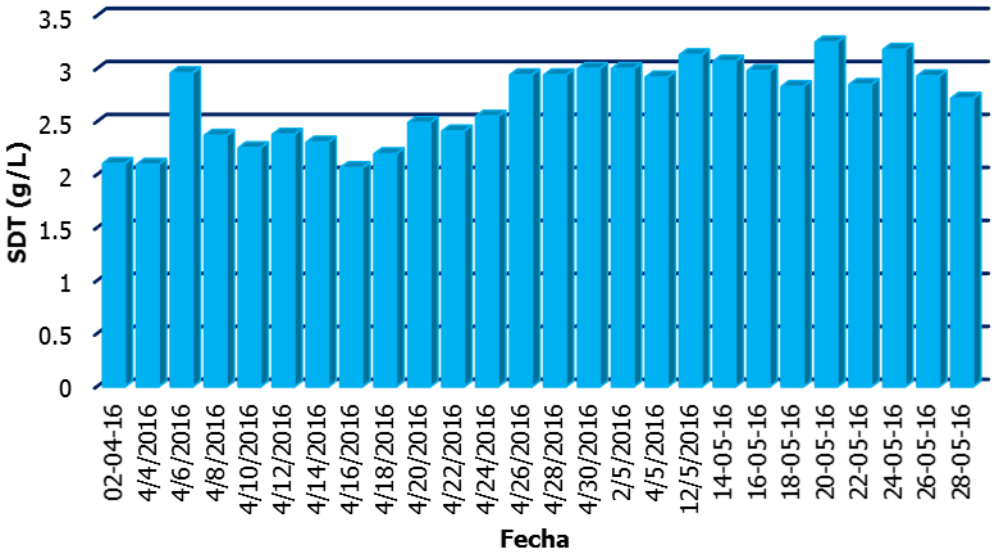


Figura 20. Variación estacional de los SDT del AR.

En la Figura 21 se observa la variación estacional de la dureza del AR, presentando valores en un rango de 162.5 a 750 mg/L $CaCO_3$. Los valores obtenidos en la mayor parte de las muestras presentaron valores menores a 400 mg/L $CaCO_3$, mientras que las muestras de los días 2, 4, 16, 27 y 28 de Mayo presentaron los valores más altos.

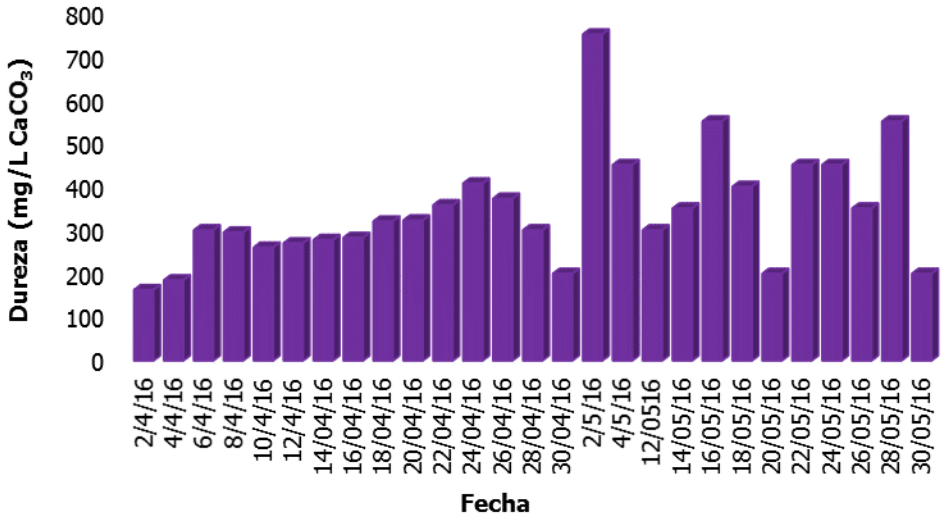


Figura 21. Variación estacional de la dureza del AR.

4.4 Remoción de amonio y fosfatos del AR

En la Figura 22 se puede observar que la mayoría de los porcentajes de remoción de N-NH_3 durante los experimentos de AR a pH 9.0 se encuentran por encima del 60 % y solo cuatro de los resultados están por debajo del 60 %. Cabe señalar que los días con mayor porcentaje de remoción son el 22 de Abril y 24 de Mayo con 95.19 % y 97.86 respectivamente.

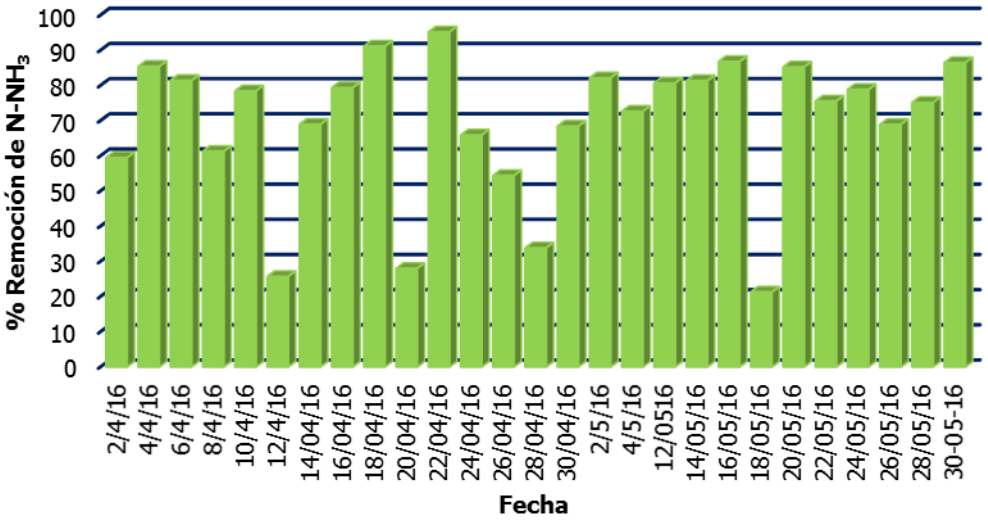


Figura 22. Porcentaje de remoción de N-NH_3 de AR a pH 9.0.

En la Figura 23 se muestran los resultados del porcentaje de remoción de N-NH_3 a pH 9.6, los cuales tienen la misma tendencia que a pH 9.0 con valores por encima del 60 %, presentando un porcentaje máximo de remoción de 97.78 %, excepto por los días 12, 20 y 28 de Abril, además de los días 4 y 18 de Mayo.

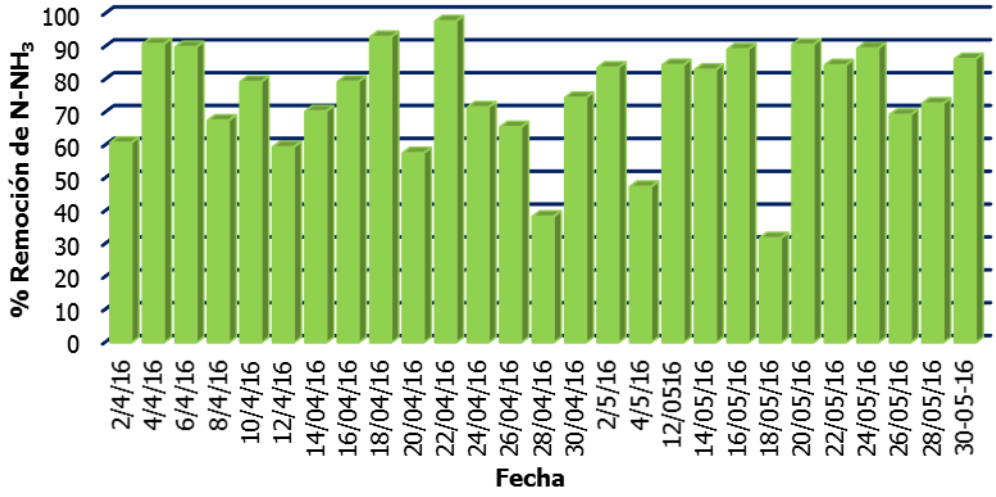


Figura 23. Porcentaje de remoción de N-NH_3 de AR a pH 9.6.

En la Figura 24 se observa que en la remoción de fosfato, al realizar la precipitación a pH de 9.0, 23 de los experimentos presentan una remoción del 95 % mientras que solo tres presentan valores inferiores. Cabe indicar que la remoción más alta fue de 99.3 % el día 18 de Abril y la menor fue de 87.59 % correspondiente al día 16 de Abril.

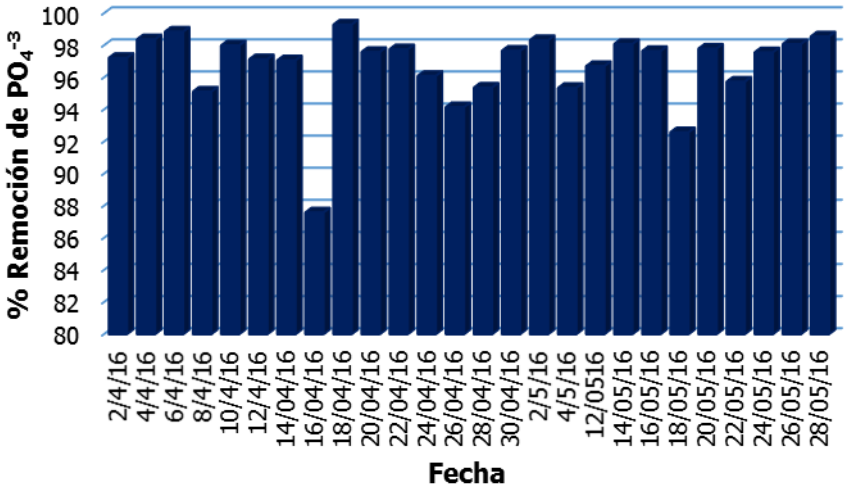


Figura 24. Porcentaje de remoción de PO_4^{-3} en AR a pH 9.0.

Sin embargo en la Figura 25, donde se muestra la variación de la remoción de fosfatos a pH 9.6, se aprecia que 24 de los experimentos presentan remociones mayores a 95 % excepto por tres experimentos los cuales tiene un valor de 87.59 %, 94.15 % y 92.59 % correspondientes a los días 18 y 26 de Abril y 18 de Mayo.

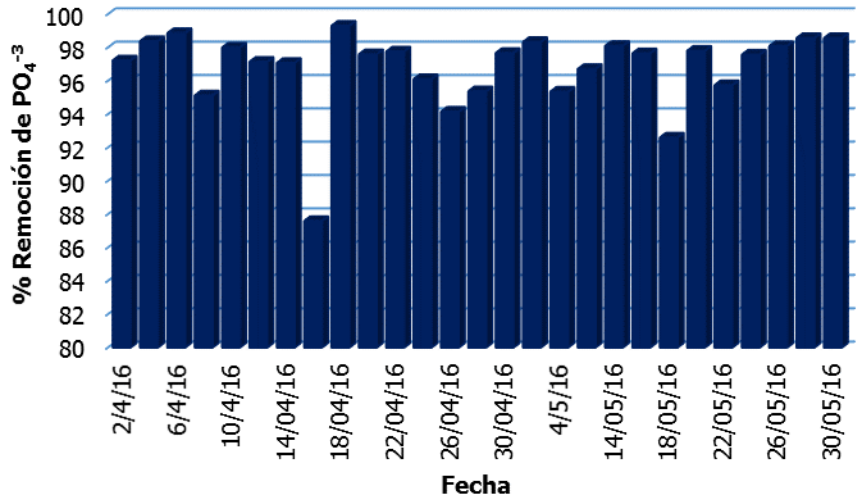


Figura 25. Porcentaje de remoción de PO_4^{-3} en AR a pH 9.6.

4.5 Conductividad, SDT y Dureza en el AR después de la remoción de N-NH_3 y PO_4^{-3}

A continuación se muestra en la Figura 26, la conductividad del AR después de la precipitación de la estruvita (o remoción de nitrógeno y fósforo) realizados a pH de 9.0, en donde se puede observar que los resultados muestran mucha variabilidad, obteniéndose un rango de 6600 a 28300 µS. De igual forma la variación de la conductividad del AR después de la precipitación de la estruvita a pH 9.6 (Figura 27) presenta el mismo comportamiento que los resultados anteriores, presentando un rango de 6890 a 24100 µS.

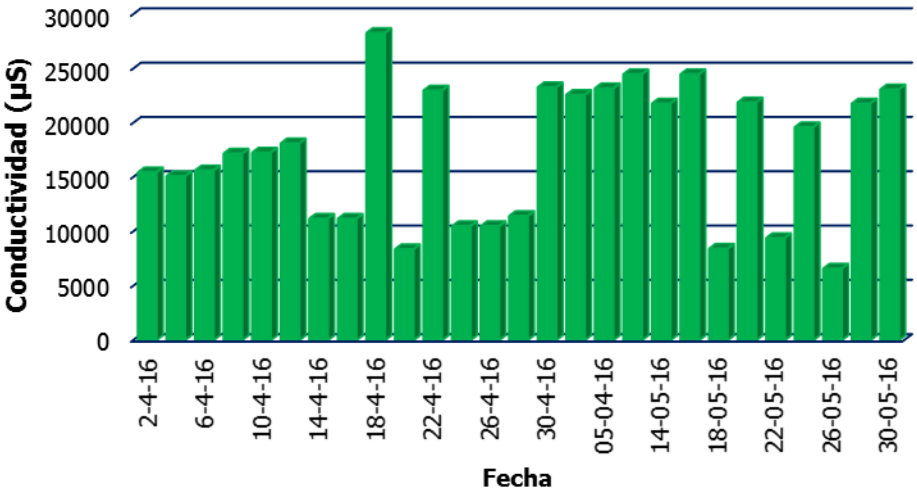


Figura 26. Variación estacional de la conductividad del AR a pH 9.0.

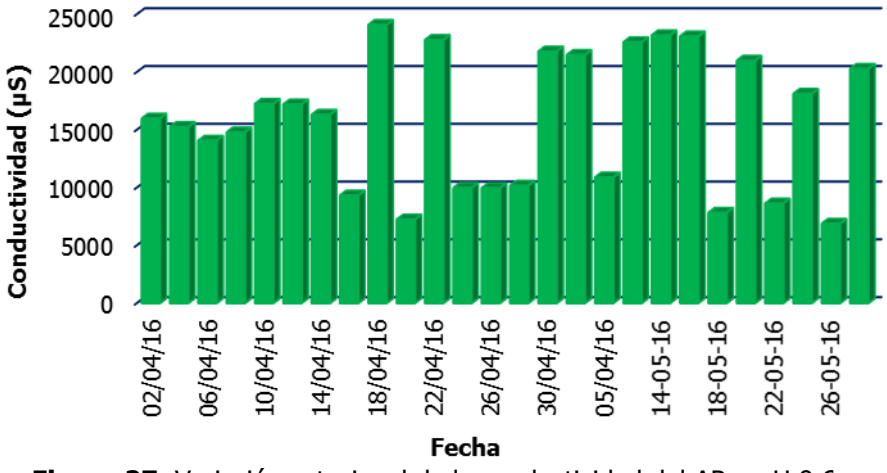


Figura 27. Variación estacional de la conductividad del AR a pH 9.6.

En la Figura 28 se muestra los resultados de los SDT después de la precipitación de la estruvita del AR a pH 9.0, presentando un rango de 4.51 a 18.91 g/L. También se puede apreciar que a partir del 30 de Abril se observa una tendencia a la alza en la concentración de los SDT excepto por los días previos a esta fecha, además de los días 18, 22 y 26 de Mayo.

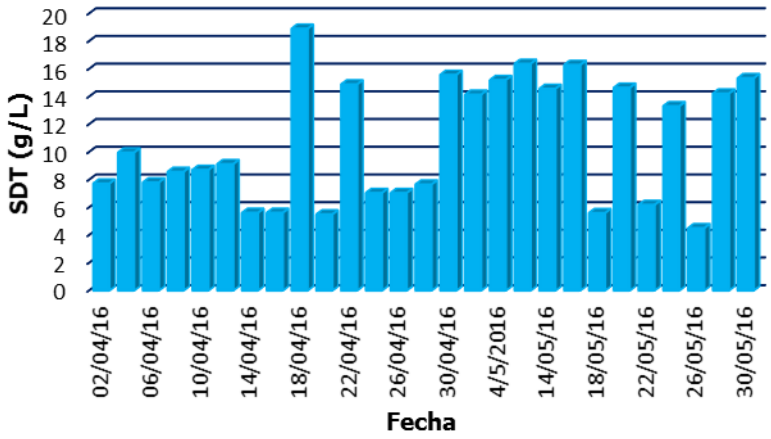


Figura 28. Variación estacional de los SDT del AR a pH 9.0.

Sin embargo, como se observa en la Figura 29, los resultados después de la precipitación de la estruvita con AR a pH 9.6 presentaron un rango de 4.62 a 16.06 g/L. En todo caso, más de la mitad rebasa 8 g/L excepto por 15 muestras que superan esa concentración.

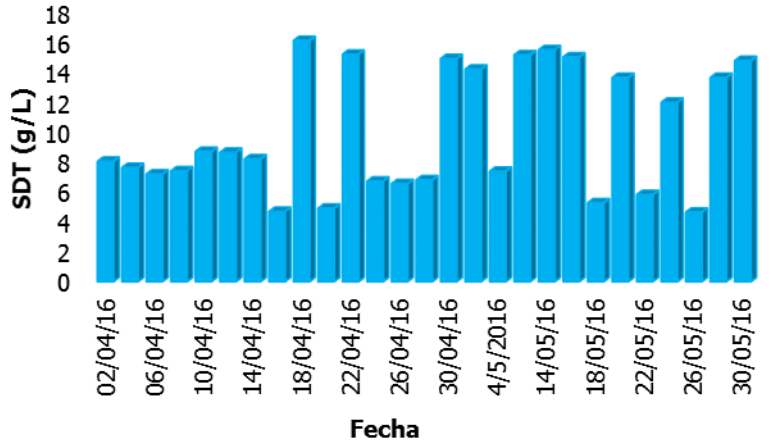


Figura 29. Variación estacional de los SDT del AR a pH 9.6.

En la Figura 30 se muestran los resultados de la variación estacional de la Dureza expresada como mg/L de $CaCO_3$ después de la precipitación de la estruvita del AR a pH 9.0, en donde se puede observar que en todas las fechas se presentaron valores que no sobrepasaron los 17500 mg/L de $CaCO_3$, excepto el día 18 de Abril, presentando una dureza de 30250 mg/L de $CaCO_3$.

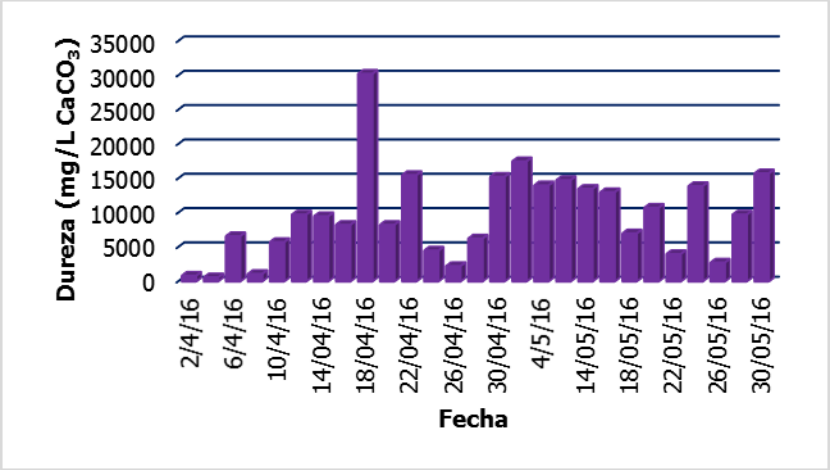


Figura 30. Variación estacional de la dureza del AR a pH 9.0.

De igual forma, en la Figura 31 se muestran los resultados de la variación estacional de la Dureza después de la precipitación de la estruvita del AR a pH 9.6, en donde se puede observar que presentan la misma tendencia que a pH 9.0, presentando valores menores a 16000 mg/L de $CaCO_3$, excepto el día 30 de Abril en donde se presentó una concentración de 16500 mg/L de $CaCO_3$, pero este resultado es mucho menor al de la dureza máxima a pH 9.0.

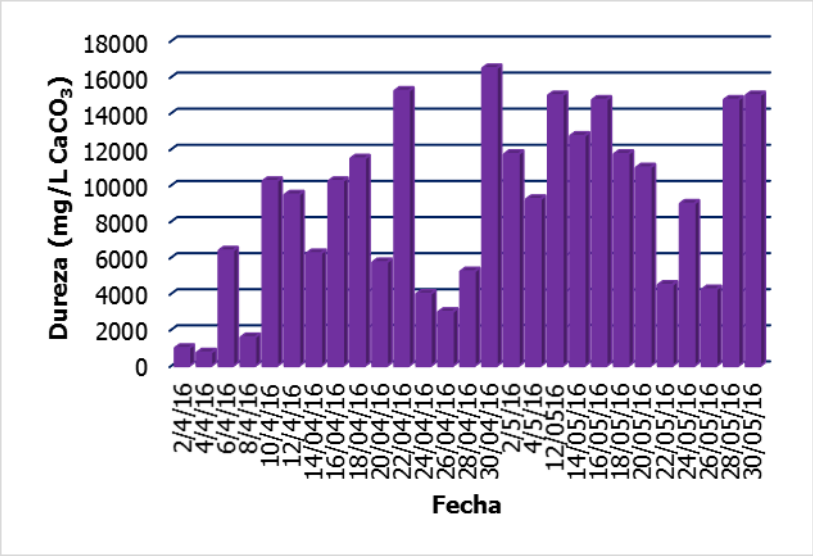


Figura 31. Variación estacional de la dureza del AR a pH 9.6.

4.6 Caracterización del producto

Como ya se mencionó en el apartado 2.4.4.6 y 2.4.4.3.1, el producto de la remoción de fosfatos y amonio del AR es un sólido blanco en forma de polvo fino, donde se puede observar la similitud en el color de los precipitados obtenidos de los experimentos con reactivos puros (Figura 32a) y con AR (Figura 32b).

Figura 32. Precipitado de forma sintética (a) y con AR (b).

4.6.1 Espectroscopía de energía de dispersión (EDS) de estruvita sintética

A continuación se muestran los resultados del análisis elemental del precipitado de la síntesis de estruvita sintética utilizando como fuente de Mg^{+2} el reactivo puro (Figura 33) y estruvita con salmuera amarga de $MgCl_2$ como fuente de Mg^{+2} (Figura 34). En la Figura 33 se muestra el EDS de la estruvita obteniéndose en el sólido porcentajes atómicos del 68.35 % para Oxígeno, 17.08 % para Fósforo, 9.71 % para Magnesio, 4.50 % para Cloro y 0.36 % para Potasio.

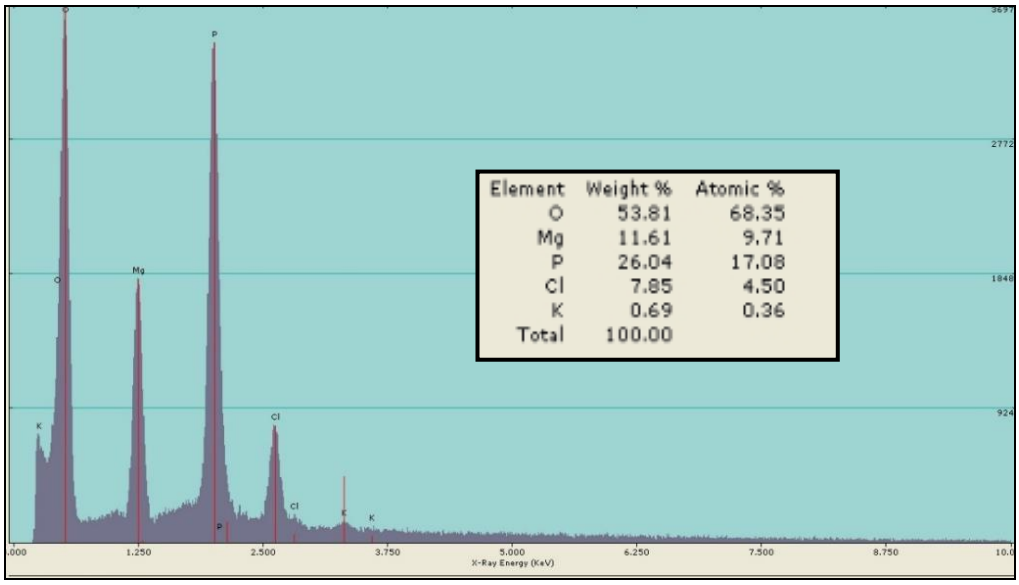


Figura 33. EDS de estruvita sintética con $MgCl_2 \bullet 6H_2O$

Mientras que en la Figura 34 se muestra el EDS de la estruvita obteniéndose en el sólido porcentajes atómicos del 72.51 % de Oxígeno, 6.93 % de Magnesio, 3.99 % de Fósforo, 15.70 % de Cloro y por último Calcio y Sodio con 0.43 %. Cabe mencionar que la señal del nitrógeno no aparece debido a que esta técnica no se puede aplicar para la cuantificación de este elemento.

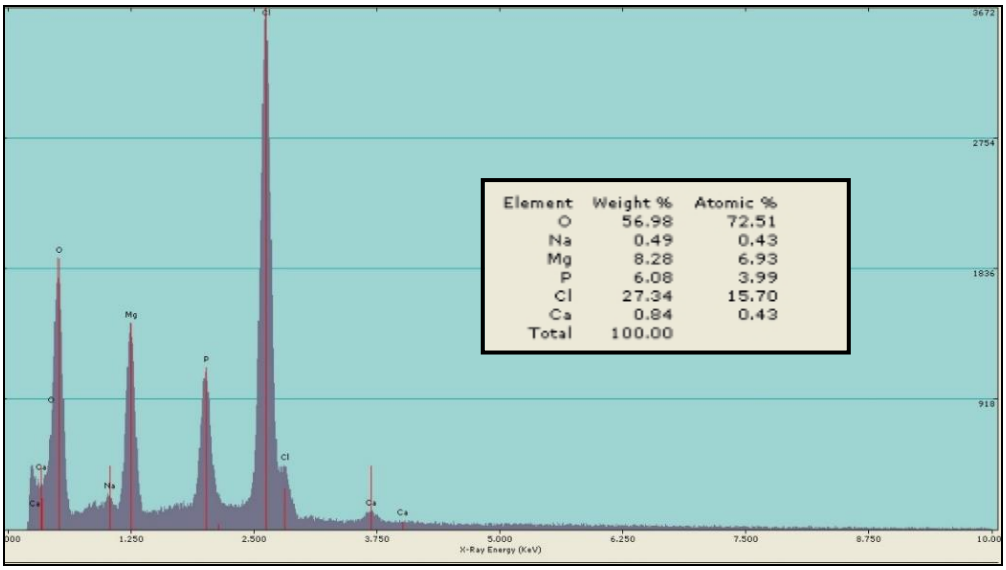


Figura 34. EDS de estruvita con salmuera amarga $MgCl_2$.

4.6.2 Espectroscopía de energía de dispersión (EDS) de la formación de estruvita con AR.

Los resultados de EDS del experimento con AR a pH 9.0 utilizando salmuera amarga de $MgCl_2$ se muestran en la Figura 35. Como se puede observar, los porcentajes atómicos del sólido de estruvita fueron de 66.98 % de Oxígeno, 19.53 % de Fósforo, 10.16 % de Magnesio, 2.08 % de Cloro, 0.96 % de Potasio, 0.15 % de Sodio y 0.13 % de Calcio.

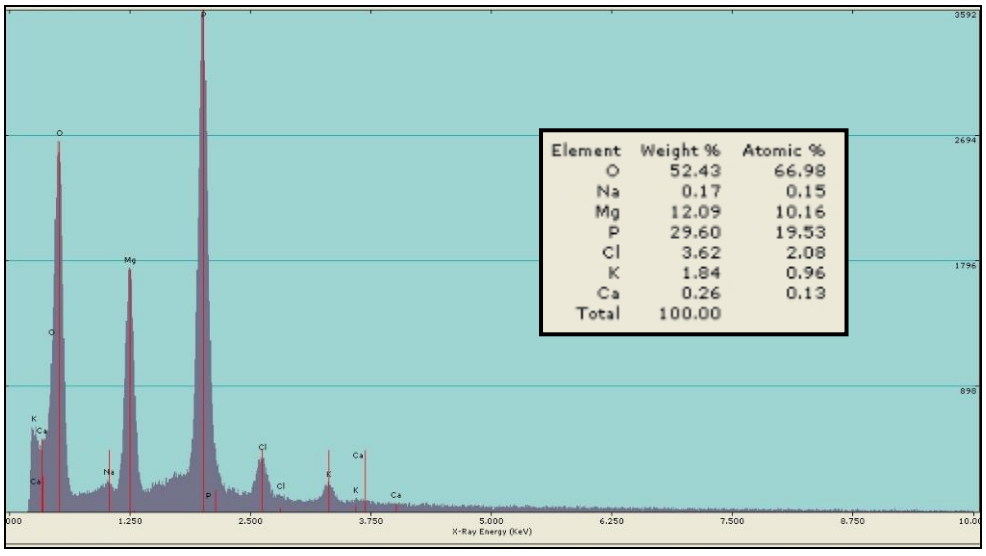


Figura 35. EDS de estruvita a partir de AR a pH 9.0.

El análisis elemental del sólido de estruvita con AR a pH 9.6 con la salmuera amarga presentaron porcentajes atómicos de 66.58 % de Oxígeno, 20.58 % de Fósforo, 10.33 % de Magnesio, 1.15 % de Cloro, 0.86 % de Potasio, 0.34 % de Sodio y 0.16 % de Calcio (Figura 36).

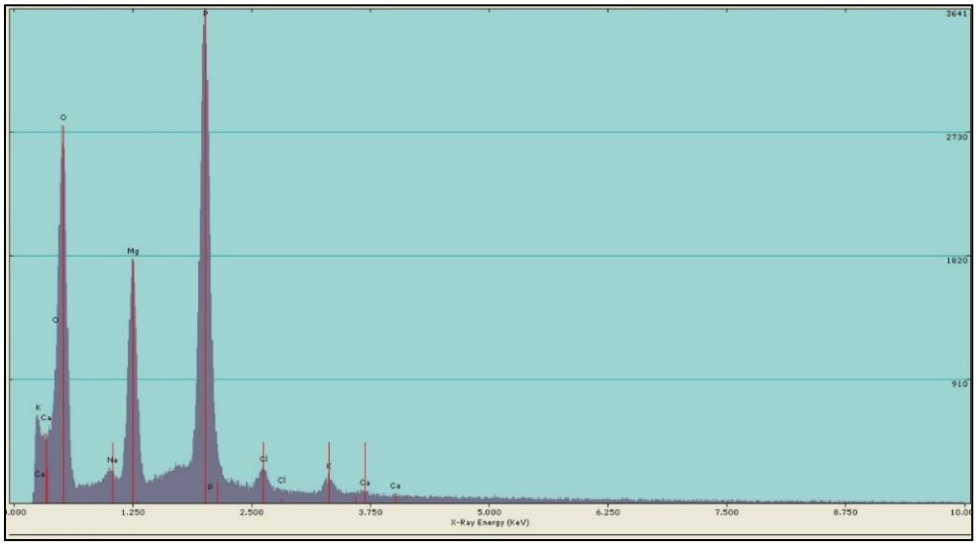


Figura 36. EDS de estruvita a partir de AR a pH 9.6.

4.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de estruvita sintética

En la Figura 37 de puede observar la morfología del precipitado de estruvita sintética con reactivo y en la Figura 38 con la salmuera amarga. En la SEM de la estruvita sintética con reactivo se puede apreciar aglomerados de forma prisma-rectangular mientras que en el SEM del precipitado con salmuera amarga se observan aglomerados no muy definidos, ambos con tamaños menores a 60 µm.

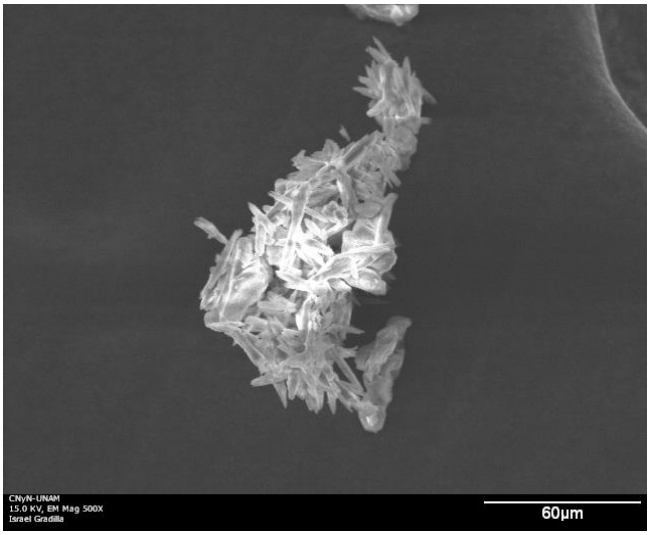


Figura 37. Micrografías del precipitado con reactivo.

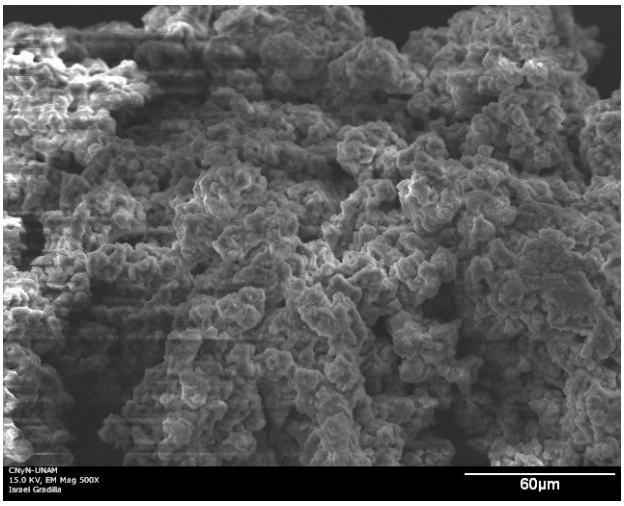


Figura 38. Micrografías del precipitado con salmuera amarga de $MgCl_2$.

4.6.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de estruvita con AR.

Como resultado del análisis de morfología del precipitado de estruvita a partir de AR a pH 9.0 y pH 9.6 se obtuvo que ambos precipitados muestran aglomeraciones de prisma con base rectangular con un tamaño menor a los 60 µm (Figura 39).

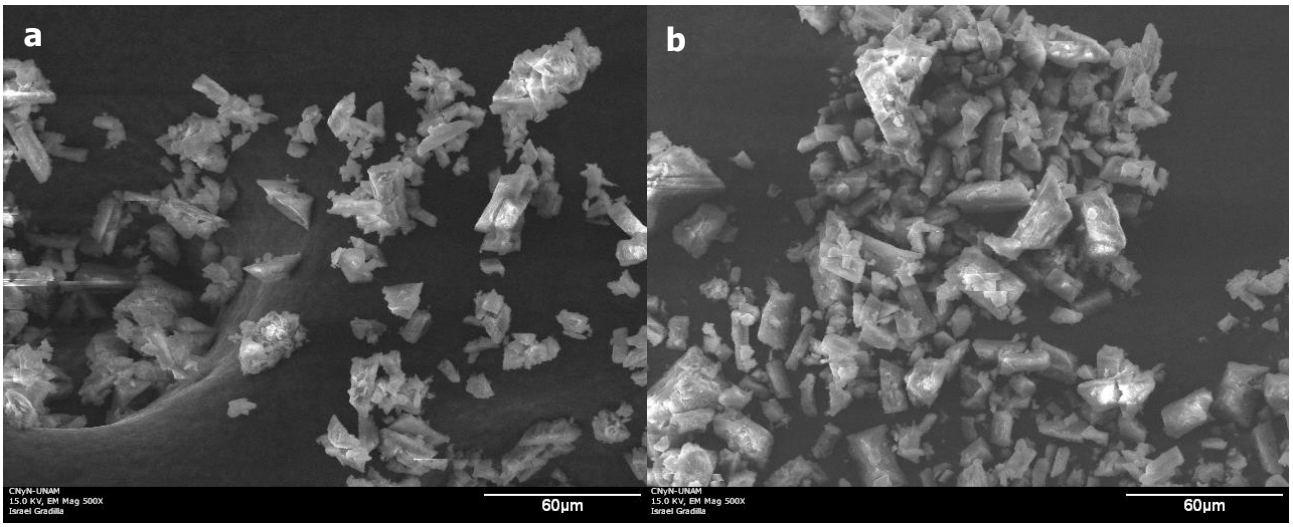
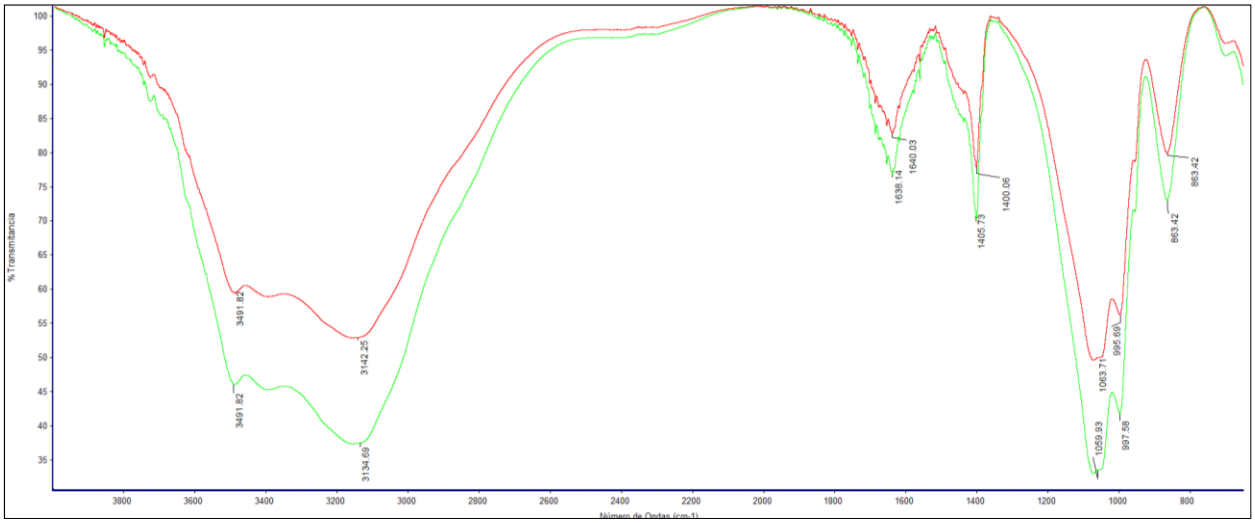


Figura 39. SEM del precipitado de estruvita a (a) pH 9.0 y (b) pH 9.6.

4.6.5 Espectroscopía de Infrarrojo del precipitado de estruvita sintética

En la Figura 40 se muestran los espectros de Infrarrojo de las muestras de estruvita sintética con $MgCl_2 \bullet 6H_2O$ y estruvita sintética con la salmuera amarga de $MgCl_2$.

El análisis de los espectros de IR, muestran una banda fuerte y ancha a 3397-3005 cm^{-1} correspondiente a la señal de vibración de estiramiento del enlace O-H; a 3500-3134 cm^{-1} se observa una banda media de vibración de estiramiento asimétrico correspondiente al ión NH_4^+; a 1638 cm^{-1} se observa una banda débil-ancha correspondiente a la vibración de flexión del enlace N-H; a 1000-1070 cm^{-1} se observa una banda fuerte-ancha de vibración de estiramiento asimétrico correspondiente al ión PO_4^{3-}; a 863 cm^{-1} se identificó una banda fuerte-ancha correspondiente a la vibración de flexión del enlace P-O; y por último, a 1400 cm^{-1} se identificó una banda fuerte-ancha característica del ión Mg^{2+}. Como se pude apreciar en los espectros de ambos precipitados, se identificaron los mismos grupos funcionales.



4.6.6 Espectroscopía de Infrarrojo del precipitado de estruvita con AR

A continuación se presentan el resultado del análisis de los grupos funcionales de los precipitados de estruvita a partir de AR a pH 9.0 (Figura 41) y a pH 9.6 (Figura 42). En la Figura 36 se muestra que ambos espectros presentan a 3397-3005 cm^{-1} una banda fuerte-ancha perteneciente a la vibración de estiramiento del enlace O-H; a 3500-3134 cm^{-1} una banda media correspondiente a la vibración de estiramiento asimétrico del ión NH_4^+; a 1655 cm^{-1} se identificó una banda de intensidad débil-ancha correspondiente a la vibración de flexión del enlace N-H; a 1000-1080 cm^{-1} se identificó una señal de intensidad fuerte-ancha correspondiente a la vibración de estiramiento asimétrico del ión PO_4^{3-}; a 885 cm^{-1} se identificó una señal de intensidad fuerte-ancha correspondiente a la vibración de flexión del enlace P-O; a 1458-1400 cm^{-1} se identificó una señal de intensidad fuerte-ancha característica del ión Mg^{2+}. Como se observa en los espectros de ambos precipitados, presentan los mismos grupos funcionales.

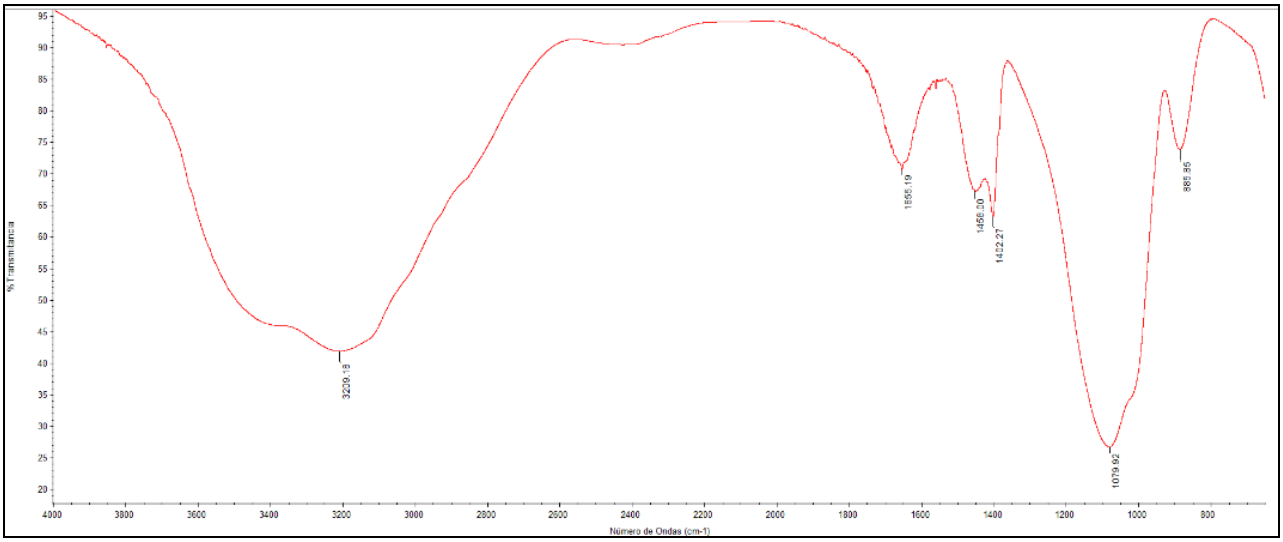


Figura 41. IR del precipitado de AR a pH 9.0.

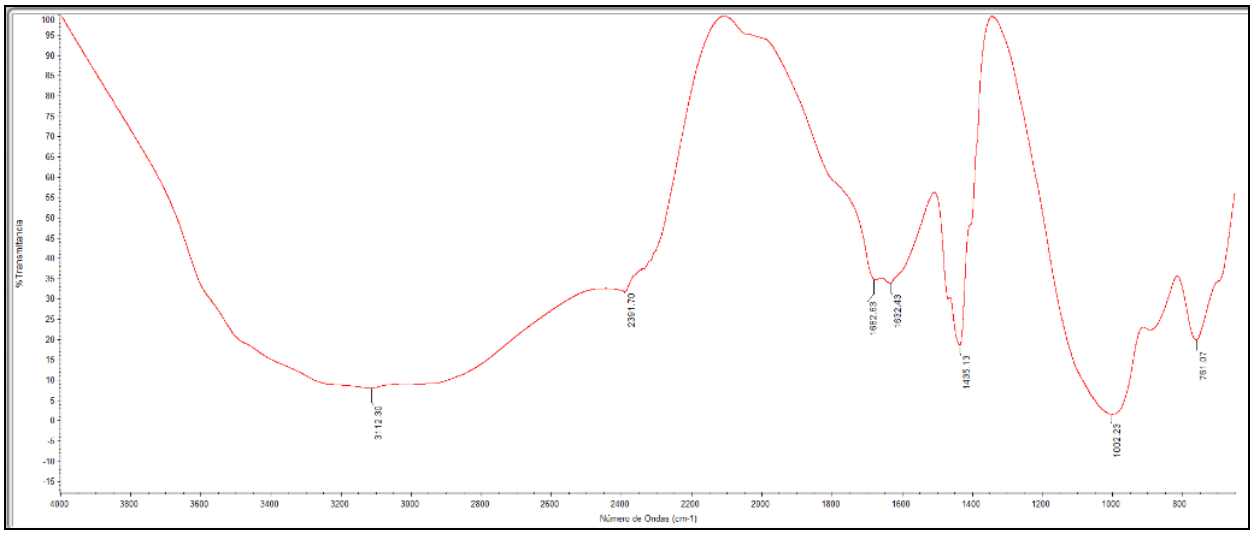


Figura 42. IR del precipitado de AR a pH 9.6.

Capítulo 5

Discusión de Resultados

5.1 Calidad del agua de la PTAR ¨La Morita¨

De acuerdo a los resultados presentados en el apartado 4.1 de este documento, se identificó como el punto crítico del proceso de depuración del AR en la PTAR el punto de la entrada de la centrífuga debido a que obtuvieron las mayores concentraciones de $N\text{-}NH_3$ y PO_4^{-3} y de esta manera obtener el precipitado de estruvita al eliminar del agua muestreada en este punto dichos contaminantes, aunque posiblemente esperaríamos el mismo resultado si se hiciera la remoción de estos en otros puntos de la PTAR.

En cuanto a la comparación de los resultados de los análisis en el punto crítico de la PTAR correspondientes a las concentraciones de P total realizados por la CESPT y UABC, la gran diferencia que presentan probablemente se deba a la diferencia en los horarios en la toma de muestra provocando que las condiciones del agua sean diferentes, como posiblemente sea la concentración de los aditivos que se utilizan en la depuración, por ejemplo la cantidad de polímero adicionada en el proceso de floculación-coagulación de sólidos dando como resultado menores concentraciones en la muestra tomada por el personal de la CESPT de este parámetro y que se muestran en la Tabla V.

En el caso de las concentraciones de compuestos nitrogenados, no se pudo hacer una comparación por la falta de un factor de conversión en las unidades que se expresaron estos resultados, pero posiblemente si llegáramos a homologar las unidades los resultados obtenidos serían similares a lo que se obtuvo con P total, es decir, probablemente nuestros resultados sean mayores a los de la CESPT por las mismas razones que originaron el resultado de P total.

5.2 Variación estacional de las concentraciones de amonio y fosfato

Como se detalló en el apartado 4.2, la marcada variación de la concentración de $N\text{-}NH_3$ entre los meses de Abril y Mayo probablemente se debió a tres factores; el primero de ellos posiblemente sea por las diferencias en la composición de las descargas provenientes de aguas domésticas e industriales que llegan a esta PTAR, siendo mayor la carga de estos contaminantes al finalizar el mes de Abril.

El otro factor puede ser las diferencias en la eficiencia del proceso de depuración en las lagunas de aireación, en donde en esta parte del proceso se lleva a cabo la mayor remoción de la materia orgánica que genera a este contaminante mediante microorganismos, los cuales al presentarse condiciones de temperatura ambiente diferentes en ambos meses dando como resultado variaciones en su eficiencia.

El último factor posiblemente se deba a que en el mes de Abril se reportaron temperaturas máximas promedio de 22 °C, llevándose a cabo una mayor desorción de la carga nitrogenada en el AR, comparado con el mes de Mayo, en el cual se reportaron temperaturas máximas promedio de 19 °C dando como resultado una menor desorción y una mayor concentración de este contaminante.

Las concentraciones de PO_4^{-3} presentaron un comportamiento similar que las concentraciones de $N\text{-}NH_3$, y al igual que éste los posibles factores que originaron este resultado se deban a las diferencias en la composición de las descargas provenientes de aguas domésticas e industriales en ambos meses, siendo mayores en el mes de Mayo o por la eficiencia del proceso el cual se ve afectado por las temperaturas en las cuales actúan los microrganismo en el proceso de remoción, siendo mejores las condiciones en el mes de Abril que en Mayo.

5.3 Variación estacional de la Conductividad, SDT y Dureza total del AR

De acuerdo a los resultados del apartado 4.3, la conductividad del AR presentó valores numéricos muy altos por la alta concentración de SDT presentes debido a que su composición en el punto crítico está conformada por una mezcla de los lodos generados por los reactores biológicos, el clarificador y los filtros de arena del proceso de la depuración del AR por lo que se esperaba un incremento respecto a la concentración de este parámetro.

En cuanto a la concentración estacional de los SDT, los valores numéricos presentan una tendencia a la alza a finales del mes de Abril, presentando este comportamiento concordancia con los resultados de conductividad del AR, es decir, cuanto mayor sea la conductividad eléctrica, mayor será la cantidad de sales disueltas en el AR. Este

resultado concuerda con la eficiencia en la remoción en el tratamiento del AR, es decir, en el mes de Mayo al presentarse mayores concentraciones de $N\text{-}NH_3$ y PO_4^{-3} (y ser pobre la remoción), las concentraciones tanto de Conductividad y SDT también fue mayor, comparada con los resultados obtenidos en el periodo de muestreo del mes de Mayo.

La variación en la concentración de la dureza en el AR presentó en la mayoría de las muestras valores que no excedían los 500 mg/L de $CaCO_3$, valor de concentración que representa al límite máximo permisible de acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994 durante el periodo de muestreo. Este resultado probablemente se deba al comportamiento inverso entre este parámetro y las concentraciones de SDT y conductividad en el AR, es decir, a menor dureza que presente el AR, mayores son los valores de conductividad y SDT, resultado que concuerda con otros trabajos publicados (Heredia, 2012).

5.4 Remoción de amonio y fosfato en el AR

En remoción de $N\text{-}NH_3$ mediante la precipitación de estruvita con AR a pH de 9.0 (Figura 1, Anexo II) se obtuvieron consecutivamente valores altos de porcentaje de remoción en el mes de Mayo, excepto el día 18 de Mayo en donde el porcentaje fue inferior al 22 %. Mientras que en Abril del total de muestras, tres presentaron valores bajos de remoción los días 12, 20 y 28, con porcentajes por debajo del 33 %. Estos resultados en donde se presentaron bajos porcentajes de remoción probablemente se deban a que estas muestras presentaron bajas concentraciones iniciales de amonio, contrario a los altos porcentajes de remoción que presentaron las muestras con mayores concentraciones.

En cuanto a los resultados de remoción de $N\text{-}NH_3$ a pH 9.6 (Figura 1, Anexo II), se observa que la mayoría de las muestras presentan porcentajes más altos comparados con los obtenidos de estas mismas muestras a pH 9.0. De igual forma, los días 28 de Abril y 18 de Mayo fueron los días en donde se obtuvieron los porcentajes de remoción más bajos, y al igual que en los resultados de porcentajes bajos a pH 9.0, estas muestras presentaron bajas concentraciones iniciales de amonio. Esta diferencia en los

porcentajes de remoción a estos dos valores de pH presentan concordancia con lo reportado por Zhang et al. (2009), en donde se observa que el pH óptimo para llevar a cabo la remoción de N-NH_3 es a 9.5. Por lo contrario, la remoción a valores de pH por debajo y por encima de este valor, presentan menores porcentajes de remoción.

Los resultados de remoción de PO_4^{-3} por la precipitación de estruvita con AR a pH de 9.0 y 9.6 presentan altos porcentajes, siendo ligeramente mayores los porcentajes de remoción a pH 9.6 en la mayoría de las muestras. Este comportamiento no se observó en el resultado del día 16 de Abril, debido a la baja concentración inicial de PO_4^{-3}, lo cual coincide con lo reportado en otro estudio en donde se comprueba que cuando se modifica la relación molar entre Mg^{+2}, NH_4^+ y PO_4^{-3} en la formación de estruvita, al presentar la menor relación molar PO_4^{-3}, menor será el porcentaje de remoción (Zhang et al., 2009). En cuanto a las diferencias en los porcentajes de remoción en los dos valores de pH en las que se realizaron, al igual que en la remoción de N-NH_3, el pH óptimo es de 9.5 (Zhang et al., 2009), por tal razón se obtuvieron mejores porcentajes a 9.6.

5.5 Conductividad, SDT y Dureza en el AR después de la remoción de N-NH_3 y PO_4^{-3}

Como se explicó en el apartado 4.5, los resultados de conductividad después de la remoción de N-NH_3 y PO_4^{-3} por precipitación de estruvita con AR a pH 9.0 y pH 9.6, presentaron un comportamiento similar a excepción del día 4 de Mayo a pH 9.6, en donde presentó un valor inferior en comparación con el de pH 9.0 en esta misma fecha. Cabe señalar que los mayores valores de conductividad del AR fueron a pH 9.0, esto debido a que a este valor de pH se obtienen menores porcentajes de remoción y por ende la conductividad es mayor por presentar el AR mayores concentraciones de especies iónicas. De igual forma, este planteamiento puede explicar la razón por la cual la conductividad a pH 9.6 fue menor que a pH de 9.0.

En cuanto a la concentración de los SDT, estos presentaron un comportamiento similar que la conductividad, es decir, los valores obtenidos a pH 9.6 fueron menores que los

valores a 9.0 teniendo como fundamento este resultado el mismo que en los resultados de conductividad, excepto en el resultado de la muestra del día 14 de Mayo el cual probablemente se deba a un posible error en las mediciones al momento de analizar la muestra, lo cual tiene sentido por ser el único resultado que no presenta el comportamiento.

Los resultados obtenidos de la dureza después de la remoción de $N\text{-}NH_3$ y PO_4^{-3} presentan en su mayoría una tendencia inversa en cuanto a la concentración de este parámetro, es decir, como se discutió anteriormente en la parte de los porcentajes de remoción, uno esperaría que se presentaran menores valores a pH 9.6 que a 9.0 debido a que este parámetro se fundamenta en la concentración de todos los iones alcalinotérreos presentes en el agua (iones calcio, magnesio, bario y estroncio en forma de carbonatos y bicarbonatos), por presentarse una mayor remoción de Mg^{+2} y una parte de Ca^{+2}. Siete de las 28 muestras a pH 9.6 presentan valores menores de este parámetro entendiéndose que precipitaron en mayor proporción, pero el resto de las muestras, independientemente que presentaron altos porcentajes de remoción, probablemente en el influente del AR las muestras presentaron mayores concentraciones de estos metales alcalinos, principalmente bario y estroncio, debido a las diversas descargas industriales y domesticas que posiblemente presentaban altas concentraciones de estos iones.

5.6 Caracterización del producto

Como se mencionó en la parte de los resultados, la estruvita obtenida con reactivos puros y con AR utilizando como fuente de magnesio salmuera de $MgCl_2$, presento un aspecto acorde a lo reportado en la literatura, el cual fue un polvo de color blanco.

La caracterización elemental por EDS de la estruvita obtenida con reactivos puros y con AR mostro evidencia de la presencia de los elementos principales que la conforman, que en este caso son Mg, P, O los cuales presentaron los porcentajes más altos, pero de igual manera se identificaron traza de otros elementos como K, Na, Cl y Ca, los

cuales en el caso de la estruvita obtenida con reactivos puros probablemente su presencia se deba a que los reactivos pudieran estar contaminados o por trazas de sales provenientes del agua con la que se lavó el material. En el caso de la estruvita obtenida con el AR la presencia de estos elementos probablemente se deba a la carga en el agua residual. En ambos casos la presencia de Cl se deba al residual dejado por la salmuera amarga, además de que todos los productos no se lavaron previo a su análisis.

En cuanto a la morfología de la estruvita analizada por SEM, todos los productos obtenidos en los diferentes experimentos presentaron formas como de agujas en el caso de la estruvita obtenida con reactivos puros sin salmuera, forma de prisma en el caso de la estruvita obtenida con reactivos puros y salmuera como fuente de magnesio y por último en el caso de la estruvita obtenida con AR y salmuera como fuente de magnesio presento formas de prisma y algunos de los cristales sin una forma definida, presentando tamaños irregulares entre los 10 y 40 µm, lo cual presenta concordancia con lo reportado en otros estudios (Banks et al., 1975; Zhang et al., 2009).

La caracterización de la estruvita por espectroscopía de Infrarrojo concuerda con lo reportado por Zhang et al. (2009) en todos los productos obtenidos bajo las diferentes condiciones. Como ya se mencionó en la parte de los resultados, los espectros muestran suficiente evidencia sobre las señales que identifican la presencia de Mg^{+2}, PO_4^{-3}, NH_4^{+} y la del enlace P-O, confirmando la obtención de este producto.

Capítulo 6

Conclusiones

Durante el periodo exploratorio de muestreo en la PTAR se identificó como punto crítico la entrada de la centrífuga, punto del proceso de mayores concentraciones de los contaminantes del agua en cuestión comparado con los otros puntos del proceso (como el efluente, clarificador y tanque de lixiviados).

En cuanto al comportamiento de la PTAR presenta una variación estacional en las concentraciones de los parámetros que se monitorean, dándonos evidencia de las diferencias en los tipos de descargas de AR que entran a la PTAR, haciendo complicado su estandarización en su funcionamiento.

Se desarrolló el proceso de remoción de $N\text{-}NH_3$ y PO_4^{-3} en AR mediante su precipitación como estruvita con salmuera amarga de $MgCl_2$ como fuente de magnesio, como una metodología innovadora y sustentable que permite la remoción de contaminantes y una alternativa para el reusó de ART.

Las diferencias en el pH durante la remoción de los contaminantes es un factor importante, presentándose mejores rendimientos cuando se mantiene al sistema a un pH entre 9.5 y 9.6, además de las altas concentraciones de Mg^{+2}, $N\text{-}NH_3$ y PO_4^{-3} presentes en el AR.

Una ventaja que se refleja al utilizar salmuera como fuente de Mg^{+2} sobre otro tipo de fuentes, como la magnesita (sólido), es que solo requiere adicionarse al sistema o diluirse previamente para ser utilizada, lo cual confirma que el uso de la salmuera podría tener una mayor factibilidad técnica y económica.

El producto o precipitado de estruvita obtenido del tratamiento del AR pueden ser utilizado como fertilizante, confirmando la sustentabilidad del proceso desarrollado.

La caracterización de los precipitados durante los diferentes experimentos nos permite confirmar que en todos los casos se obtuvo estruvita.

Para tener un mejor conocimiento en el comportamiento de la PTAR se recomienda hacer más estudios en donde se tome un mayor número de muestras en diferentes horarios y periodos durante un año o más de tal manera que nos muestre un mejor

panorama en cuanto a su comportamiento estacional, identificar las fuentes que originan al AR y que hacen que varíen las concentraciones de los contaminantes que se depuran.

Por último, la utilización de la precipitación química utilizando salmuera amarga se podría aplicar en la depuración del AR en la PTAR para que en el efluente se pudiera obtener una calidad del agua suficientemente buena, hablando específicamente de las concentraciones de $N\text{-}NH_3$ y PO_4^{-3}, y posteriormente se pueda facilitar su reúso al remover otros contaminantes que no incluimos en este estudio para después ser inyectada en manto freático o para su uso directo y de esta manera solucionar la problemática de la escases de agua en el estado o la región.

Anexos

Anexo I. Tablas

Tabla I. Concentraciones iniciales de NH_3-N y PO_4^{-3} presentes en el AR.

Fecha	Parámetro (mg/L)		Fecha	Parámetro (mg/L)	
	[N-NH_3]	**[PO_4^{-3}]**		**[N-NH_3]**	**[PO_4^{-3}]**
29/03/16	506.30	1800	28/04/16	362.50	1080
31/03/16	643.75	1900	30/04/16	862.50	3225
2/4/16	462.50	1800	2/5/16	993.75	3600
4/4/16	462.50	1850	4/5/16	781.25	1075
6/4/16	618.75	1750	6/5/16	1131.50	3600
8/4/16	693.75	2050	12/0516	1131.50	3500
10/4/16	556.25	2000	14/05/16	1275.00	3400
12/4/16	277.50	2100	16/05/16	1381.25	3400
14/04/16	531.25	2050	18/05/16	291.25	810
16/04/16	193.50	725	20/05/16	1243.75	3175
18/04/16	818.75	3575	22/05/16	1058.00	940
20/04/16	147.50	2700	24/05/16	1050.00	2675
22/04/16	675.00	3125	26/05/16	968.75	2600
24/04/16	219.87	1025	28/05/16	1031.25	2775
26/04/16	257.50	940	30/05/16	1162.50	3125

Anexo II. Figuras

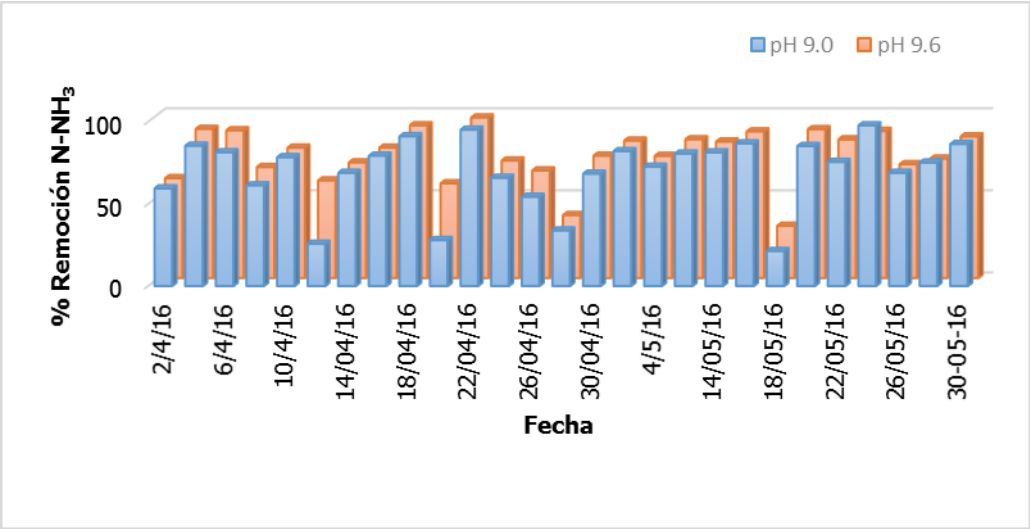


Figura 1. Comparación de porcentaje de remoción de $N\text{-}NH_3$ con AR a pH 9.0 y 9.6

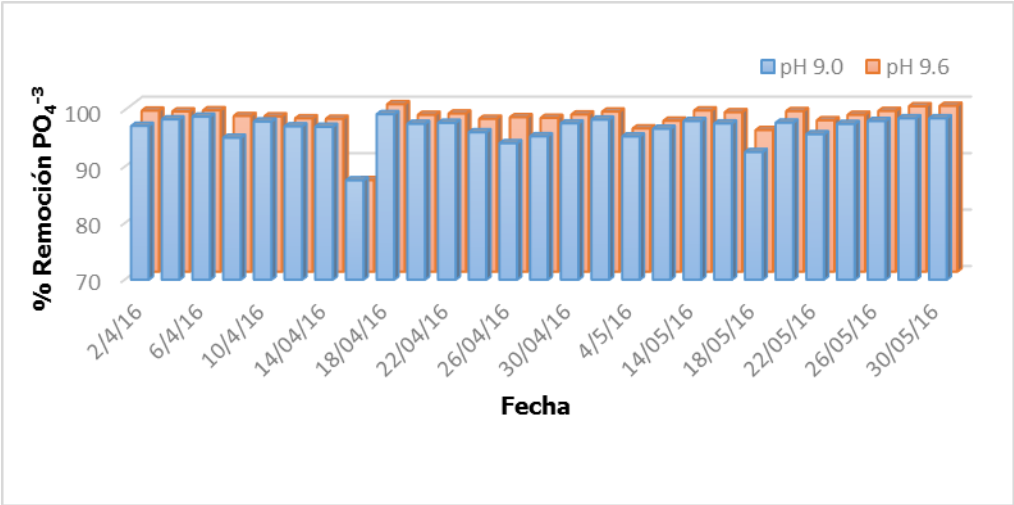


Figura 2. Comparación de porcentaje de remoción de PO_4^{-3} con AR a pH 9.0 y 9.6

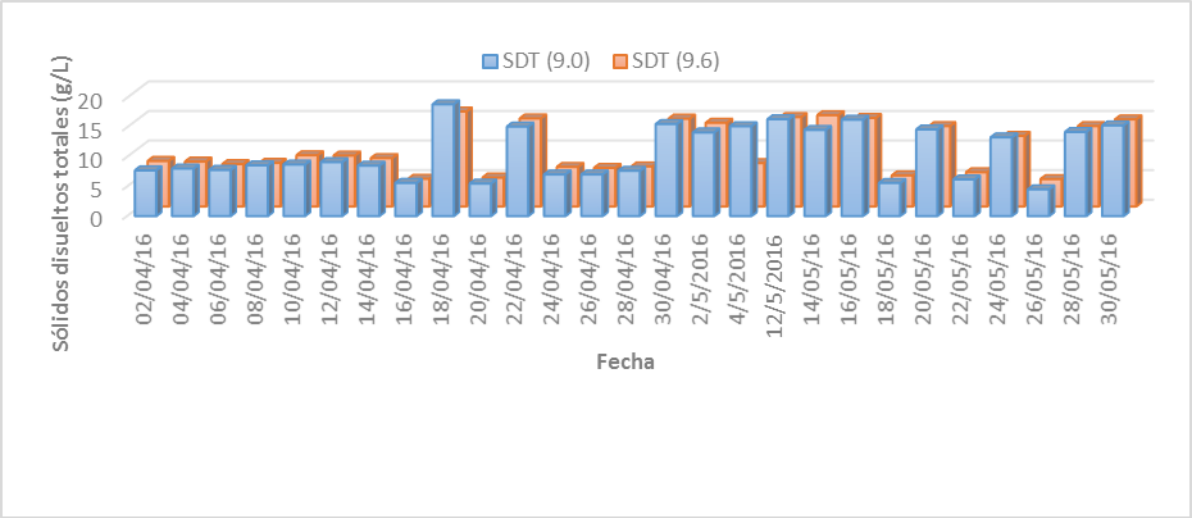


Figura 3. Porcentaje de conductividad después de la precipitación con AR a pH 9.0 y 9.6.

Referencias

1. Banks E., R. Chianell, R. Korensteinz, 1975. Crystal Chemistry of Struvite Analogs of the Type MgMP04.6H28 (M+ = K^+, Rb^+, Cs^+, $T^{1+,}$ $NH4^+$) Inorganic Chemistry, **14**, 1634.
2. Borgerding J., 1972. Phosphate deposits in digestion systems. J. Water Pollut. Control Fed. 44, 813–819. Brett S., Guy J., Morse G. K. and Lester J. N., 1997. Phosphorus Removal and Recovery Technologies. Selper Publications, London.
3. Castells X., 2012. Tratamiento y Valoración Energética de Residuos, Ediciones Días de Santos Albasanz,2 28037 Madrid.
4. CESPT, 2009. http://www.cuidoelagua.org/empapate/aguaresiduales/gal_plantas.html.
5. CESPT, 2009. http://www.cuidoelagua.org/empapate/aguaresiduales/mapaplantas.html.
6. CESPT, 2014. Resultados satisfactorio viñedo experimental de Cespt
7. CESPT, 2016. http://www.cespt.gob.mx/culturaagua/articulo_aguaresiduales.html.
8. Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana (CESPT), 2014. http://www.cespt.gob.mx/ServNoticias/VerNoticia.aspx?id=616, file:///C:/Users/Diego%20Rodriguez/Downloads/CESPT_BC.pdf.
9. Contreras A., Molero M., Ciencia y tecnología del medioambiente. Universidad Nacional de Educación a Distancia Madrid, 2011. Edición digital: octubre de 2011.
10. De los Santos J., 2009.Evaluación de la eficiencia de remoción de amonio (NH_4^+) y calcio del efluente de una planta de tratamiento de aguas residual por medio de adsorción con zeolitas, Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana.
11. Gijzen H., 2001. Low Cost Wastewater Treatment and Potentials for Re-use. A Cleaner Production Approach to Wastewater Management, IHE: (International Institute for Hydraulic, Infrastructural and Environmental Engineering, Delft, Holanda.

12. Gobierno del estado, 2015. http://www.bajacalifornia.gob.mx/portal/nuestro_estado/municipios/tijuana/medio_tij.jsp (3 diciembre de 2016).
13. Hao X. D., C. C. Wang, L. Lan and Loosdrecht M. C. M. Van, 2009. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Calcium. Water science and technology, Beijing, China. http://www.cespt.gob.mx/ServNoticias/VerNoticia.aspx?id=593.
14. Le Corre, K. S., Valsami-Jones E., Hobbs P., and Parsons S. A., 2005. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. Journal of Crystal Growth., S. L..
15. Morell I., Hernández F., 2000. El agua en Castellón: un reto para el siglo XXI**,** Castelló de la Plana: Publicación de la Universidad Jaume I,D.L. 2000.
16. Mullin, J. W., 1992. Crystallization. Butterworth, Heinemann, Oxford, UK.
17. Navarro-Chaparro K., Rivera P., Sánchez R., 2016. Water management analysis of the city of Tijuana, Baja California: Critical factors and challenges, Estudios Fronterizos, nueva época, vol. 17, núm. 33, enero-junio de 2016, pp. 53-82.
18. Ohlinger, K. N., Young, T. M., and Schroeder, E. D., 1999. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. Journal of Environmental Engineering, S. L.
19. Oscar Sanchez, Monica Herzig, Eduardo Peters, Roberto Marquez y Luis Zambrano. Perspectivas sobre conservación de ecosistemas acuáticos en Mexico, Formación: S y G Editores, S.A. de C.V, 2007.
20. Osorio X., Torres J., Sánchez M., 2010. Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes, Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales, Ediciones Días de Santos basanz,2 28037 Madrid.
21. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD), 2011.

22. Programa para Mejorar la Calidad de Aire, de la Zona Metropolitana de Tijuana, Tecate y Playas de Rosarito 2012-2020, 2012. Gobierno del Estado de Baja California.
23. Ramalho R. S., Jiménez –Beltrán D, De Lora F., 2003. Tratamiento de aguas residuales / Introduction to Wasterwater Treatment Processes, Editorial Reverté, S.A. Barcelona-Bogota-Buenos Aires-Caracas-Mexico, 2da. Edición, paginas 636 y 637.
24. Ramesh K., Parimal P., 2015. Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review, Durgapur 713209, India.
25. Ramos o. Raudel, Sepulveda M. Ruben, Villalobos M. Francisco,2003.Agua en el ambiente:muestreo y análisis, Mexicali, Baja California UABC, Editorial Plaza Valdes.
26. Russell, P., 1988. Plant nutrients in soil phosphates. In: Wild, A (Edit) Soil conditions and plant Growth. 11th Edition. Longinan Scientific and Technical pp:696-742.
27. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), 2011. Estadísticas del agua en México, edición 2011.
28. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, NMX-AA-026-1980-análisis de agua - Determinación de nitrógeno total kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
29. Servicio Geológico Mexicano, 2008. Panorama Minero del Estado de Baja California Sur http://defiendelasierra.org/wp-content/uploads/Panorama-Minero-de-BCS.pdf.
30. Stratful, M. D. Scrimshaw and J. N. Lester**,** 2001. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. Water research.,Great Britain.
31. Thanh N., y Biswas A., 1990. Environmetally-Sound Water Management. Oxford University Press, New York.

32. Vernon L. Snoeyink y David Jenkins,1999. Química del agua, Editorial Limusa, Mexico.
33. Weber W., 1979. Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos, Editorial Reverté, S.A. (Sevilla) Reimpresión: Febrero de 2003.
34. Zhang T., Ding L.,, Hongqiang R., 2008. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation, China.