



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CULIACÁN
División de Estudios de Posgrado e Investigación

TESIS

**RECUPERACIÓN DE NUTRIENTES DE AGUAS RESIDUALES
AGRÍCOLAS DE SINALOA MEDIANTE UN SISTEMA DE
TRATAMIENTO SUSTENTADO EN UN PROCESO DE OXIDACIÓN
AVANZADA**

PRESENTADA ANTE EL DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CULIACÁN EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS
REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

presenta:

Ing. Reyes Prado Manuel Antonio

Directores de Tesis

Dr. Leonel Ernesto Amábilis Sosa

Asesoras

**Dra. Blenda Ramírez Pereda
Dra. Hilda Karina Ramírez**

Culiacán, Sinaloa, México, noviembre ,2020



Culiacán, Sin., **05/noviembre/2020**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OFICIO No.: DEPI-226/XI/2020

ASUNTO: Autorización de Impresión de Tesis

**ING. MANUEL ANTONIO REYES PRADO
ESTUDIANTE DE LA MAestrÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
PRESENTE.-**

Por medio de la presente y en virtud de que ha completado los requisitos para el examen de grado de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería, se concede autorización para la impresión de la tesis titulada "Recuperación de nutrientes de aguas residuales agrícolas de Sinaloa mediante un sistema de tratamiento sustentado en un proceso de oxidación avanzada".

Sin otro particular reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica



**M.C. MARÍA ARACELY MARTÍNEZ AMAYA
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

C.c.p. Archivo



HOJA AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Culiacán

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Culiacán, Sin., **20/octubre/2020**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OFICIO No.: DEPI-4MCI/X/2020

ASUNTO: Recomendación de Impresión de Tesis

ING. MANUEL ANTONIO REYES PRADO
ESTUDIANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
P R E S E N T E.-

Por medio de la presente y en virtud de que este comité ha revisado y aprobado el trabajo de tesis a su cargo titulado "**Recuperación de nutrientes de aguas residuales agrícolas de Sinaloa mediante un sistema de tratamiento sustentado en un proceso de oxidación avanzada**". Este comité recomienda la autorización para la impresión de su tesis.

Sin otro particular reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

Dr. Leonel Ernesto Amábilis Sosa
Director de tesis

Dra. Blenda Ramírez Pereda
Revisor

Dra. Hilda Karina Ramírez Medina
Revisora

C.c.p. Archivo



Juan de Dios Bätz 310 Pte. Col. Guadalupe, Culiacán, Sinaloa, C.P. 80220

Tel. 01 (667) 713-3804 y 454-0100

www.tecnm.mx | culiacan.tecnm.mx



AGRADECIMIENTO

El presente trabajo forma parte del proyecto CONACYT Problemas Nacionales 2017_1 5020, a través del cual se pudieron realizar los trabajos de campo y analíticos.

Agradezco al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Culiacán, así como a la División de Estudios de Posgrado e Investigación por brindarme la oportunidad de realizar mi maestría en sus instalaciones de laboratorio logrando así desarrollar mi nivel académico y poder realizar este proyecto de tesis.

Al Presidente C. Omar Muñoz Torres y al secretario Ing. Marco Meraz como parte del módulo de riego II-3 “El Grande” por su colaboración al permitir y facilitar los muestreos necesarios para la toma de agua residual agrícola que permitió el desarrollo de este proyecto de tesis.

A mi comité de maestría Dr. Leonel Ernesto Amábilis Sosa, Dra. Hilda Karina Ramírez Medina y Dra. Blenda Ramírez Pereda por guiarme para lograr culminar este proyecto y brindarme las herramientas para mi formación académica.

DEDICATORIA

A mis padres, por estar siempre para mí; por escucharme, apoyarme, aconsejarme e incluso regañarme, todo pensando en hacer de mi un hombre de bien. Por las enseñanzas y valores que me inculcaron que me convierten en la persona que soy, por el esfuerzo que realizan todos los días y me enseñan a ser constante en ello ante las altas y bajas de la vida, les dedico que es un orgullo para mí llegar hasta este momento de culminar mi maestría. A mi abuela Rosario y mis hermanos Nemed, Monserrat y Fernando que me han brindado el apoyo incondicional y me han dado los ánimos para no desistir hasta llegar al final de mis metas.

A mi asesor Dr. Leonel Ernesto Amábilis Sosa quien ha sido un excelente guía académico en el transcurso de este proyecto de tesis y me ha brindado la oportunidad de adquirir nuevos conocimientos en mi transcurso de la maestría siendo un gran profesor y amigo, contando siempre con mi respeto y admiración.

A mis amigos dentro del posgrado del ITC por brindarme el apoyo y su amistad. A Sait por ser un gran amigo ya que sin su apoyo hubiera sido muy distinto el trayecto de mi maestría, así también externo esta dedicación a Cinthia, Kimberly, Jhonatan, José Luis y Karime que en los días más difíciles ellos nunca me dejaron de brindar su apoyo y me alentaron a confiar en mis capacidades para salir adelante.

Dedico también este logro a mis guías de vida Librado Prado y Gregorio Reyes que no se encuentran conmigo, pero siempre los llevo presentes.

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Por la presente declaro que, el presente trabajo de investigación de tesis de maestría es original, resultado de mi trabajo profesional, el cual no he copiado de otras tesis similares, artículos, memorias de congresos, entre otros, en versión digital o impresa. Caso contrario, menciono explícitamente su origen o autor, tanto en el cuerpo del texto, figuras, cuadros, tablas u otros que tengan derechos de autor.

También, declaro que este trabajo de tesis de maestría que pongo en consideración para evaluación no ha sido presentado anteriormente para obtener algún grado académico o título, ni ha sido publicado en sitio alguno. Estoy consciente de que el hecho de no respetar los derechos de autor y cometer plagio, es objeto de sanciones bajo la normativa que rige al Tecnológico Nacional de México.

De identificarse falsificación, plagio, fraude, o que el trabajo de tesis de maestría haya sido publicado anteriormente; asumo las consecuencias y sanciones que de mi acción se deriven, responsabilizándome por todas las cargas pecuniarias o legales que se deriven de ello sometiéndome a la normas establecidas y vigentes del Tecnológico Nacional de México.



Ing. Reyes Prado Manuel Antonio

RESUMEN

El crecimiento de las actividades agrícolas ha traído consecuencias como la generación de aguas residuales agrícolas (ARA) donde al no ser aprovechadas, en el proceso de irrigación de cultivos, son vertidas en drenajes agrícolas los cuales se caracterizan por la presencia de plaguicidas organoclorados, organofosforados, piretroides y carbamatos. Hoy en día no se tienen implementados sistemas de tratamientos adecuados para ARA que permitan llevar a cabo su tratamiento.

Con base a lo anterior, se realizó la configuración de un sistema UV/H₂O₂ para investigar la recuperación de nutrientes y remoción de contaminantes presentes en ARA. La muestra sometida en este estudio fue agua real obtenida de un drenaje agrícola perteneciente a un módulo de riego que destaca por su cobertura en superficie de siembra y demanda del recurso hídrico. Se emplearon distintas relaciones de H₂O₂/DQO de 0.5:1, 0.75:1 y 0.83:1 para la dosificación de H₂O₂. Con la finalidad de conocer los compuestos químicos que se obtendrían bajo las condiciones de operación del sistema UV/H₂O₂ se realizaron diagramas de Pourbaix que permitieron que el proceso lograra altas eficiencias de mineralización. Una vez configurado el POA se aplicó experimentalmente la metodología de superficie de respuesta (MSR) variando los tiempos de residencia hidráulica y dosificación de H₂O₂ para lograr optimizar el sistema de tratamiento en términos de remoción de DQO y la recuperación de nutrientes.

Los resultados obtenidos en el sistema UV/H₂O₂ optimizado presentaron eficiencias del 95% en términos de remoción de DQO, además de que se logró la recuperación de nutrientes en el efluente del sistema. Al respecto, se obtuvo un efluente con concentraciones de nitratos y fosfatos 200% y 100% mayores a la inicial. En conjunto, estos resultados permiten identificar al sistema UV/H₂O₂ como una alternativa técnicamente viable en el tratamiento ARA al lograr remoción de materia orgánica principalmente representada por plaguicidas y altos contenidos de nitrógeno y fósforo en forma asimilable por los cultivos, lo que sugiere futuros estudios para evaluar su reúso en el sector agrícola, lo cual coadyuva directamente a los problemas de disponibilidad de agua y excesivo uso de fertilizantes.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Antecedentes	4
1.1.1	Aguas residuales.....	4
1.1.2	Aguas residuales agrícolas	9
1.1.3	Implicaciones ambientales y de salud pública de las aguas residuales agrícolas 11	
1.1.4	Sistemas de tratamientos de aguas residuales agrícolas.....	12
1.1.5	Procesos de oxidación avanzada (POA)	13
1.1.6	Sistemas de tratamiento híbridos.....	15
1.2	Planteamiento del problema	17
1.3	Objetivos	18
1.3.1	Objetivo General	18
1.3.2	Objetivos específicos	18
1.4	Justificación.....	19
1.5	Hipótesis.....	20
2	FUNDAMENTO TEÓRICO	21
2.1	Zona agrícola de Sinaloa	21
2.2	Agroquímicos	21
2.2.1	Fertilizantes	22
2.2.2	Plaguicidas	22
2.2.3	Clasificación por tipo de concentración:.....	23
2.2.4	Clasificación por tipo de organismos que controlan	24
2.2.5	Clasificación por modo de acción	24

2.2.6	Clasificación por naturaleza química	24
2.3	Aguas residuales agrícolas	28
2.4	Tratamiento de aguas residuales.....	28
2.4.1	Procesos biológicos	30
2.4.2	Tratamiento avanzado.....	30
2.4.3	Procesos de oxidación avanzada	31
3	METODOLOGÍA.....	37
3.1	Obtención del agua residual	37
3.1.1	Delimitación de la zona de muestreo	37
3.1.2	Campañas de muestreo	39
3.2	Determinaciones analíticas	40
3.3	Análisis teórico de la recuperación de nutrientes	42
3.4	Selección del proceso de oxidación avanzada empleado	44
3.5	Diseño y configuración del sistema UV/H ₂ O ₂	44
3.6	Diseño experimental para la optimización del sistema UV/H ₂ O ₂	46
3.7	Análisis estadísticos	49
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
4.1	Caracterización del ARA	50
4.2	Análisis teórico de recuperación de nutrientes	51
4.3	Optimización del sistema de tratamiento UV/H ₂ O ₂	55
4.3.1	Verificación de normalidad y homocedasticidad de las pruebas	56
4.3.2	Análisis de varianza para la optimización del sistema UV/H ₂ O ₂	58
4.3.3	Optimización de la remoción de DQO en el sistema UV/H ₂ O ₂	64
4.3.4	Optimización y evaluación de la obtención de nutrientes durante el tratamiento del agua residual agrícola en el sistema UV/H ₂ O ₂	67

4.3.4.2 Optimización y evaluación de la obtención de nitratos	70
4.3.5 Condiciones de operación óptimas mediante análisis de deseabilidad.....	73
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	76
6 REFERENCIAS.....	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Producción y tratamiento de aguas residuales municipales en países con las mayores poblaciones urbanas. Modificado de FAO (2020). NR = no reportado.....	5
Tabla 2 Concentración típica de contaminantes en aguas residuales de diferentes países. Tomado de Rossetti et al. (2017) y Sandoval & Mantilla (2015).....	6
Tabla 3 Regulación de descargas de aguas residuales en el mundo.	7
Tabla 4 Normas Oficiales Mexicanas para la regulación de descarga de aguas residuales.	9
Tabla 5 Comparación de resultados de diferentes POA para plaguicidas. Modificado de Oturan & Aaron (2014)	14
Tabla 6 . Superficie, número de usuarios, volúmenes concesionados del Distrito de Riego 010 Culiacán-Humaya, Sinaloa(Moreno Armenta et al., 2018).	39
Tabla 7 Parámetros y métodos de análisis para caracterización de ARA.....	41
Tabla 8 Evaluación de relaciones H ₂ O ₂ /DQO para el tratamiento de ARA	45
Tabla 9 Factores y niveles del diseño experimental con variables de respuesta.....	47
Tabla 10 Diseño central compuesto por triplicado para optimización de UV/H ₂ O ₂	48
Tabla 11 Caracterización del ARA obtenida en el módulo de riego II-3, de las temporadas otoño-invierno 2019 y primavera-verano 2020.	50
Tabla 12 Distribución de resultados experimentales en hoja de trabajo del software Statgraphics para la optimización del sistema de tratamiento.	56
Tabla 13 Pruebas de normalidad para nitratos.....	57
Tabla 14 Pruebas de normalidad para fosfatos	58
Tabla 15 ANOVA de resultados del diseño central compuesto.....	59
Tabla 16 ANOVA para remoción de DQO.	65
Tabla 17 ANOVA para el incremento de P-PO ₄ en el sistema UV/H ₂ O ₂	68
Tabla 18 ANOVA para variable de incremento de N-NO ₃	71
Tabla 19 Tratamiento de ARA mediante sistema UV/H ₂ O ₂ bajo condiciones óptimas de operación	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura química de plaguicidas organoclorados; a) DDT, b) dieldrín y c) endosulfán. .	26
Figura 2 Estructura química de plaguicidas organofosforados; a) malatión, b) metilparatión y c) diazinón.	26
Figura 3 Estructura química de plaguicidas carbamatos; a) aldicarb, b) carbofuran y c) metomilo.	27
Figura 4 Estructura química de plaguicidas piretroides; a) cipermetrina, b) deltametrina y c) permetrina.	28
Figura 5 Clasificación de diferentes POA y sus escalas de implementación. Modificado de Miklos et al (2018).	33
Figura 6 Ubicación geográfica del distrito 010 Culiacán-Humaya. Modificado de Moreno Armenta et al. (2018).	38
Figura 7 Distribución geográfica de los módulos de riego del distrito de riego 010. Tomado de Leyva-Morales et al (2014).	39
Figura 8 a) Dren principal del módulo de riego II-3 para la toma de muestras, b) Recolección de muestras y preservación para transportar a laboratorio.	40
Figura 9 Software HSC Chemistry para el desarrollo de diagramas de Pourbaix.	43
Figura 10 Reactor de luz UV para tratamiento de oxidación avanzada UV/H ₂ O ₂	44
Figura 11 Esquema de tratamiento del sistema UV/H ₂ O ₂ acoplado a bomba peristáltica para mezcla homogénea de la dosis de H ₂ O ₂	45
Figura 12 Peróxido de hidrógeno al 30% de grado analítico para la dosificación durante la operación del sistema UV/H ₂ O ₂	46
Figura 13 Diagrama de Pourbaix para identificación de las diferentes especies químicas del carbono bajo diferentes condiciones de pH y pOR.	53
Figura 14 Diagrama de Pourbaix para identificación de las diferentes especies químicas del nitrógeno bajo diferentes condiciones de pH y pOR.	53
Figura 15 Diagrama de Pourbaix para identificación de las diferentes especies químicas del fósforo bajo diferentes condiciones de pH y pOR.	54
Figura 16 Diagrama de Pourbaix para identificación de parámetros de operación para la formación de nutrientes y mineralización de los COR en el sistema UV/H ₂ O ₂	54

Figura 17 Gráfico de probabilidad normal de nitratos.....	57
Figura 18 Gráfico de probabilidad normal para fosfatos.....	58
Figura 19 Valores promedio de remoción de DQO en función de dosis H ₂ O ₂ ,	60
Figura 20 Valores promedio de remoción de DQO en función de TRH.	60
Figura 21 Valores promedio de incremento de N-NO ₃ en función de dosis H ₂ O ₂	62
Figura 22 Valores promedio de incremento de N-NO ₃ en función de TRH.	62
Figura 23 Valores promedio de incremento de P-PO ₄ en función de dosis H ₂ O ₂	63
Figura 24 Valores promedio de incremento de P-PO ₄ en función de TRH.	63
Figura 25 Diagrama de Pareto estandarizada para remoción de DQO.	65
Figura 26 Gráfica de efectos principales estandarizados para remoción de DQO.	66
Figura 27 Gráfico de comportamiento de la remoción de DQO en función de la interacción de TRH y Dosis H ₂ O ₂	67
Figura 28 Gráfico de contorno de interacción de los factores con porcentaje de remoción de DQO.	67
Figura 29 Diagrama de Pareto y efectos principales para incremento de P-PO ₄	69
Figura 30 Gráfico de comportamiento del incremento de P-PO ₄ en función de la interacción de TRH y Dosis H ₂ O ₂	70
Figura 31 Gráfico de contorno de interacción de los factores con porcentaje de incremento de P-PO ₄	70
Figura 32 Gráfico de Pareto y efectos principales para incremento de N-NO ₃	72
Figura 33 Gráfico de comportamiento del incremento de N-NO en función de la interacción de TRH y Dosis H ₂ O ₂	73
Figura 34 Gráfico de contorno de interacción de los factores con porcentaje de incremento de nitratos.....	73
Figura 35 Gráfico de deseabilidad entre la remoción de DQO e incremento de nitrógeno y fósforo.	74

Nomenclatura y acrónimos

AD	Anderson-Darling
ARA	Aguas residuales agrícolas
CE	Conductividad eléctrica
COP	Contaminantes orgánicos persistentes
COT	Carbono orgánico total
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DCC	Diseño central compuesto
DQO	Demanda química de oxígeno
KS	Kolmogorov-Smirnov
Min	Minutos
MSR	Metodología de superficie de respuesta
NOM	Norma Oficial Mexicana
NTK	Nitrógeno total Kjeldahl
pH	Potencial hidrógeno
POA	Procesos de oxidación avanzada
pOR	Potencial óxido-reducción
PT	Fósforo total
SST	Sólidos suspendidos totales
TRH	Tiempo de residencia hidráulico
UV	Ultravioleta

1 INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, el acelerado crecimiento demográfico requiere que las prácticas agrícolas se encuentren en constante desarrollo para satisfacer la alta demanda de alimentos. Esto implica un aumento de las superficies sembradas y producción de alimentos cada vez mayor. Para ello, la agricultura tiende a desarrollar nuevas técnicas de cultivo como el uso de agroquímicos que permitan mejorar rendimientos en la producción, y a su vez una mayor demanda de agua dulce para el sector agrícola.

Con este desarrollo, el sector agrícola se ha convertido en una de las principales fuentes de contaminación mediante el uso de agroquímicos en exceso que, al no ser aprovechados por completo, pasan a ser contaminantes para el medio ambiente, ya que se infiltran en el suelo después del proceso de irrigación hasta llegar a los drenes agrícolas o también pueden ser transportados por la escorrentía superficial según las características hidrogeográficas de la cuenca. En ambos casos, se da lugar a las aguas residuales agrícolas (ARA) que causan un impacto negativo en los cuerpos de agua superficiales (Mendivil-García et al., 2020).

Aunado a lo anterior, la importancia del agua a nivel mundial ha sido enfocada principalmente en la cantidad de agua, la eficiencia del uso del agua y los problemas de asignación. De manera aditiva, la gestión deficiente de las aguas residuales ha creado graves problemas de calidad del agua en muchas partes del mundo, empeorando la crisis del recurso hídrico (Mateo-Sagasta et al., 2017).

La escasez del agua no se debe a una ausencia física del recurso, sino a una reducción de la calidad del recurso por contaminación, dando lugar a una menor disponibilidad de manera segura. En efecto, en la Unión Europea, el 38% de los cuerpos de agua están significativamente bajo la presión de la contaminación agrícola (WWAP, 2015). En los Estados Unidos de América, la agricultura es la principal fuente de contaminación en ríos y arroyos, la segunda fuente principal en humedales y la tercera fuente principal en lagos (USEPA, 2017).

La agricultura es una de las actividades primarias más importantes en México, al grado de estar posicionado como la séptima nación con mayor superficie de riego, con una irrigación de 6.5 millones de hectáreas por lo que consume el 76.8% de su agua dulce disponible. El estado de Sinaloa es una de las regiones agrícolas más

importantes del país en superficie y producción. En este estado, se practica la agricultura más tecnificada y moderna del país desde hace cuatro décadas, por lo que las necesidades hídricas del estado son elevadas (Peinado et al., 2014). Sinaloa cuenta con la presencia de 11 cuencas hidrológicas que permiten cubrir las necesidades de irrigación de los campos por diferentes métodos, lo cual ha contribuido a ser líder en la producción de hortalizas, granos y otros productos agrícolas (Zavala Cabanillas, 2013).

Debido al desarrollo de la agricultura se ha generado una dependencia del uso de agroquímicos para evitar pérdidas por la presencia de plagas. El volumen de producción de plaguicidas en México para 2019 fue de 81,878 t (INEGI, 2019) y se estima que en Sinaloa se aplica cerca del 30% del total de plaguicidas utilizados en la zona noroeste de México (Leyva Morales et al., 2014). Para Sinaloa, se estima que se asigna en el Distrito de Riego 010 una cantidad de 734.27 millones de metros cúbicos (Millm^3) de los cuales solo el 45% es aprovechada en el caso de cultivos de maíz (Mendoza Pérez et al., 2018). Por lo cual se puede considerar que una gran cantidad de esa ARA generada contiene plaguicidas organofosforados, piretroides y carbamatos empleados en el sector agrícola además de residuos de organoclorados (Leyva Morales, 2014).

Actualmente, las plantas de tratamiento de aguas residuales cuentan con sistemas convencionales que no están diseñados para tratar las ARA generadas en el estado de Sinaloa. Por otra parte, existen sistemas cuyo mecanismo de remoción son los procesos de oxidación avanzada (POA) como la radiación UV/ H_2O_2 , Fenton, Foto-Fenton, Ozono/UV y ultrasonido, que pueden ser configurados para remover hasta un 95% los agroquímicos presentes en las ARA (Deng & Zhao, 2015).

Se ha estudiado la integración de diferentes POA acoplados a sistemas biológicos para afrontar las limitaciones que se encuentran dentro de los procesos o tratamientos convencionales y para mejorar la eficiencia en el tratamiento de aguas residuales. Un ejemplo son los sistemas de tratamiento híbridos donde se integran diferentes configuraciones, ya sea acoplando dos sistemas biológicos, un sistema biológico con un POA, o utilizando dos procesos de oxidación avanzada (Ávila et al., 2013). Un ejemplo es el tratamiento de contaminantes recalcitrantes a través de

humedales artificiales acoplado con POA fotoquímico, cuyo efluente fue posible de ser reutilizado para el riego de áreas verdes (Oller et al., 2011).

Se ha estudiado el uso de sistemas híbridos para el tratamiento y recuperación de nutrientes de las aguas residuales. Al respecto, Machado et al.(2015) mencionan que la combinación de humedales artificiales (HA) con POA podría permitir una mejora de la sostenibilidad en los tratamientos de aguas residuales al incrementar las remociones de DQO, nitrógeno y fósforo totales. Además, mencionan que es posible el tratamiento eficiente de compuestos orgánicos persistentes como los plaguicidas. Algunos estudios sugieren que el reúso de agua residual tratada tiene beneficios al incrementar la producción de cultivos y disminuir los costos de fertilizante en cultivos como el trigo (Al-Busaidi. & Ahmed, 2014), uva cebada y chicharos (Mcheik et al., 2017).

Además de la materia orgánica disuelta, las ARA de Sinaloa se caracterizan por altas concentraciones de nitrógeno y fósforo que oscilan entre 32 y 120 mg/l respectivamente (Roé-Sosa et al., 2019). Estos compuestos sufren transformaciones dentro de los POA, pero no son eliminados al ser cuantificados en sus formas totales, dado que los POA solo propician reacciones de oxidación (Rodríguez-Mata et al., 2019; Ortiz-Marín et al., 2020). Con base en todo lo anterior, el presente proyecto se enfoca en implementar y optimizar un sistema de tratamiento sustentado en un POA para recuperar nutrientes de las ARA del estado de Sinaloa, caracterizadas por sus altos contenidos de nitrógeno y fósforo, y obtener un efluente apto para ser reutilizado en el sector agrícola.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Aguas residuales

Los niveles actuales de generación de aguas residuales es información globalmente importante para planes de acción destinados al tratamiento de aguas residuales y al uso productivo de las mismas en sectores tales como agrícola, acuícola, forestales e industriales de procesos en general. Sagasta et al. (2015) reportan que en todo el mundo se producen más de 330 km³/año de aguas residuales municipales. Países como China, India, Estados Unidos, Indonesia, Brasil, Japón y Rusia producen más de 175 km³ de aguas residuales al año, lo que representa más de la mitad de la producción mundial de aguas residuales municipales. En la Tabla 1 se muestran los países que representan más del 80% de la población urbana mundial, de los cuales se produce un volumen estimado de 273 km³ de aguas residuales anualmente.

Tabla 1 Producción y tratamiento de aguas residuales municipales en países con las mayores poblaciones urbanas. Modificado de FAO (2020). NR = no reportado

País	Agua residual municipal (km ³)		
	Producida	Año	Agua tratada
Estados Unidos	60.41	2008	45.35
China	48.51	2013	49.31
Japón	16.93	2011	11.56
India	15.44	2011	4.42
Indonesia	14.28	2012	NR
Rusia	12.32	2011	NR
Rep. de Corea	7.84	2011	6.58
Brasil	7.468	2016	4.05
México	7.41	2017	4.29
Egipto	7.08	2012	3.71
Canadá	6.07	2017	5.8
Alemania	5.3	2007	5.18
España	5.21	2016	4.69
Tailandia	5.11	2012	1.17
Turquía	4.5	2016	3.84
Malasia	4.22	2009	2.6
Reino Unido	4.09	2011	4.05
Francia	4	2012	3.77
Italia	3.93	2007	3.9
Irán	3.55	2010	0.89
Sudáfrica	3.54	2009	1.92
Pakistán	3.06	2011	0.55
Venezuela	2.9	1996	0.93
Argentina	2.46	2010	0.29
Colombia	2.4	2010	0.15
Polonia	2.17	2013	1.316
Australia	2.09	2008	2
Vietnam	1.97	2012	0.197
Países Bajos	1.92	2017	1.92
Arabia Saudita	1.55	2010	1.06
Argelia	1.5	2017	0.4
Filipinas	1.26	2011	NR
Perú	1	2011	0.28
Iraq	0.85	2016	0.4
Bangladesh	0.73	2000	NR

En el trabajo realizado por Rossetti et al. (2017) se indica que el método más simple para caracterizar las aguas residuales es la determinación de parámetros como demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), sólidos suspendidos totales SST, nitrógeno total Kjeldahl (NTK) y fósforo total (PT). En la Tabla 2 se pueden observar los datos de concentración de contaminantes para aguas residuales que presentan distintos países.

Tabla 2 Concentración típica de contaminantes en aguas residuales de diferentes países. Tomado de Rossetti et al. (2017) y Sandoval & Mantilla (2015)

Parámetros mg/l	País								
	Dinamarca	Italia	Hungría	Estados Unidos	Reino Unido	Jordania	Sudáfrica	Suiza	México
DBO	100-350	220	0	250	326	770	150-300	-	215-450
DQO	210-740	620	350	500	650	1830	300-600	220	605-1468
SST	120-450	300	-	220	127	900	150-300	-	127-800
NTK	20-80	-	58	40	66	150	30-70	27	36-51
PT	4-23	7	-	12	-	25	6-15	-	3-6

La mayoría de los países cuentan con sistemas de tratamiento de aguas residuales, sin embargo, la diversidad y continua generación de nuevos contaminantes representan un peligro para el medio ambiente. En el trabajo de Morris et al. (2017) se hace referencia a la necesidad de estándares o límites diseñados para proteger los valores económicos, ambientales y sociales de los cuerpos de agua en diferentes partes del mundo. La Tabla 3 muestra las instituciones encargadas de regular las descargas de aguas residuales a nivel cosmopolita.

Tabla 3 Regulación de descargas de aguas residuales en el mundo.

País	Regulaciones	Valores/sistemas a proteger	Parámetros de monitoreo obligatorio
Australia	Protección de estado y territorio (preactos programados, por ejemplo, regulaciones de protección del medio ambiente de Victoria (locales y exenciones programadas) de 2007.	Ecosistemas acuáticos, industrias primarias (agricultura, acuicultura, consumo de pescado) recreación y estética, aguas industriales, valores culturales y espirituales.	Varía según los riesgos para los valores. Generalmente incluye fisicoquímica, nutrientes y amoníaco.
Estados Unidos de América	Sistema nacional de eliminación de descargas contaminantes (NPDES, por sus siglas en inglés) 1972	Para mantener la integridad química, física y biológica de las aguas de la nación.	DBO, SST, pH, coliformes fecales, grasas y aceites, amonio, nitrógeno total, fósforo total.
Canadá	Reglamento de efluentes del sistema de aguas residuales, 2012	Peces y su hábitat	DQO, DBO, SST, Coliformes fecales, <i>Escherichia coli</i> , amonio, fósforo total, nitrógeno total. Los requisitos de efluentes específicos del sitio pueden ser más estrictos (e incluir límites para sustancias adicionales), la frecuencia se basa en el volumen de efluente liberado por una planta específica y resultados anteriores.
Reino Unido	Ley de control de la contaminación de 1974 y Ley de recursos hídricos de 1991, aplicada por la Agencia de Medio Ambiente del Reino Unido.	Ecosistema fluvial; ecosistema especial; extracción para suministro de agua potable; extracción agrícola / industrial;	DBO, DQO, SST, pH, CE, amoníaco y fósforo total.
Alemania	Compartido entre la Unión Europea, el gobierno federal y los estados individuales	Protección del medio ambiente	DQO, fósforo total, nitrógeno total, Hg, Cd, Cr, Ni, Pb, Cu; prueba de embriones de pescado (FET por sus siglas en inglés) para 25 de 57 sectores industriales

Aunado a lo anterior, la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 2006 publicó el reporte “*Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater in agriculture and aquaculture*” donde se presenta un enfoque hacia la evaluación de

riesgos de los contaminantes que pudieran presentarse en aguas residuales y las posibles afectaciones al medio ambiente. Consecuentemente se exponen medidas en cuanto a la medición de parámetros del agua residual que permitan evaluar el reúso de las aguas residuales. De acuerdo con el reporte “*Situación del Subsector Agua Potable, Drenaje y Saneamiento*” por CONAGUA(2019) se estima que en 2018, México tuvo una colecta de agua residual de 215.2 m³/s del cual se logró un caudal tratado de 137.7 m³/s logrando así una cobertura del 63.98%. En particular para el Estado de Sinaloa el caudal de aguas residuales generado fue de e 7.71 m³/s, de los cuales se trataron 5.84 m³/s equivalente al 87%.

En México, el gobierno federal a través de la CONAGUA y SEMARNAT establece los lineamientos aplicados para la generación y descarga de las aguas residuales mediante las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) las cuales son las directrices para el seguimiento, control y regulación de la calidad de las aguas residuales antes de su disposición. En la Tabla 4 se enlistan todas NOM's relacionadas con la descarga de aguas residuales.

Tabla 4 Normas Oficiales Mexicanas para la regulación de descarga de aguas residuales.

Norma	Año	Contenido
NOM – 001 - SEMARNAT	1996	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
PROY-NOM-001-SEMARNAT*	2017	Establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación.
NOM – 002 – SEMARNAT	1996	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
NOM – 003 – SEMARNAT	1997	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes para aguas tratadas que se reúsen en servicios al público.
NOM – 004 – SEMARNAT	2002	Establece las especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes en lodos y biosólidos para su aprovechamiento y disposición final.
NOM – 014 – CONAGUA	2003	Establece los requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.
NOM – 015 – CONAGUA	2007	Infiltración artificial de agua a los acuíferos. Características y especificaciones de las obras y del agua.

* Proyecto de modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 en consulta para su publicación en el Diario Oficial de la Federación (DOF).

1.1.2 Aguas residuales agrícolas

Tradicionalmente los estándares de calidad de las aguas residuales se han centrado en los parámetros físicos y químicos comunes como DBO, SST, pH, temperatura, etc. Sin embargo, estos indicadores no consideran apropiadamente la presencia de contaminantes emergentes, los posibles efectos de las mezclas químicas o las variaciones en la sensibilidad y la resistencia de los entornos receptores (Morris et al., 2017).

Arellano-Aguilar & Betancourt-Lozano (2017) y Leyva Morales (2014) indican que los principales plaguicidas encontrados en el ARA del Valle de Culiacán son organoclorados, organofosforados, carbamatos y piretroides compuestos que se presentan debido al uso intensivo de agroquímicos. Arellano-Aguilar & Betancourt-Lozano (2017) informaron acerca de la presencia de plaguicidas organofosforados en el río Culiacán, algunos de los plaguicidas encontrados en el estudio fueron Diazinón, Disulfotón y metilparatión en concentraciones de 96.33, 0.72 y 113.4 $\mu\text{g/l}$ respectivamente. Aunado a lo anterior, Leyva Morales et al. (2017) demuestran la presencia de plaguicidas organofosforados en un ARA en concentraciones desde 0.0036 $\mu\text{g/l}$ hasta 0.029 $\mu\text{g/l}$. Por otra parte, plaguicidas organoclorados como DDT, endosulfán, etc los reportaron en concentraciones a partir de 0.0009 $\mu\text{g/l}$ hasta 0.0425 $\mu\text{g/l}$.

Aliste et al.(2020) mencionan que la presencia de plaguicidas en las aguas residuales agrícolas puede representar un riesgo para la salud humana y el medio ambiente debido a su liberación en el suelo y la translocación en algunas especies vegetales. Así mismo, Yi et al.(2020) hablan acerca de la importancia de la contaminación del agua de uso público por la influencia de aguas residuales agrícolas no tratadas. En China este problema representa la mitad de la cantidad total de contaminación del agua, aportándose el 57 y 67% del nitrógeno y fósforo total respectivamente.

Desde 1960, en todo el mundo, el consumo de fertilizantes nitrogenados ha aumentado ocho veces y tres veces para los fertilizantes fosfatados. Belmans et al.(2018) informaron la presencia de nitratos, fósforo y concentración de plaguicidas en los recursos hídricos ya sea por lluvia, erosión del suelo, riego o infiltración, el exceso de agroquímicos alcanza los cuerpos de agua y también influye en las propiedades fisicoquímicas del mismo, esto debido a las características fisicoquímicas de los agroquímicos (reactivos, tóxicos, inertes, adsorbentes, etc.) dando así un mayor impacto en el nivel de contaminación del agua (Srivastav, 2020). Aunado a esto Chávez et al.(2020) muestran la afectación en agua y sedimentos por el uso de plaguicidas organoclorados, fenoxiclorados y triazínicos, entre otros contaminantes

orgánicos persistentes (COP), en dos zonas agrícolas de México, donde la concentración de atrazina y de su metabolito en muestras de agua, rebasaron el límite para agua de consumo humano de 2.0 µg/l propuesto por la Organización Mundial para la Salud (WHO 2008) y el de la Comunidad Europea que establece un límite de 0.1 µg/l (European Parliament 1998).

1.1.3 Implicaciones ambientales y de salud pública de las aguas residuales agrícolas

La presencia de plaguicidas en aguas residuales e indirectamente en cuerpos de agua son un peligro a la salud, debido a que la población pueda afrontar los riesgos asociados. Rousis, Zuccato, & Castiglioni (2017) investigaron acerca de la presencia de piretroides en la ingesta humana mediante un estudio en excreta y orina donde se observaron variaciones con respecto a los periodos estacionales, teniendo mayores ingestas durante la primavera/verano. Asimismo la FAO (2017) menciona el síndrome del bebé azul como uno de los impactos negativos directos en la salud, esto debido a la contaminación del agua por la agricultura. Este síndrome es causado por la presencia de altos niveles de nitratos en el agua los cuales pueden causar metahemoglobinemia, una enfermedad potencialmente mortal, en los niños y bebés (FAO, 2017).

Aunado a esto se ha encontrado la presencia de plaguicidas en peces expuestos a aguas residuales agrícolas. Kumar Maurya et al. (2019) reportan en su artículo como los plaguicidas ingresan al cuerpo del pez desde diferentes rutas, inhalación, dermal, oral y otras varias rutas, donde peces expuestos a una concentración alta presentan consecuencias como alteraciones no coordinadas en las respuestas de comportamiento, natación errática y desigual, cambios fisiológicos, malformaciones, histológicos, hematológicos y bioquímicos, un aumento en el movimiento opercular y abundante secreción de moco.

Por otra parte, Osuna-Flores et al.(2019) evaluó el efecto de los plaguicidas organofosforados en el ambiente costero de Sinaloa, México, utilizando el camarón blanco *Litopenaeus vannamei* como bioindicador. Donde la presencia de plaguicidas

organofosforados como clorpirifos, diazinón, metamidofos, azinfos-metil y metilparation mostraron reducciones en las concentraciones de glucógeno, triglicéridos y proteínas totales en el músculo del camarón, a excepción de los tratamientos con diazinón, en los que se detectó un aumento en el nivel de triglicéridos.

En el trabajo realizado por García Hernández et al.(2018) se presentan estudios de monitoreo de residuos químicos en ecosistemas costeros del Pacífico Norte (Sonora, Sinaloa y Nayarit), Golfo de México y Pacífico Sur. En el cual se muestra la presencia de metabolitos de plaguicidas en la sangre de trabajadores agrícolas debido a la exposición a plaguicidas como paratión metílico, metamidofos, endosulfán, dimetoato y diazinón. Asimismo, estudios en la comunidad de Muna, Yucatán, muestran que un 88% de los agricultores expuestos a organoclorados y organofosforados (metamidofos, clorpirifos etil-malatión, diazinón, endosulfán, dicofol, permetrina, carbarilo) presentaron daño al ADN y una relación significativa entre la exposición a organofosforados y la disminución en algunos parámetros de calidad de semen como la morfología, motilidad y viabilidad espermática (Pérez-Herrera et al., 2008).

1.1.4 Sistemas de tratamientos de aguas residuales agrícolas

Se tienen diferentes tipos de tratamiento para aguas residuales, ya sean fisicoquímicos o biológicos. En los procesos fisicoquímicos se busca lograr la remoción de plaguicidas presentes en el ARA como una molécula persistente en el medio ambiente, esto debido a que contaminantes recalcitrantes y/o persistentes al ser descargados en las ARA no son degradados por procesos naturales del medio ambiente, pero los procesos fisicoquímicos logran la ruptura en su molécula compleja dando así a un compuesto que pueda ser biodegradable en los cuerpos de agua receptores.

Por otra parte, los sistemas biológicos para el tratamiento de las ARA como los reactores anaerobio de flujo ascendente (UASB), lodos activados, biorreactores, humedales, entre otros de tipo biológico (secundario) tienden a ser utilizados para contaminantes presentes en aguas residuales municipales y/o con alta

biodegradabilidad. Los procesos biológicos convencionales no siempre proporcionan resultados satisfactorios, especialmente para el tratamiento de aguas residuales industriales, ya que muchas de las sustancias orgánicas producidas por la industria química son tóxicas o resistentes al tratamiento biológico (Oller et al., 2011). Considerando que las ARA contienen agroquímicos, el metabolismo de los microorganismos se puede ver afectado ante la presencia de los COP característicos de las ARA. No obstante, Jimenez Torres (2014) propone un tratamiento biológico con microorganismos *E. amnigenus* debido a que las cepas pueden desarrollarse en presencia de plaguicidas, e incluso utilizarlos como fuente de carbono y energía. En este sentido, el autor reporta una degradación de $80.44 \pm 15.61\%$.

1.1.5 Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los POA se definen como los procesos de oxidación que involucran la generación de radicales altamente oxidantes como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Por su parte, Amor et al. (2019) sugieren que POA son la opción más viable para el tratamiento de los plaguicidas ya que generan radicales $\bullet\text{OH}$ los cuales son una especie extremadamente reactiva, con el potencial redox de 2.80V que ataca a los enlaces de la mayoría de las moléculas orgánicas hasta llegar a mineralizarlas en el mejor de los casos. Esta especie posee propiedades adecuadas debido a que no es selectivo y posee un potencial de oxidación más alto que otros oxidantes al reaccionar 106-1012 veces más rápido para atacar a todos los compuestos incluyendo los orgánicos de estructura química compleja (A. D. Ortiz-Marin et al., 2020).

Desde que se propuso el concepto de POA en la década de 1980, diferentes tecnologías de oxidación han sido ampliamente estudiadas y aplicadas para el tratamiento de aguas residuales municipales y varias aguas residuales industriales. La eficiencia del tratamiento se basa en gran medida en las propiedades químicas de los contaminantes y las condiciones de operación (Deng & Zhao, 2015). Sistemas como $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+2}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ han demostrado un gran potencial en el tratamiento de contaminantes, ya sea en altas o bajas concentraciones (Amor et al., 2019).

Considerando que los radicales $\bullet\text{OH}$ tienen una vida útil muy corta, estos se producen *in situ* durante un tratamiento de aguas a través de diferentes métodos, incluida una combinación de agentes oxidantes (como H_2O_2 y O_3), irradiación (como luz ultravioleta o ultrasonido), y catalizadores (como el Fe^{2+}) (Huang et al., 1993). En la Tabla 5 se muestran distintas configuraciones de POA utilizados para la remoción de materia orgánica en aguas residuales con contenido de plaguicidas.

Tabla 5 Comparación de resultados de diferentes POA para plaguicidas. Modificado de Oturan & Aaron (2014)

Tipo de POA	Tipo de agua	Plaguicidas	Condiciones experimentales	Rendimiento/Comentarios	Referencias
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Agua desionizada	Cinco herbicidas de ácido clorofenoxi	UV; $[\text{H}_2\text{O}_2]=170$ mg/l; pH= 7.0	Tiempo total de fotodegradación = 20–90min; Remoción de DQO = 56–79%	Fdil et al. (2003)
	Agua destilada	Malatión	UV; $[\text{H}_2\text{O}_2]= 1.65$ mg/l	Eliminación de insecticida = 94%; Eliminación de DQO = 90%; Tiempo de tratamiento = 90 min	
O_3/UV	Agua destilada; aguas residuales	Tres: Deltamethrin, Lambda-cyhalothrin, Triadimenol	UV; Tasa de flujo de $\text{O}_3 = 1,2$ g/h; pH = 7.0; T = 25 °C; $C_0 = 100$ mg	Eliminación de plaguicidas = 92–96% (t = 210 min); Eliminación de DQO = 90–95% (con tratamiento biológico)	Lafi and Al-Qodah (2006)
Foto-Fenton	Agua destilada; agua real	Abamectina	UV; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6\text{mM}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0.5\text{mM}$; pH=2.5; $C_0 = 9.0$ mg/l	Eliminación de plaguicidas = 80% para agua destilada y 70% para agua natural (t = 60 min); Eliminación de COT = 60% en 180 min: solo el 40% de eliminación de plaguicidas (t = 60 min) para el proceso de Fenton	Kaichouh et al. (2008)
TiO_2/UV	Agua desionizada	Imazalil (Imaz) fungicida	UV; $[\text{TiO}_2] = 2.5 \times 10^3$ mg/L; pH = 6.5–10; $[\text{Imaz}]_0 = 25$ mg/l	Eliminación completa de Imaz con 35 minutos de irradiación; Eliminación de COT (mineralización) = 100% en ~800 min	Hazime et al. (2012)

COT = Carbono orgánico total

DQO= Demanda química de oxígeno

C_0 = Concentración inicial

Shah et al. (2013) exploraron la eficiencia de los procesos de oxidación UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻ y UV/H₂O₂ para la degradación de endosulfán en agua sintética, un insecticida organoclorado. Al respecto, se encontraron remociones del 91%, 86% y 64%, respectivamente. La concentración inicial del plaguicida fue de 2,45 μM y la irradiación UV de 480 mJ /cm²·h

1.1.6 Sistemas de tratamiento híbridos

Recientes investigaciones combinan POA, como etapa de tratamiento previo o posterior, con tecnologías de biorremediación para la descontaminación de una amplia gama de aguas residuales sintéticas e industriales reales. Como se ha mencionado, el proceso biológico suele ser el método preferido para el tratamiento de efluentes que contienen contaminantes orgánicos biodegradables. Sin embargo, son susceptibles a la inhibición de sus procesos ante la presencia de COP, por lo que surge la necesidad de configurar un esquema de tratamiento en el cual se integre las tecnologías de POA para el tratamiento de COP presentes en el ARA.

Un enfoque potencialmente útil para el tratamiento de los COP es producir intermedios más fácilmente biodegradables mediante POA. Muchos tratamientos de oxidación se han estudiado tradicionalmente para este propósito, incluidos los procesos de degradación fotoquímica (UV / O₃ y UV / H₂O₂), fotocatalisis (TiO₂ / UV, Fenton y foto-Fenton) y procesos de oxidación química (O₃, O₃/H₂O₂ y H₂O₂/Fe²⁺) (Oller et al., 2011). No obstante el H₂O₂ se puede adquirir fácilmente y, debido a su solubilidad en agua, no muestra problemas de transferencia de masa (Litter, 2005; Palacios et al., 2019). Además, no se generan residuos una vez llevado a cabo el proceso de fotólisis en comparación con otros tratamientos de oxidación avanzada, aunado a la fácil operación comparada con otros POA.

En lo que respecta a los fotocatalizadores heterogéneos, se requiere la activación del catalizador mediante un pH ácido y alta demanda de energía, lo que implica un alto costo económico y operativo en comparación con otros POA, incluso más que los involucrados para foto-Fenton (Ortiz-Marín et al., 2020). Se ha visto que procesos como UV/H₂O₂ son más eficientes para mejorar la calidad del efluente y usan menos oxidante en comparación con la ozonización. Esto además del ozono residual en el efluente (Justo et al., 2013). Trabajos anteriores dan indicios de su factibilidad para ser escalados (Miklos et al., 2018).

1.2 Planteamiento del problema

Uno de los principales factores que afecta al desarrollo agrícola del país es el problema de la escasez del agua, cada vez más frecuente ante los cambios climáticos. Durante los últimos años, en Sinaloa, se han presentado restricciones muy fuertes en la disponibilidad de agua por las bajas aportaciones a las presas (entre 40 y 45% de su capacidad de conservación), además de las heladas que también afectan los cultivos y se han venido presentando cada año afectando una superficie promedio de 50 mil hectáreas, lo que genera presión por parte los productores para que se les autoricen alrededor 300 millones de metros cúbicos de agua (Zavala Cabanillas, 2013).

De manera subsecuente, el volumen de agua utilizada para los cultivos se mezcla con productos agroquímicos que son utilizados para mejorar rendimientos en el proceso de producción. Como resultado, se generan las ARA que son resultado del agua en exceso que sale del campo en el extremo inferior de los surcos, franjas fronterizas y áreas inundadas durante el riego de superficie.

El estudio realizado por Leyva Morales (2014) muestra la presencia de plaguicidas en el Valle de Culiacán, Sinaloa. En este trabajo se encontraron al menos cinco ditiocarbamatos, dos bupiridilos, catorce organofosforados, dos organoclorados, nueve carbamatos y diez piretroides. Considerando que las descargas de estas sustancias tóxicas desembocan en cuerpos de agua superficiales los cuales sirven de abastecimiento a las poblaciones cercanas vía drenes, riego y lluvia, esta situación constituye un factor de riesgo de contaminación para los ecosistemas terrestres y marinos.

Debido al alto volumen de aplicación de plaguicidas en el área agrícola, la toxicidad de los compuestos y su persistencia en el ambiente, resulta necesario coadyuvar en el tratamiento de las descargas de ARA, principalmente para la remoción eficiente de los agroquímicos y así optar por el reúso del recurso con lo que se contribuiría a la disponibilidad del recurso hídrico para el sector agrícola, lo cual cobra aún más relevancia si se considera el contenido de nutrientes que pueden reincorporarse a través del agua tratada en el mismo sector agrícola.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Recuperar nutrientes a partir de plaguicidas presentes en aguas residuales agrícolas mediante un sistema de tratamiento fundamentado en un POA, que permita un efluente apto para reúso agrícola.

1.3.2 Objetivos específicos

- Diseñar un sistema de tratamiento avanzado para la recuperación de nutrientes y remoción de plaguicidas basado en la caracterización de aguas agrícolas.
- Optimizar los parámetros de operación del sistema de tratamiento avanzado con base en la dinámica carbono, nitrógeno y fósforo (CNP).
- Evaluar la obtención de nutrientes en el efluente del sistema de tratamiento propuesto para valorar y destinar su reúso.

1.4 Justificación

La alta demanda de alimentos derivada del acelerado crecimiento poblacional, trae como consecuencia prácticas agrícolas intensivas, lo cual ha llevado a requerir una mayor cantidad de agua para cubrir las superficies sembradas, dando lugar a la escasez del agua que se maximiza con el cambio climático, tal y como sucede en el estado de Sinaloa, donde la asignación de metros cúbicos (m^3) de agua es una problemática año con año para quienes se dedican a esta actividad primaria.

Al mismo tiempo, el uso excesivo de agroquímicos se ha convertido en una fuente de contaminación importante, ya que al estar presentes en las ARA son transportados hacia los cuerpos de agua a través de los drenajes agrícolas. Así, el sector agrícola representa el mayor generador en volumen de aguas residuales que además son de tipo agroindustrial. Por esta razón, es importante destinar recursos científicos para el tratamiento eficiente de las ARA con presencia de diversos agroquímicos. Existen procesos biológicos para el tratamiento de efluentes con altas cargas orgánicas. Sin embargo, la presencia de tóxicos como los plaguicidas pueden afectar e inactivar a los microorganismos encargados de degradar los contaminantes.

Por otra parte, existen los tratamientos de oxidación avanzada que destacan por su capacidad para eliminar contaminantes orgánicos recalcitrantes o persistentes en las aguas residuales, para así lograr un efluente con componentes altamente biodegradables. Estos sistemas incluyen procesos basados en radicales $\bullet OH$, que constituyen la mayoría de los POA disponibles, pero también procesos basados en otras especies oxidantes como los radicales sulfato o cloro. Varios POA, especialmente aquellos que involucran ozonización e irradiación UV ya están bien establecidos y funcionan a gran escala en instalaciones de tratamiento de agua potable y desinfección (Deng & Zhao, 2015; Miklos et al., 2018). El uso de los POA permite asegurar la remoción de contaminantes y a su vez dar una opción para el reúso de las ARA tratadas por los mismos.

Con base en lo anterior, el presente proyecto pretende configurar un sistema de tratamiento que permita asegurar la remoción de contaminantes agroquímicos presentes en los drenes agrícolas y a su vez lograr la mayor obtención de nutrientes

posible, a partir de la mineralización de los plaguicidas presentes en ARA en favor de reutilizar el agua tratada en el sector agrícola.

1.5 Hipótesis

El uso adecuado de los diagramas de Pourbaix en conjunto con la caracterización inicial del agua residual agrícola, permiten conocer con antelación las especies químicas a obtener a partir de los diferentes elementos presentes en el agua residual, lo cual ayuda a establecer con fundamento químico el sistema de tratamiento a utilizar para proseguir con su optimización. Así y de principal énfasis para el presente proyecto, la configuración óptima de un proceso fundamentado en oxidación avanzada UV/H₂O₂ para el tratamiento de aguas residuales agrícolas permite la remoción de contaminantes característicos como plaguicidas y fertilizantes, generando un efluente con mínimo contenido de materia orgánica y altos contenidos de nutrientes en forma química asimilable para algunos cultivos, lo cual contribuirá a establecer futuras investigaciones enfocadas a evaluar el desarrollo de cultivos irrigados con el agua residual agrícola tratada bajo la presente propuesta.

2 FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Zona agrícola de Sinaloa

Sinaloa es un estado reconocido en México por su importante contribución en el sector agrícola, es productor de granos y hortalizas para consumo nacional y para exportación. Debido a la combinación de factores ambientales como el clima tropical, tipo de suelos y recursos hídricos se cuenta con 1'245,638 ha. de cultivos, de los cuales el 40% son de riego, 50% de temporal y un 10% de riego y temporal (García-Gutiérrez & Rodríguez-Meza, 2012).

En esta zona agrícola se siembran 50 cultivos diferentes. No obstante, por la extensión son 8 los cultivos de importancia económica y social. En granos básicos destacan el maíz, frijol, y trigo y en alimenticios los cultivos hortícolas principalmente tomate, chile y pepino (CODESIN, 2019; INIFAP, 2000).

2.2 Agroquímicos

Los agroquímicos utilizados son los plaguicidas y los fertilizantes. Los primeros se caracterizan por ser sustancias cuya composición química resulta sumamente tóxica para algunas especies vegetales o animales en específico. Por su parte los fertilizantes contienen una formulación de nitrógeno, fósforo y/o potasio, mayoritariamente, para mejorar el rendimiento de los cultivos agrícolas e incrementar su producción (Rodas, 2017).

El uso de grandes cantidades de fertilizantes inorgánicos y plaguicidas ocasionan daños severos que contaminan suelo y agua. También debido al mal uso de agroquímicos se tiene como consecuencia la inmunidad biológica a los plaguicidas por parte de las mismas plagas (Restrepo et al., 2000).

2.2.1 Fertilizantes

La fertilización tiene la función de suministrar nutrimentos a los cultivos que no son aportados de manera natural por el suelo. En la nutrición de los cultivos son necesarios dos tipos de nutrientes: los macronutrientes, necesarios para el cultivo en gran cantidad y los micronutrientes que se necesitan en pequeñas cantidades (Sifuentes Ibarra et al., 2018). El nitrógeno, fósforo y potasio, representan juntos más del 75% de los nutrientes que se encuentran en las plantas. Todos los elementos nutritivos son absorbidos por la planta en forma de iones, mientras que fósforo, azufre, cloro, boro y molibdeno son absorbidos como fosfatos, sulfatos, cloruros, boratos y molibdatos respectivamente (Soto Medina, 2016).

En la producción de cultivos, la contaminación del agua por los nutrientes se produce cuando los fertilizantes se aplican a una tasa mayor de la que se fijan con las partículas del suelo o se exportan desde el perfil del suelo (por ejemplo, por absorción de la planta o cuando se eliminan de la superficie del suelo antes de que las plantas puedan absorberlos).

En cuanto a solubilidad de los nutrientes, los nitratos y iones amonio/amoniaco son solubles en agua, mientras que el fosfato tiende a ser adsorbido por las partículas del suelo, por lo que las formas del nitrógeno suelen llegar hacia los cuerpos de agua por escorrentía mientras que el fosfato cuando existe erosión del suelo y por agua subterránea.

2.2.2 Plaguicidas

Se le denomina plaguicidas a las sustancias puras o mezclas que se destinan a controlar cualquier plaga que pudieran afectar o interferir en la producción de los cultivos (García-Gutiérrez & Rodríguez-Meza, 2012). Según los criterios de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés), los plaguicidas altamente peligrosos se definen como los que presentan una o más de las siguientes características: toxicidad aguda alta, toxicidad crónica, los incluidos en convenios ambientales internacionales vinculantes (es decir, cuyo cumplimiento es obligatorio), y los ingredientes activos o formulaciones de plaguicidas que muestran una alta incidencia de efectos adversos irreversibles o

severos en la salud o el ambiente, según las condiciones de uso en el país (FAO, 2017).

2.2.2.1 Clasificación de plaguicidas, establecida por la FAO, basada en la peligrosidad

- a) *Toxicidad aguda alta*: Plaguicidas con formulaciones que cumplen con los criterios de la categoría de la OMS 1A, 1B, clasificación según su peligrosidad, es decir, que al ingresar al organismo pueden causar síntomas graves de intoxicación e incluso la muerte a las pocas horas de exposición.
- b) *Toxicidad crónica*: ingredientes activos o formulaciones de plaguicidas que causan efectos crónicos en la salud humana, los que por lo general se desarrollan lentamente como consecuencia de la exposición repetida a bajas dosis, por un tiempo prolongado. Estos efectos incluyen: cáncer en humanos, mutagénicos, teratogénicos y disruptores endócrinos.
- c) *Incluidos en convenios internacionales ambientales vinculantes*: Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes, Convenio de Rotterdam sobre el consentimiento fundamentado previo aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto del comercio internacional, Protocolo de Montreal de sustancias de agotan la capa de ozono (Bejarano et al., 2017).

La Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST) clasifica los plaguicidas en función de su tipo de concentración, organismos que controlan (plaga), mecanismo de acción y composición química. En las siguientes subsecciones se especifica cada una de ellas.

2.2.3 Clasificación por tipo de concentración:

- i) Plaguicida técnico: la máxima concentración del ingrediente activo obtenida como resultado final de su fabricación, de la cual se parte para preparar un plaguicida formulado.
- ii) Plaguicida formulado: mezcla de uno o más plaguicidas técnicos, con uno o más ingredientes conocidos como “inertes”, cuyo objeto es dar estabilidad al ingrediente

activo o hacerlo útil y eficaz; constituye la forma usual de aplicación de los plaguicidas.

2.2.4 Clasificación por tipo de organismos que controlan

- Insecticida
- Acaricida
- Fungicida
- Bactericida
- Herbicida
- Rodenticida

2.2.5 Clasificación por modo de acción

- i) De contacto: Actúa principalmente al ser absorbido por los tejidos externos de la plaga
- ii) De ingestión: Debe ser ingerido por la plaga para su acción efectiva.
- iii) Sistémico: Al aplicarse en plantas o animales, se absorbe y traslada por su sistema vascular a puntos remotos del lugar en que se aplica y en los cuales actúa.
- iv) Fumigante: Se difunde en estado gaseoso o de vapor y penetra por todas las vías de absorción.
- v) Repelente: Impide que las plagas se acerquen en un determinado radio.
- vi) Defoliante: Causa la caída del follaje de las plantas.

2.2.6 Clasificación por naturaleza química

- a) Compuestos inorgánicos: Estos son compuestos que carecen de carbono. Sólo se consideran los derivados de cobre, azufre, zinc y aluminio.
- b) Compuestos orgánicos sintéticos: Son aquellos que contienen átomos de carbono en su estructura química. Estos compuestos, pertenecen a distintos grupos o familias químicas. Cada uno de estos grupos tiene algunas

características comunes y en cualquiera de ellos puede haber insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas u otros tipos de plaguicidas.

- c) Plaguicidas biológicos: Se llama así a los virus, microorganismos o sus metabolitos, formulados como insumos, que pueden controlar a una plaga en particular.

A continuación se resumen los aspectos más sobresalientes de la toxicología de los principales grupos de plaguicidas, que precisamente genera la clasificación química ambiental más importante de los plaguicidas, basada en su estructura y composición química (Winter et al., 2016; Ferrer, 2003):

Organoclorados: Los insecticidas organoclorados son compuestos carbocíclicos o heterocíclicos de peso molecular entre 291 y 545 g/mol que actúan como insecticidas de ingestión y de contacto. Se clasifican en cuatro grupos: Derivados del clorobenceno (DDT, metoxicloro) derivados de ciclohexano ($C_6H_6Cl_6$), Ciclodienos o derivados del indano: aldrín, dieldrín, clordano, heptaclor y canfenos clorados: clordecona, toxafén.

La mayor parte de estos plaguicidas se emplean como insecticidas y comparten las características comunes de elevada toxicidad crónica, tendencia a acumularse en los tejidos particularmente aquellos ricos en grasas, una elevada persistencia en el suelo y los alimentos, así como su capacidad para la biomagnificación en las redes tróficas. Si bien en un tiempo fueron el grupo más importante de insecticidas, en la actualidad su uso está prohibido o restringido en muchos países, no sólo por su toxicidad aguda y crónica, sino porque sus efectos ambientales a largo plazo se consideran graves. Su persistencia es tan alta, que en la actualidad todavía son detectados en diversas matrices ambientales. En la Figura 1 se observan, a manera de ejemplo, los plaguicidas organoclorados que más se utilizaron y que comparten la base molecular organoclorada en común (García Hernández et al., 2018).

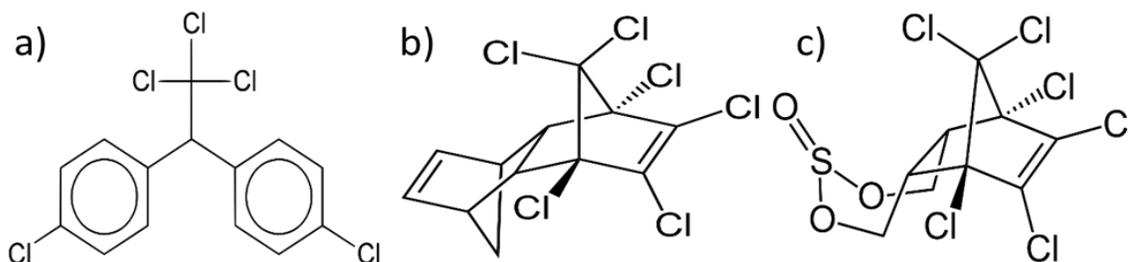


Figura 1 Estructura química de plaguicidas organoclorados; a) DDT, b) dieldrín y c) endosulfán.

Organofosforados: La fórmula general de los insecticidas organofosforados deriva del ácido fosfórico, esto se puede apreciar en la estructura química del metilparatión, clorpirifios y diazinón (Figura 2). En efecto, la estructura química de estos plaguicidas puede ser muy variada y de ella dependerá su toxicidad. Los organofosforados pertenecen a diferentes familias: fosfatos, fosfonatos, fosforoamidotoatos, fosforodiamidatos, entre varias de ellas azufradas. Estos compuestos tienen diferentes características comparados con los organoclorados, entre ellas, su baja persistencia en el ambiente, su factor de bioacumulación es mucho menor en los organismos, al igual que su potencial de carcinogenicidad. Sin embargo, su toxicidad aguda es mayor, aunado a que son usados intensivamente y se sabe que sus subproductos tienen características tóxicas incluso mayores que las del propio plaguicida (Osuna-Flores et al., 2019).

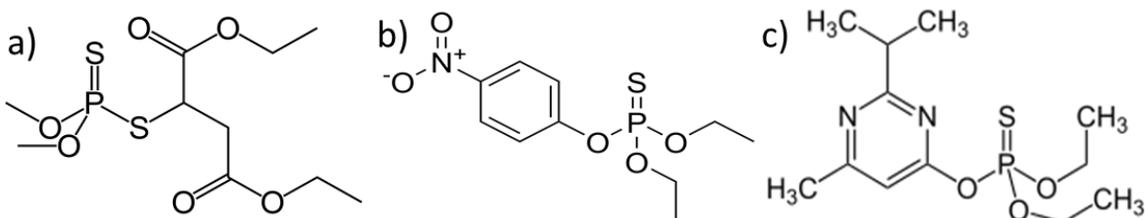


Figura 2 Estructura química de plaguicidas organofosforados; a) malatión, b) metilparatión y c) diazinón.

Carbamatos: Son productos derivados del ácido carbámico la cual se basa en un éster unido a un compuesto nitrogenado, Los carbamatos simples son aquellos en los que los radicales R- son grupos metilo que inhiben las colinesterasas y son utilizados como insecticidas. Otros carecen de esta acción y se emplean como herbicidas o fungicidas. Los carbamatos se caracterizan por ingresar rápidamente a los organismos por inhalación, ingestión e incluso vía cutánea, pero a diferencia de los

organofosforados, no tienen afectación significativa al sistema nervioso central, por lo que en general no hay manifestaciones en ese nivel. En la Figura 3 se muestran los carbamatos empleados en el sector agrícola de Sinaloa (Leyva Morales, 2014; Leyva Morales et al., 2017).

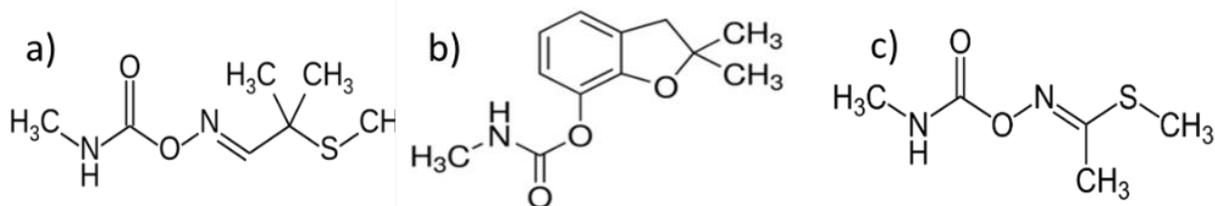


Figura 3 Estructura química de plaguicidas carbamatos; a) aldicarb, b) carbofuran y c) metomilo.

Piretroides y piretrinas: Los piretroides son un tipo de insecticidas sintéticos diseñados a partir de las estructuras de las piretrinas, los seis constituyentes esenciales del insecticida natural *pyrethrum*, que se extrae de las flores del género *Chrysanthemum*, concretamente de las especies *C. cineum* y *C. cinerariaefolium*. Los piretroides son compuestos sintéticos basados estructuralmente en la molécula de piretrina la cual se modifica para mejorar su estabilidad a la luz y el calor. Las piretrinas naturales están representadas por seis compuestos: cinerinas I y II, jasmolinas I y II, y piretrinas I y II. Los piretroides se clasifican en dos grupos: los de tipo 1 como la permetrina no contiene grupo ciano; los de tipo 2 (cipermetrina, deltametrina, fenvalerato) contienen ese grupo. Las piretrinas son ésteres de un ácido ciclopropanocarboxílico y un alcohol ciclopentenolona. Si se ingieren dosis elevadas, causan vómito, cefalea, poca coordinación, temblor, salivación, diarrea e irritabilidad al sonido y al tacto. Cuando los materiales líquidos o volátiles se ponen en contacto con la piel presentan ardor, comezón y hormigueo que avanza hasta entumecimiento y manifestaciones nerviosas moderadas. La cipermetrina, deltametrina permetrina (Figura 4) son ejemplo de piretroides empleados durante la actividad agrícola del Valle de Culiacán (Leyva Morales, 2014).

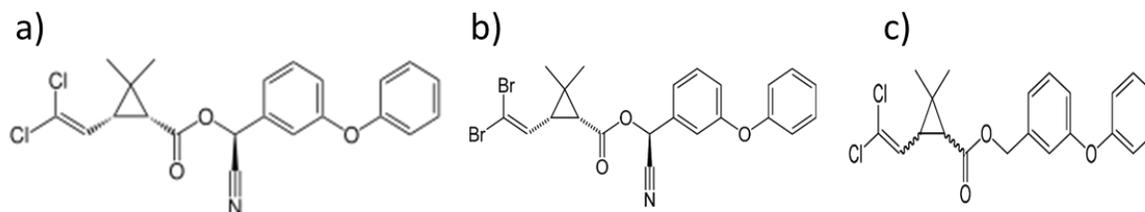


Figura 4 Estructura química de plaguicidas piretroides; a) cipermetrina, b) deltametrina y c) permetrina.

2.3 Aguas residuales agrícolas

Las aguas residuales agrícolas son principalmente el agua que no es aprovechada por los cultivos y esta sale del campo sembrado hacia el extremo inferior de surcos, franjas fronterizas, cuencas y áreas inundadas durante el riego superficial. Estas aguas residuales también se conocen como aguas residuales de riego, donde la escorrentía generada por el riego agrícola y la producción agroindustrial puede conducir a la contaminación de fuentes difusas, esto debido a que contiene agroquímicos disueltos en el agua como lo puedan ser plaguicidas y/o fertilizantes restantes que no fueron aprovechados durante su aplicación, dicha contaminación no es uniforme ni predecible, ya que está asociado con las prácticas agrícolas y los fenómenos climatológicos (Ghane et al., 2016; Sheikh, 2015; M. Wang et al., 2017).

Tanto en países desarrollados como con economía emergente, la contaminación agrícola ya ha superado la contaminación por asentamientos urbanos e industriales. En efecto, la WWAP (2014) indica que las actividades agrícolas son el principal factor en la degradación de cuerpos de agua dulce y costeros por fenómenos como la eutrofización.

2.4 Tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de las aguas residuales consta de un conjunto de operaciones unitarias, biológicas y químicas, cuya finalidad es remover la mayor cantidad posible de contaminantes antes de su vertido en los cuerpos de agua, de forma que los niveles de contaminación que permanezcan en los efluentes tratados, cumplan los límites establecidos legalmente para no generar efectos negativos en los cuerpos receptores (CENTA, 2008).

Los trenes de tratamiento convencionales, usados principalmente para aguas residuales municipales, constan de un pretratamiento, tratamiento primario, avanzado primario, secundario (con o sin remoción de nutrientes) y un tratamiento avanzado (terciario) (Metcalf & Eddy, 1995).

En el pretratamiento, se eliminan sólidos gruesos como objetos grandes y arenas que pueden dañar el equipo. En el tratamiento primario, se utiliza una operación física, generalmente sedimentación, para eliminar los materiales flotantes y sedimentables que se encuentran en las aguas residuales. Para el tratamiento primario avanzado, se agregan productos químicos para mejorar la eliminación de sólidos en suspensión.

El tratamiento secundario degrada la materia orgánica de los residuos de alimentos, desechos humanos, productos de limpieza, etc. Para este propósito, las tecnologías de tratamiento utilizan procesos biológicos con reactores que contienen biomasa suspendida o fija. Las condiciones para el metabolismo celular pueden ser aeróbicas, anaeróbicas o anóxicas. El tratamiento avanzado (terciario) de aguas residuales se define como el tratamiento adicional necesario para eliminar los constituyentes suspendidos, coloidales y disueltos que quedan después del tratamiento secundario convencional.

Los componentes disueltos en cada una de las etapas del tren de tratamiento pueden variar desde iones inorgánicos relativamente simples, como calcio, potasio, sulfato, nitrato y fosfato, hasta un número cada vez mayor de compuestos orgánicos sintéticos altamente complejos como plaguicidas y fármacos. En los últimos años, los efectos de muchas de estas sustancias en el medio ambiente se han entendido con mayor claridad. Se están realizando investigaciones para determinar los efectos ambientales de las posibles sustancias tóxicas y biológicamente activas que se encuentran en las aguas residuales y cómo estas sustancias pueden eliminarse mediante procesos de tratamiento de aguas residuales tanto convencionales como avanzados. Los procesos de tratamiento terciario incluyen filtración de membrana, adsorción con carbón activado, desinfección, etc. (Metcalf & Eddy, 2003).

2.4.1 Procesos biológicos

Los procesos biológicos se basan en el metabolismo de los organismos heterótrofos para la asimilación y oxidación de la materia orgánica. En algunos casos se integran microorganismos autótrofos litótrofos para asimilación de nitrógeno amoniacal. Es el tipo de tratamiento más empleado para las aguas residuales y se han desarrollado sistemas de biopelícula, biomasa suspendida tanto de manera aerobia como anaerobia. Las principales aplicaciones de estos procesos son la remoción de DBO, carbono orgánico total (COT), DQO, nitrificación, desnitrificación, eliminación de fósforo y estabilización de lodos (Metcalf & Eddy, 2003). Además de que pueden ser configurados para remover nitrógeno y/o fósforo con eficiencias de entre 67% a un 90% (Monfet et al., 2018; Perera et al., 2019; Roé-Sosa et al., 2019).

No obstante, las ventajas que puedan ofrecer los sistemas biológicos, así como sus eficiencias de remoción están referidas a compuestos orgánicos mayoritariamente biodegradables, por lo que en las situaciones en las que las aguas residuales tienen influencia industrial, las eficiencias se ven mermadas. Cuando el agua residual es de origen industrial con compuestos recalcitrantes, los sistemas biológicos resultan ineficientes e incluso pueden colapsar por el efecto tóxico hacia las poblaciones bacterianas. En efecto, las aguas residuales agrícolas se caracterizan por contener plaguicidas organoclorados, organofosforados, carbamatos y/o piretroides. Todos estos compuestos son recalcitrantes y en algunos casos persistentes en el medio ambiente, por lo que la presencia de estos compuestos en el ARA da resultado la inhibición del proceso de degradación de la materia ante sistemas biológicos convencionales.

2.4.2 Tratamiento avanzado

El tratamiento avanzado o terciario se emplea para el tratamiento previo o posterior a los procesos biológicos. Se emplean por la capacidad que tienen para degradar o retener compuestos recalcitrantes y/o tóxicos para los sistemas biológicos. Los más comunes son los de oxidación avanzadas y los de filtración (A. D. Ortiz-Marin et al., 2020).

2.4.3 Procesos de oxidación avanzada

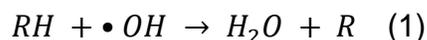
Los procesos de oxidación avanzada (POA) se definen como los procesos de oxidación que involucran la generación de radicales $\bullet\text{OH}$. Desde que se propuso el concepto de POA en la década de 1980, diferentes opciones tecnológicas han sido ampliamente estudiadas y aplicadas para el tratamiento de aguas residuales municipales y varias aguas residuales industriales. La eficiencia del tratamiento se basa en gran medida en las propiedades químicas de los contaminantes y las condiciones de operación destacando la fuente oxidante y/o generadora de radicales $\bullet\text{OH}$ (Wang & Xu, 2012).

Las reacciones de radicales $\bullet\text{OH}$ con compuestos orgánicos producen radicales centrados en carbono ($\text{R}\cdot$ o $\text{R}\cdot\text{OH}$). Subsecuentemente, bajo presencia de O_2 , estos radicales del centro del carbono pueden transformarse en radicales peroxilo orgánicos ($\text{ROO}\cdot$). Además, todos los radicales reaccionan acompañados de la formación de especies más reactivas como el H_2O_2 y el superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), lo que lleva a la degradación química e incluso a la mineralización de los compuestos orgánicos (Deng & Zhao, 2015).

El radical $\bullet\text{OH}$ actúa de manera no selectiva sobre contaminantes orgánicos y organometálicos en el medio acuoso, hasta llevar a cabo la mineralización (con la operación adecuada), generándose dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O), y formas oxidadas de los compuestos inorgánicos como cloruros, nitratos, etc. (Cuerda Correa et al., 2020).

La oxidación de la materia orgánica debida a los radicales $\bullet\text{OH}$ involucra varios tipos de especies y reacciones que a continuación se representan de manera resumida:

1.- Reacciones de iniciación durante las cuales se forman las especies radicales $\text{R}\cdot$, ecuación (1):

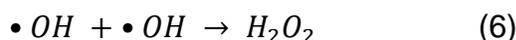
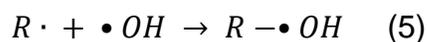
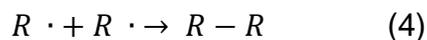


2.- Reacciones de propagación que involucran especies radicales $\text{R}\cdot$ que reaccionan con otras moléculas orgánicas neutras, ecuación (2), o con oxígeno disuelto en la solución, ecuación (3).





Reacciones de terminación donde se combinan los radicales, ecuaciones (4) - (6):



Considerando que los radicales $\cdot OH$ debido a su alta reactividad tienen una vida útil muy corta y, en consecuencia, su concentración en solución acuosa es muy baja (generalmente por debajo de 10^{-12} M). Así también, para su empleo es necesario tomar precauciones como utilizar bajas concentraciones transitorias de radicales $\cdot OH$ a fin de evitar complicaciones no deseadas de la química secundaria como por ejemplo las reacciones de recombinación (ecuación 6) (Gligorovski et al., 2015). Es por esto que se deben generar *in situ* durante el tratamiento de aguas residuales. Esto incluye la combinación de agentes oxidantes (como H_2O_2 y O_3), irradiación (como luz ultravioleta o ultrasonido), y uso de catalizadores como el Fe^{2+} que contribuyen a la generación de radicales $\cdot OH$ (Huang et al., 1993).

En la Figura 5 se hace una descripción general de los diferentes POA desarrollados y en desarrollo a nivel laboratorio, categorizados en POA basados en ozono, UV, electroquímicos, catalíticos y físicos. Cada uno de los diferentes procesos de la Figura 5 representa diversos procesos de implementación, desde los evaluados solo a escala de laboratorio hasta los utilizados a gran escala, por lo que al seleccionar un POA para el tratamiento de ARA será importante considerar aquellos que se han implementado a escala real, debido a que se usará agua real en el proyecto. Aunado a lo anterior mediante la Figura 5 es posible descartar aquellos sistemas con procesos heterogéneos para evitar la presencia de residuales en los efluentes del sistema de tratamiento.

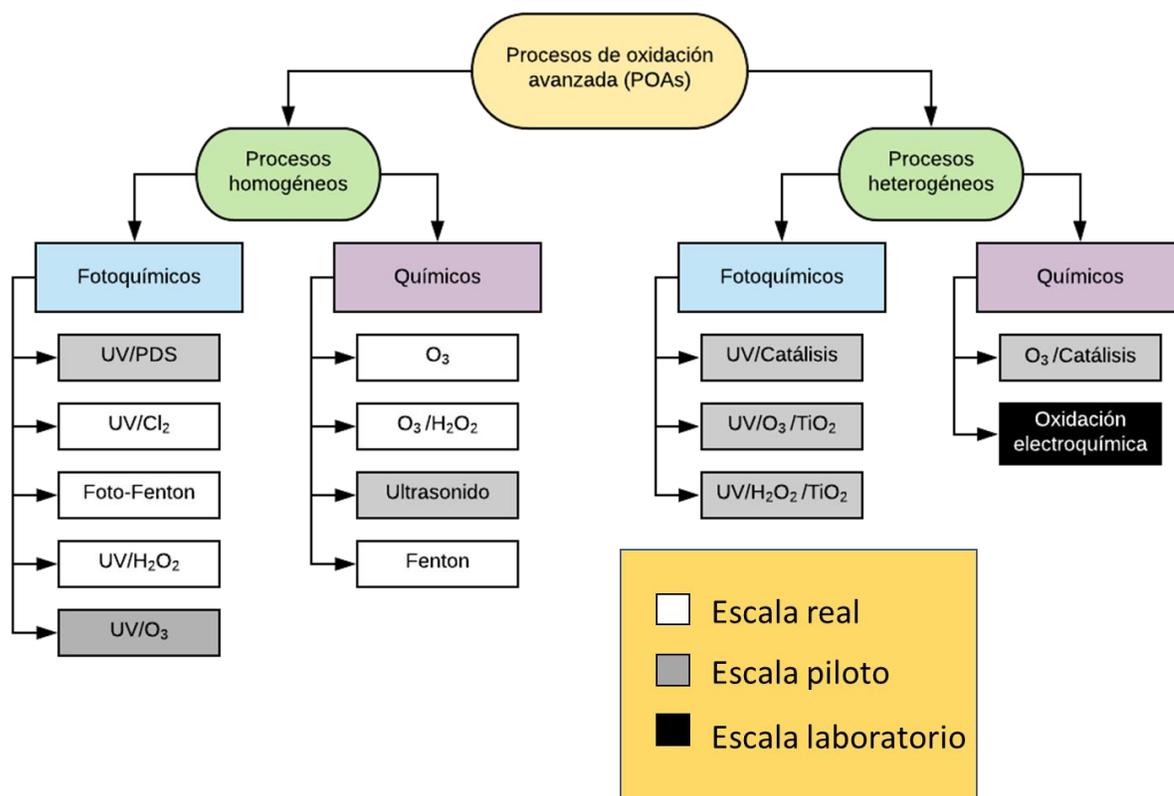


Figura 5 Clasificación de diferentes POA y sus escalas de implementación. Modificado de Miklos et al (2018).

2.4.3.1 Procesos de oxidación avanzada basados en luz ultravioleta (UV)

Los POA basados en UV reciben este nombre porque precisamente se basan en la irradiación UV en combinación con diferentes generadores de radicales •OH. Las fuentes de irradiación UV generalmente consisten en lámparas de mercurio de baja (BP) o de media presión (MP) con espectros de emisión monocromáticos o policromáticos, respectivamente. El POA basado en UV aplicado con mayor frecuencia es la combinación con peróxido de hidrógeno (H₂O₂). También se tienen otros promotores como el persulfato (para formar radicales sulfato) y el cloro (radicales •OH y especies de cloro radical) (Miklos et al., 2018).

2.4.3.2 Fotólisis de UV/H₂O₂

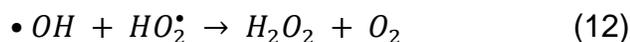
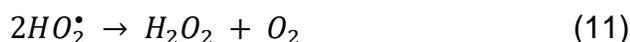
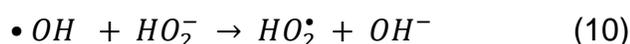
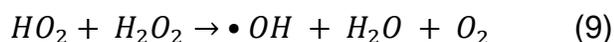
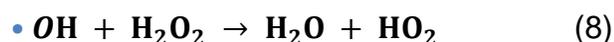
El proceso de oxidación UV/H₂O₂ se caracteriza por el uso de luz UV y H₂O₂. Dicho proceso se basa en la producción de un oxidante eficaz (\bullet OH), este oxidante se genera al someter peróxido de hidrógeno a irradiaciones UV. El mecanismo propuesto para la fotólisis del H₂O₂ es el rompimiento de la molécula por fotones produciendo dos radicales \bullet OH, la eficiencia de la producción de radicales \bullet OH depende de la capacidad del peróxido de hidrógeno para absorber la radiación UV, así como de las características físicas y químicas del fluido que será sometido al proceso de oxidación (Mierzwa et al., 2018). La absorción de la radiación UV por moléculas de H₂O₂ depende del coeficiente de extinción molar (ϵ), o de la sección transversal de absorción de UV (σ), ambos relacionados con la ley de Lambert-Beer, válidos para solución de H₂O₂ en agua pura. Aunado a esto la absorción de irradiación UV por el H₂O₂ está por debajo de una longitud de onda de 310 nm, por lo que cuanto menor es la longitud de onda UV mayor será la absorción del H₂O₂ para ser fotolizado y producir radicales \bullet OH. El coeficiente de absorción molar de H₂O₂ en el rango 200-204 nm es de aproximadamente 180 l/mol por cm, mientras que a 254 nm, es aproximadamente de 19,6 l/mol por cm, disminuyendo a 0,88 l mol por cm cerca de 300 nm (Cataldo, 2014). Por lo anterior, se pueden tener varios pasos de reacción sucesivos y competitivos por lo que es importante considerar concentraciones adecuadas de H₂O₂.

En las ecuaciones 8 -13 se hace evidente que, aunque la ruptura fotolítica del peróxido de hidrógeno da lugar a la formación de radicales \bullet OH (ecuación 7), la aparición de altas concentraciones de H₂O₂ puede tener un efecto eliminador en los radicales \bullet OH. Por lo tanto, pueden dificultar la efectividad del proceso por lo que es necesario ajustar la concentración inicial de H₂O₂ para maximizar la eficiencia del proceso de eliminación.

Una vez que se forman los radicales \bullet OH, éstos son altamente reactivos y reaccionan con el compuesto orgánico mediante diferentes mecanismos tales como abstracción de un átomo de hidrógeno, adición a enlaces dobles (C = C) o transferencia de electrones, según la naturaleza y los grupos funcionales de la molécula. La ruta de reacción más general es la abstracción de un átomo de hidrógeno y la generación del radical orgánico resultante R \cdot , que a su vez reacciona rápidamente

con O₂ disuelto para formar el radical orgánico peróxido RO₂•. Estos radicales orgánicos se descomponen por reacciones bimoleculares dando lugar a los diferentes productos de degradación del compuesto de partida junto con otros subproductos como el peróxido de hidrógeno, los radicales hidroperóxido, el formaldehído, etc. (Cuerda Correa et al., 2020).

Finalmente, las reacciones de dimerización de los radicales •OH mismos, es decir, el proceso inverso de la ecuación (7) y los radicales hidroperóxido, ecuación (11), conducen a la regeneración del peróxido de hidrógeno. Esto es deseable en el tratamiento de aguas residuales por medio de procesos UV/H₂O₂, debido que en presencia de un contaminante el radical •OH se encarga de llevar a cabo el rompimiento de la molécula compleja lo que daría como resultado el consumo del radical •OH y la formación de metabolitos secundarios derivados del contaminante inicial. Por lo que al presentarse una regeneración de peróxido de hidrógeno da lugar a la formación de nuevos radicales •OH que logren continuar con el proceso de oxidación avanza incluso hasta la mineralización de los contaminantes presentes y sus metabolitos (Oturán & Aaron, 2014).



Aunque la mayoría de los tratamientos con UV/H₂O₂ se llevan a cabo en condiciones de pH neutras a ácidas, cabe mencionar que en condiciones alcalinas, el H₂O₂ se desprotona con la formación de HO₂⁻ de acuerdo con el equilibrio H₂O₂ ↔ HO₂⁻ + H⁺ (pK_a≈10.4). El anión hidroperóxido, HO₂⁻, tiene un coeficiente de absorción molar significativamente más alto que el propio H₂O₂ (240 l/mol por cm a 254 nm) y, como consecuencia, compite eficientemente por los fotones UV y se disocia con la

formación de radicales $\bullet\text{OH}$ y radicales aniónicos de oxígeno ($\text{O}\bullet^-$). Estos últimos se combinan con moléculas de agua, dando radicales $\bullet\text{OH}$ y aniones hidróxido (Oppenländer, 2007).

Otra consideración es la transmitancia de radiación UV que permite la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, esto debido a que la transmitancia pueda verse afectada por la manga de cuarzo que aísla los componentes eléctricos del fluido que se irradia, la cual dependerá de la pureza del vidrio, el acabado de superficies y el espesor. De igual forma, las propiedades ópticas del agua a tratar pueden interferir afectando la transmitancia debido a la presencia de compuestos químicos disueltos. Algunos compuestos orgánicos, ácidos orgánicos e iones inorgánicos pueden reducir la eficiencia de eliminación de contaminantes (Zhang & Li, 2014). Por lo que, el tratamiento de aguas residuales con mayor absorbancia de radiación UV, significa una menor transmitancia y será más difícil llevar a cabo la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, lo que conlleva a bajas eficiencias de remoción y un alto costo (Mierzwa et al., 2018).

El diseño de un reactor de oxidación fotoquímica para un tratamiento de efluentes no es sencillo. De hecho, el diseño final del reactor depende no solo del contaminante específico a abordar, sino también de las características del agua en que está contenido. Las características de la lámpara UV que se utilizarán y diseño del reactor son importantes para un eficiente tratamiento.

3 METODOLOGÍA

En el presente capítulo se muestra la metodología empleada para el tratamiento de ARA con el fin de lograr el cumplimiento de los objetivos planteados en este proyecto de tesis.

3.1 Obtención del agua residual

3.1.1 Delimitación de la zona de muestreo

Las muestras de ARA para evaluar los tratamientos se tomaron de drenes agrícolas del Distrito de Riego 010 de Sinaloa ubicado geográficamente en 24°15' y 25°26' de latitud norte y los 107°15' a 108°09' de longitud oeste, por lo que pertenece al municipio de Culiacán y forma parte del sistema hidráulico-agrícola de los ríos San Lorenzo, Culiacán y Mocorito. Su principal fuente de abastecimiento es la presa Adolfo López Mateos y en menor medida de la presa Sanalona (Figura 6). Aunado a esto, se procuró que en las parcelas que drenan hacia el dren seleccionado se apliquen algunos de los plaguicidas de mayor uso como acefate, clorpirifos etil, diazinón, diclorvos, dimetoato, malatión, metamidofos, paratión metílico, entre otros (Leyva Morales, 2014).

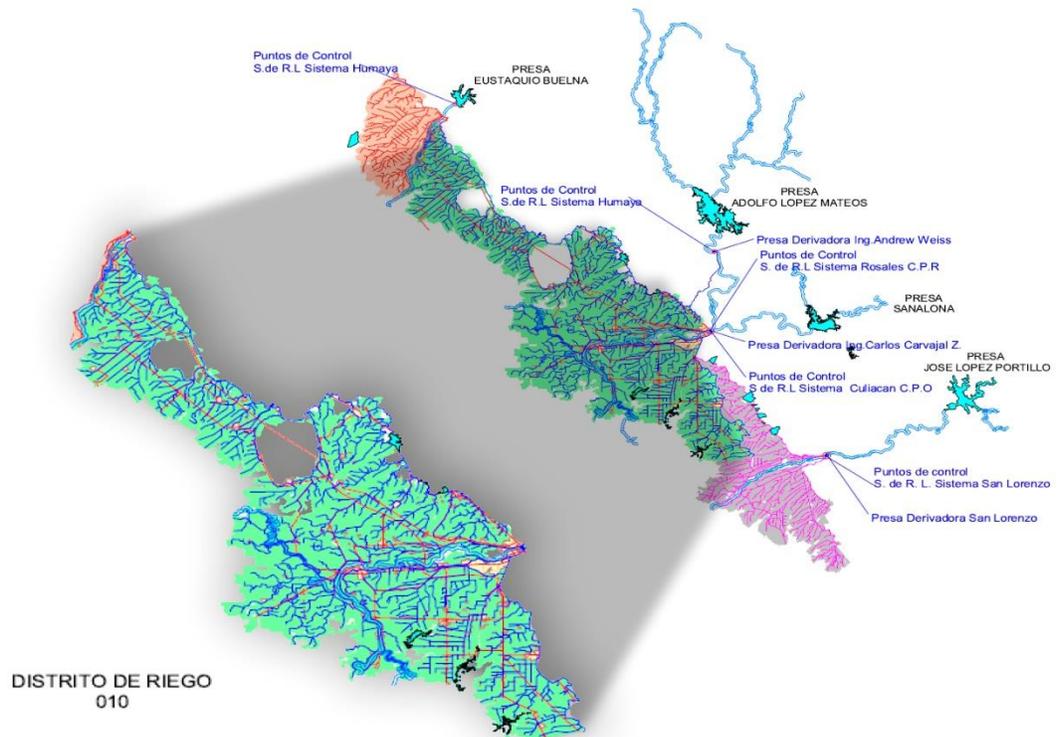


Figura 6 Ubicación geográfica del distrito 010 Culiacán-Humaya. Modificado de Moreno Armenta et al. (2018).

Los distritos de riego se dividen en módulos que coinciden con el canal principal. El canal principal del distrito de riego 010 es el Humaya, cuyas unidades van de la I a la V y están conformadas por 12 módulos de riego, tal y como se observa en la Figura 7. En la Tabla 6 se observa como el módulo de riego II-3 cuenta con una mayor cobertura de superficie sembrada (31,277 ha) para el desarrollo agrícola por lo que esto lleva a la necesidad de cubrir una demanda por agua de 305.75 millones de metros cúbicos, esto a fin de permitir el desarrollo de las actividades agrícolas, esta características permiten considerar que en este módulo se lleva a cabo la mayor generación de aguas residuales agrícolas, por estas razones se seleccionó al módulo II-3 como sitio de muestreo.



Figura 7 Distribución geográfica de los módulos de riego del distrito de riego 010. Tomado de Leyva-Morales et al (2014).

Tabla 6 . Superficie, número de usuarios, volúmenes concesionados del Distrito de Riego 010 Culiacán-Humaya, Sinaloa(Moreno Armenta et al., 2018).

Sistema de riego Culiacán (Módulo)	Superficie <i>ha</i>	Usuarios <i>Núm.</i>	Volumen concesionado (Millm ³)		
			Por gravedad 92%	Pozos 8%	Total 100%
II-1	28,583	3,252	258.3	21.07	279.37
II-2	15,260	557	137.9	11.25	149.15
II-3	31,277	1,271	282.7	23.05	305.75
Total	75,120	5,080	679	55.37	734.27

3.1.2 Campañas de muestreo

Una vez seleccionado el módulo de riego II-3, se realizaron dos campañas de muestreo puntuales tomando 5 réplicas en cada una de estas a fin de caracterizar el ARA, siguiendo los protocolos descritos en la PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017. Una campaña correspondió a la temporada de siembra (otoño-invierno) y la otra a la temporada de cosecha (primavera-verano), ya que se consideraron las fluctuaciones en cuanto a concentración de contaminantes por la intensidad del uso de agroquímicos en cada temporada. Para ello, se utilizaron contenedores de plástico con un volumen de 4 litros, para el traslado de las muestras, durante el cual se procuró que se mantuvieran a una temperatura de 4°C, hasta su recepción en laboratorio. Así mismo,

en función de la técnica analítica (sección 3.2) se aplicó algún reactivo químico para la preservación del analito de interés. En la Figura 8 se pueden observar los principales procedimientos realizados durante la etapa de campo.

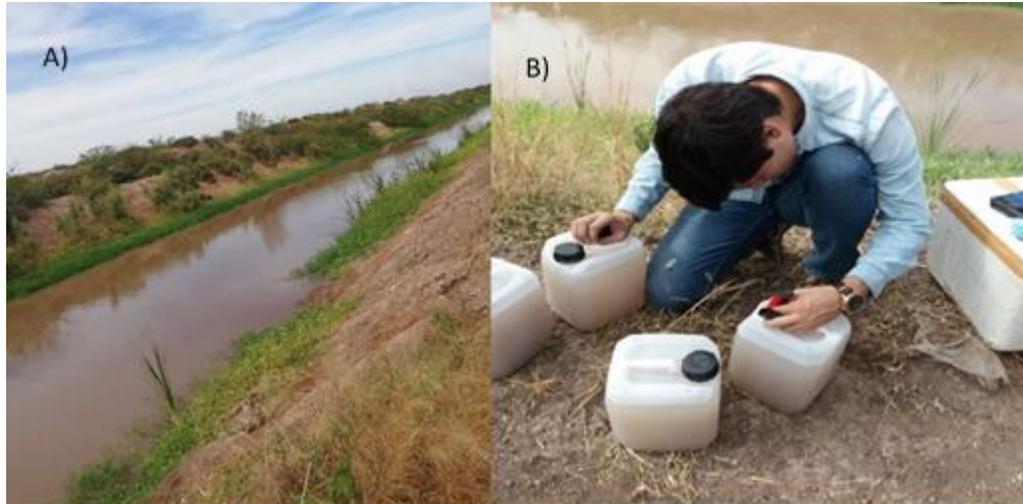


Figura 8 a) Dren principal del módulo de riego II-3 para la toma de muestras, b) Recolección de muestras y preservación para transportar a laboratorio.

3.2 Determinaciones analíticas

Las muestras provenientes del dren agrícola se caracterizaron tomando en cuenta parámetros de la NOM-001-1996, del PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017 (que establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales), de NOM-003- SEMARNAT -1997 (que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público) y además se tomaron en cuenta regulaciones internacionales de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO por sus siglas en inglés), la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) ya que estas han sido las bases para las reglamentaciones en diferentes países del mundo. Todas estas determinaciones fueron realizadas durante todo el seguimiento experimental del sistema evaluado. En la Tabla 7 se indican los parámetros analizados durante la caracterización del ARA. Asimismo, se muestra el principio de cada técnica analítica que permitió el análisis cuantitativo de los parámetros de interés.

Tabla 7 Parámetros y métodos de análisis para caracterización de ARA.

Parámetro	Principio/fundamento químico	Método
Temperatura	Sensor de temperatura calibrado por fabricante.	NA
pH	Medición <i>in situ</i> de la actividad de iones hidrógeno mediante un potenciómetro que consta de una celda electroquímica basada en la diferencia de potencial.	NMX-AA-008-SCFI-2000
pOR	Medición <i>in situ</i> del potencial óxido-reducción en función de la concentración de iones mediante un electrodo.	NA
SDT	Medición <i>in situ</i> de sólidos disueltos, así como materia orgánica e inorgánica contenidos en el agua mediante el uso de un electrodo.	NMX-AA-034-SCFI-2015
SST	Medición de material constituido por sólidos sedimentables, suspendidos y coloidales que son retenidos por un filtro de 1.2 µm a una temperatura de 105 °C ± 2 °C.	NMX-AA-034-SCFI-2015
DQO	Técnica colorimétrica basada en la oxidación de la materia orgánica utilizando dicromato de potasio, en solución ácida. La intensidad del color es directamente proporcional a la concentración de materia orgánica.	USEPA 410.4
P-inorgánico (P-PO ₄)	Los iones de antimonio trivalentes reaccionan rápidamente con iones fosfato para producir un complejo azulado que contiene antimonio en una relación atómica 1:1 a fósforo.	Methods of Seawater Analysis (1999)
P _T	Para el fósforo total, previo a el procedimiento anterior se realiza la adición de un agente oxidante que descompone el fósforo unido orgánicamente. Técnica colorimétrica.	Methods of Seawater Analysis (1999)
Nitrógeno amoniacal (N-NH ₄)	El amoníaco reacciona en una solución moderadamente alcalina con hipoclorito para dar monocloramina que, en presencia de fenol, cantidades catalíticas de iones nitroprusiato y exceso de hipoclorito, da azul de indofenol. Técnica colorimétrica	Methods of Seawater Analysis (1999)
Nitratos (N-NO ₃)	La brucina con los nitratos bajo condiciones ácidas y temperatura elevada para producir un complejo de color amarillo. Por lo tanto, es una Técnica colorimétrica.	NMX-AA-079-SCFI-2001

3.3 Análisis teórico de la recuperación de nutrientes

Una vez que se caracterizó el agua residual agrícola, se analizó la composición química de los plaguicidas utilizados en el Distrito de Riego 10 en paralelo con las concentraciones de nutrientes obtenidas se realizó una identificación teórica del comportamiento de los compuestos de interés durante el POA. Para esta identificación se construyeron diagramas de fase que consideran la interacción entre pH y pOR, los cuales son conocidos como diagramas de Pourbaix. Para ello se utilizó el software *HSC Chemistry* (Figura 9). Los compuestos de interés fueron el carbono (C), nitrógeno (N) y fósforo (P), que en el ARA se encontraban tanto en su forma iónica (N-NO₃, P-PO₄, N-NH₄, H₂PO₄) como enlazados a moléculas orgánicas que en las ARA se refiere a plaguicidas y, en menor medida, proteínas.

En este sentido, los resultados de los diagramas de Pourbaix permitieron conocer las condiciones de pH y pOR en las que se obtienen las formas químicas de interés de los nutrientes. Una ventaja de estos diagramas es que en la interacción química no solo consideran a los compuestos de interés, sino a la materia orgánica y cualquier otro elemento disuelto que pudiera tener el agua.

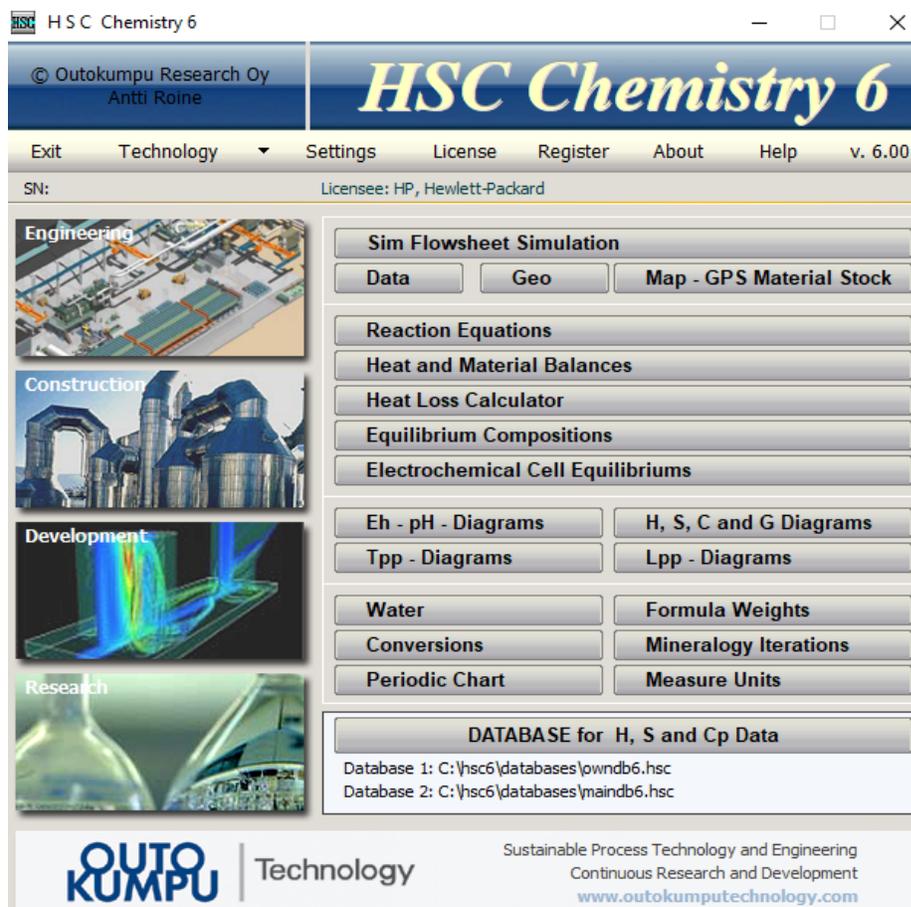


Figura 9 Software HSC Chemistry para el desarrollo de diagramas de Pourbaix.

Para la obtención de los diagramas de Pourbaix en HSC Chemistry (Figura 9) es necesario proporcionar los siguientes datos de entrada:

- Compuesto químico a someter a tratamiento
- Elementos que reaccionarán con el compuesto químico
- Temperatura y presión
- Tipo de solución

Una vez generados los diagramas de Pourbaix para carbono, nitrógeno y fósforo, se analizaron en conjunto para conocer, de manera previa y teórica a las fases experimentales, los productos a obtener durante el proceso de tratamiento con oxidación avanzada.

3.4 Selección del proceso de oxidación avanzada empleado

Para la oxidación de las moléculas presentes en el ARA se seleccionó un POA UV/H₂O₂ dado que tienen la capacidad de duplicar la generación de radicales OH• que son capaces de transformar diversos compuestos orgánicos tóxicos y/o recalcitrantes en productos más simples que puedan ser biodegradables, llevando estos compuestos a una irradiación con una longitud de onda(λ) de 254 nanómetros (nm). El proceso UV/H₂O₂ produce radicales •OH altamente oxidantes con un potencial redox de 2.80 V, el cual es mayor al potencial de reducción de ozono (2.07 V), peróxido de hidrógeno (1.77 V) y cloro (1.30 V) (Ye et al., 2018). La reacción que se lleva a cabo se indica en la ecuación 7 de la sección 2.4.3.2.

3.5 Diseño y configuración del sistema UV/H₂O₂

Para el tratamiento del ARA, se seleccionó un sistema de tratamiento UV/ H₂O₂ que consistió en una cámara de acero inoxidable con una lámpara de luz UV de vapor frío de 10 W encaquetada con cuarzo con una irradiación de $\lambda = 254$ nm marca Polaris Scientific. Las dimensiones de la cámara fueron de 5 cm de diámetro x 27 cm de largo, lo que equivale a un volumen útil de 300 ml (Figura 10).

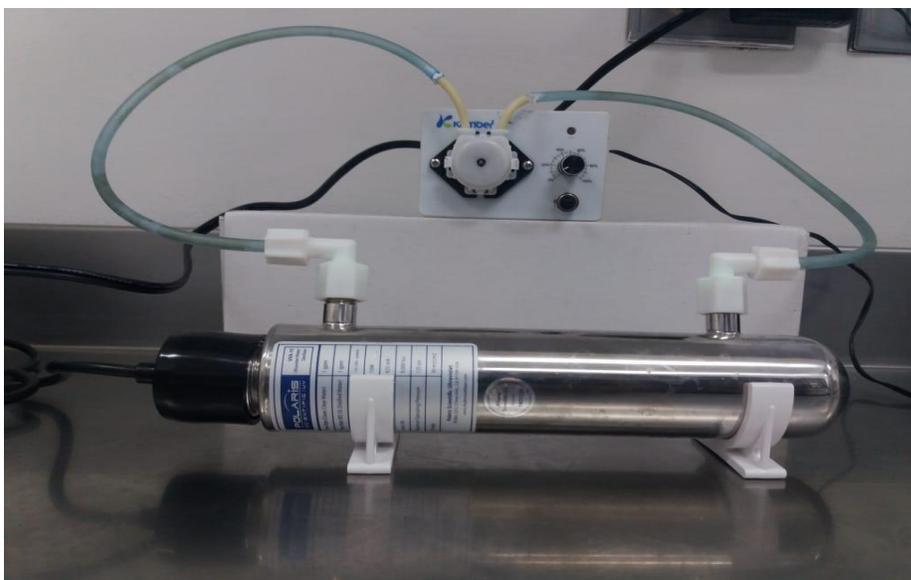


Figura 10 Reactor de luz UV para tratamiento de oxidación avanzada UV/H₂O₂.

Para el uso del sistema de tratamiento UV/H₂O₂ se agregó una bomba peristáltica Kaomer con un motor de 12 V para mantener una recirculación dentro del reactor que permita un mayor contacto entre la muestra de ARA y el tratamiento de irradiación de luz UV, así también esta recirculación permitirá obtener una mezcla homogénea en la muestra de la dosis de H₂O₂ (Figura 11). Para la dosificación se utilizó H₂O₂ grado analítico al 30% (Figura 12) utilizando las relaciones H₂O₂/DQO mostradas en la Tabla 8 esto basado en estudios previos (Mondal, Adak, & Datta, 2019; A. D. Ortiz-Marin et al., 2020; Somathilake et al., 2019).

Tabla 8 Evaluación de relaciones H₂O₂/DQO para el tratamiento de ARA

Relación H ₂ O ₂ /DQO	ARA con	ARA con
	DQO = 500 mg/l	DQO = 1000 mg/l
	Dosis de H ₂ O ₂ requerida	
	<i>mM</i>	<i>mM</i>
0.5:1	24.47	48.94
0.75:1	32.63	65.26
0.83:1	40.79	81.58

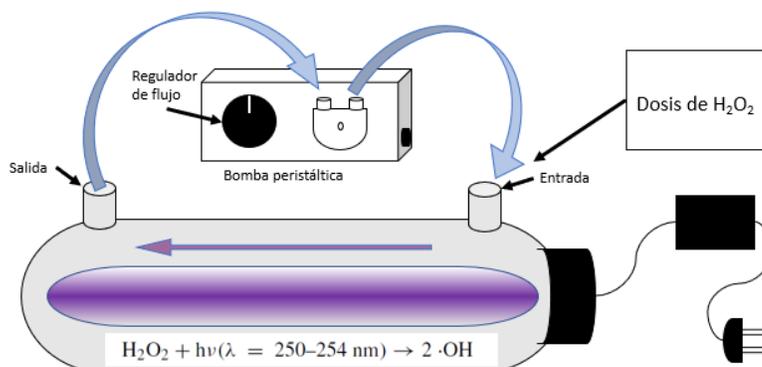


Figura 11 Esquema de tratamiento del sistema UV/H₂O₂ acoplado a bomba peristáltica para mezcla homogénea de la dosis de H₂O₂.



Figura 12 Peróxido de hidrógeno al 30% de grado analítico para la dosificación durante la operación del sistema UV/H₂O₂.

3.6 Diseño experimental para la optimización del sistema UV/H₂O₂

Para el sistema UV/H₂O₂ los factores a evaluar fueron el TRH y la dosificación de H₂O₂. Las variables respuesta fueron la formación e incremento de nitratos y fósforo inorgánico en el ARA tratada por el sistema UV/H₂O₂ además de la remoción de DQO. Para cuestiones de discusión de los resultados, también se consideraron el pH y pOR. Cada uno de los factores evaluados tenía tres niveles, tal y como se indica en la Tabla 9.

Para determinar las interacciones entre los factores y efectos en el sistema UV/H₂O₂ se empleó un diseño central compuesto (DCC). Así también, se empleó la metodología de superficie de respuesta (MSR) para observar la relación entre las variables dependiente (respuesta) e independiente (factores) para optimizar el sistema de tratamiento propuesto, lo que permitió determinar las condiciones que favorecían una mayor formación de nutrientes y una mejor eficiencia de remoción y/o mineralización de los contaminantes presentes en el ARA (Gutiérrez Pulido & Vara Salazar, 2004).

Tabla 9 Factores y niveles del diseño experimental con variables de respuesta.

Nivel	Factor		Variables de respuesta
	TRH (min)	Dosis H ₂ O ₂ (mM)	
Bajo	60	48.94	pH
Medio	90	65.26	Redox
Alto	120	81.58	DQO
			Nitratos (N-NO ₃)
			P-inorgánico

En Tabla 10 se muestra la matriz del diseño experimental por triplicado mostrando las combinaciones en cada corrida dando un total de 27 pruebas a realizar para la optimización del sistema UV/H₂O₂.

Tabla 10 Diseño central compuesto por triplicado para optimización de UV/H₂O₂.

Bloque	TRH (min)	Dosis H ₂ O ₂ (mM)	Bloque	TRH (min)	Dosis H ₂ O ₂ (mM)
1	60	48.95	2	90	65.26
1	90	48.95	2	120	65.26
1	60	81.58	2	120	48.95
1	90	81.58	2	60	65.26
1	120	81.58	3	60	48.95
1	90	65.26	3	90	48.95
1	120	65.26	3	60	81.58
1	120	48.95	3	90	81.58
1	60	65.26	3	120	81.58
2	60	48.95	3	90	65.26
2	90	48.95	3	120	65.26
2	60	81.58	3	120	48.95
2	90	81.58	3	60	65.26
2	120	81.58			

3.7 Análisis estadísticos

Se realizó la prueba de normalidad Kolmogorov-Smirnov y Anderson-Darling a todos los resultados para verificarla homogeneidad y homocedasticidad de los datos y así establecer el tipo de análisis en cuanto a la parametrización. Para aquellos resultados que la distribución de las variables de respuesta resultó no paramétrica, se realizó una transformación Box-Cox para el ajuste de los resultados dentro de los límites inferior y superior.

Posteriormente, se procedió a un análisis factorial basado en análisis de varianza con interacciones. Así mismo, los resultados en el diseño permitieron la generación de gráficos basados en MSR para la representación bidimensional y tridimensional de las interacciones de los parámetros estudiados, donde se identificó la región óptima de operación y los puntos óptimos para cada uno de los factores seleccionados. Para todos los datos obtenidos del DCC y los análisis anteriormente mencionados se utilizó el software Statgraphics Centurion XVI.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización del ARA

En la Tabla 11 se observan los resultados de la caracterización del ARA. En dicha tabla donde se observa un promedio de 1051.21 mg/l para la DQO, con un máximo de 1566.67 mg/l en la época de primavera-verano y un valor de 550 mg/l en la época de otoño-invierno. En los tres casos el valor se encuentra por arriba del LMP establecido en el PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017, así como lo establecido por Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2012) y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, 2002). Un agua residual municipal tiene una DQO promedio de 150 mg/L. Las altas concentraciones de DQO se asocian a la presencia de agroquímicos, en especial plaguicidas y amoníaco, residuos de cultivos durante cosechas. En efecto, se ha descrito que concentraciones pequeñas de plaguicidas exhiben altas concentraciones de DQO (la presencia de 330.35 g/mol es igual a 783.51 mg/l de DQO, 291.26 g/mol de paratión dan una DQO igual a 671.96 mg/l) (Rodríguez-Mata et al., 2019), lo cual es un indicador de la alta concentración de materia orgánica disuelta de tipo recalcitrante en la zona y que finalmente impactará al ecosistema.

Tabla 11 Caracterización del ARA obtenida en el módulo de riego II-3, de las temporadas otoño-invierno 2019 y primavera-verano 2020.

Parámetro	Promedio	Mínimos	Máximos	Desv. Est.
pH	7.91	7.71	8.18	0.20
pOR (mV)	133.11	67.00	184	43.72
SDT (mg/l)	1080.67	1040	1138	35.54
SST (mg/l)	155.55	103	204	39.41
N-NO₃ (mg/l)	1.51	0.40	2.26	0.69
N-NH₃ (mg/l)	0.85	0.47	1.05	0.21
P-PO₄. (mg/l)	0.73	0.19	1.32	0.21
PT (mg/l)	1.15	0.95	1.29	0.13
DQO (mg/l)	1051.21	550	1566.67	381.91

Por otra parte, se observa que la concentración de los nutrientes en el ARA se presenta por debajo del rango establecido por el PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017(DOF, 2018). No obstante, es importante destacar que autores como Dupas et al., (2015); Roé-Sosa et al., (2019) y Smith et al. (2015) indican que aproximadamente un 47% y 49% de estas concentraciones se debe a las formas de nitrógeno y fósforo contenidas en la molécula de los plaguicidas que son tóxicos a niveles traza. En efecto, entre los principales plaguicidas aplicados en la zona se encuentran como endosulfán, clorpirifos, malatión, cipermetrina y dimetoato, entre otros que son organofosforados, piretroides y carbamatos caracterizados por su estructura fosfatada y nitrogenada respectivamente (Leyva Morales, 2014).

En la Tabla 11, también se observa que se tiene un valor de PT de 1.15 mg/l del cual una parte proviene de los fosfatos caracterizados en el ARA ($P-PO_4 = 0.73$ mg/l), lo que sugiere que el restante del PT es orgánico, siendo un constituyente de la estructura química de los plaguicidas (organofosforados) en el ARA (Dupas et al., 2015).

Por su parte, los valores de pH obtenidos en la caracterización del ARA oscilaron entre 7.8 y 8.1. Estos valores son similares a la caracterización de ARA realizada por Moeder et al. (2017) donde se monitoreó la contaminación emergente descargada a través del drenaje agrícola en Sinaloa (México). Asimismo, los valores de pH obtenidos se encuentran dentro del rango establecido en PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017 (DOF, 2018) y la EPA(2012).

4.2 Análisis teórico de recuperación de nutrientes

En la Figura 13 se observa el diagrama de Pourbaix para el carbono, que permite identificar la mineralización, a través de la molécula de CO_2 , de cualquier tipo de materia orgánica e independientemente del proceso de tratamiento. El diagrama indica que la formación ocurre con niveles de pOR a partir de 500 mV en conjunto con valores de pH de 4 o menores. De manera teórica, el funcionamiento del sistema UV/ H_2O_2 bajo estas condiciones, garantiza la mineralización de la materia orgánica, en este caso mayoritariamente plaguicidas.

Las Figuras 14 y 15 muestran las especies químicas del nitrógeno y del fósforo, respectivamente, en función de las condiciones combinadas de pH y pOR. Cabe recordar que la formación y/o incremento de las formas oxidadas de estos dos nutrientes en el efluente del sistema UV/H₂O₂, es la principal variable respuesta por los objetivos del proyecto. Al respecto, se observa que los nitratos se suscitan en valores de pOR a partir de 400mV y los fosfatos en cualquier valor positivo de pOR. Ambos con la ventaja de que esto ocurrirá a cualquier valor de pH. Al respecto Manahan (2017), menciona que las líneas verticales u horizontales (ángulos de 90 o 180°) en los diagramas de Pourbaix indican independencia entre pOR y pH.

Si bien las Figuras 14 y 15 indican que es posible trabajar a cualquier nivel de pH, se considera operar el sistema UV/H₂O₂ bajo condiciones ácidas a causa de lo observado para la formación de CO₂ en la Figura 13, para también obtener la mineralización de los compuestos orgánicos presentes en el ARA.

Con base en lo anterior, se realizó un cuarto diagrama indicado en la Figura 16, en el que se señala la zona de pH y pOR que proporciona tanto la formación e incremento de nutrientes en el POA, como el mayor grado de mineralización posible durante el tratamiento del ARA. En este sentido, se puede observar en color azul que los valores ideales para la operación del sistema son pOR > 0 mV combinados con valores de pH entre 0 y 7.

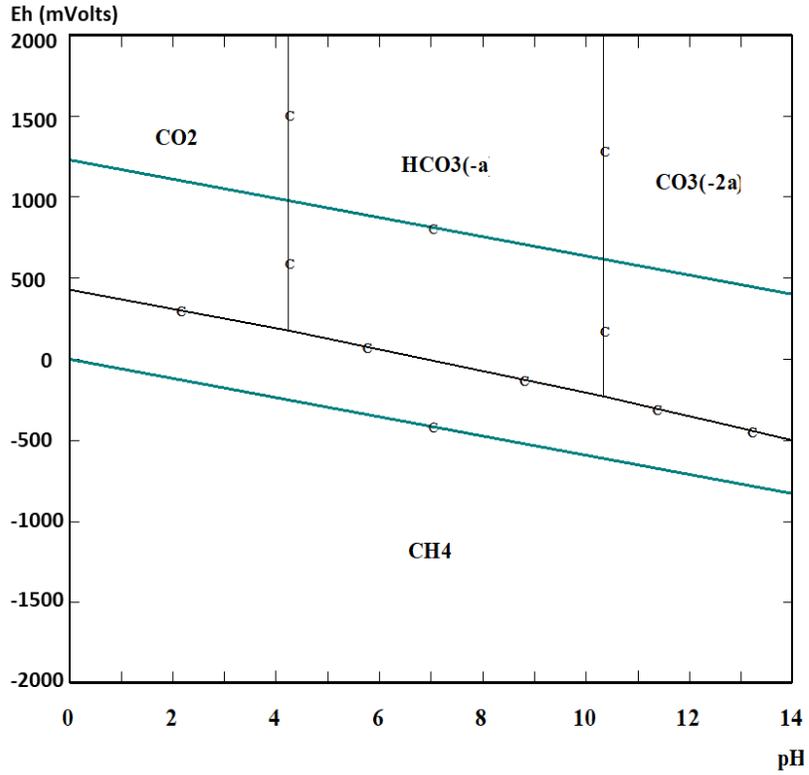


Figura 13 Diagrama de Pourbaix para identificación de las diferentes especies químicas del carbono bajo diferentes condiciones de pH y pOR.

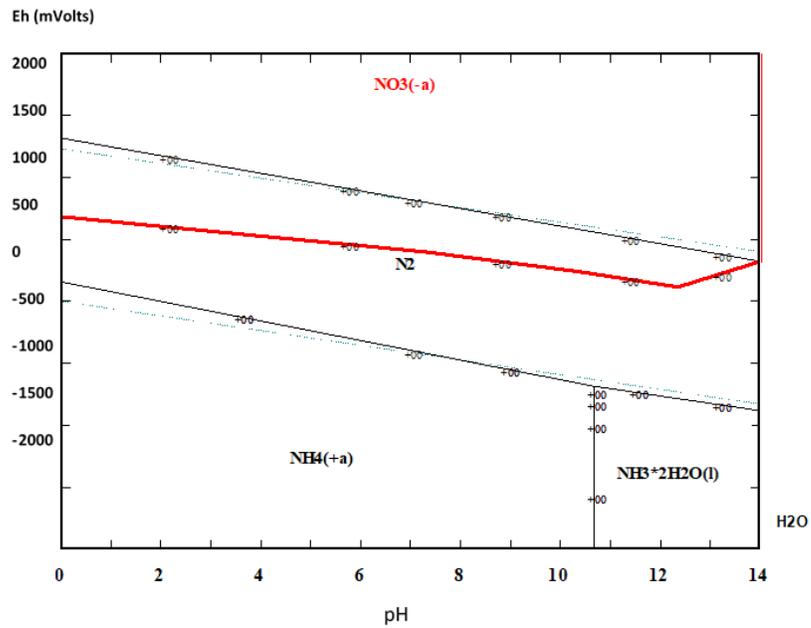


Figura 14 Diagrama de Pourbaix para identificación de las diferentes especies químicas del nitrógeno bajo diferentes condiciones de pH y pOR.

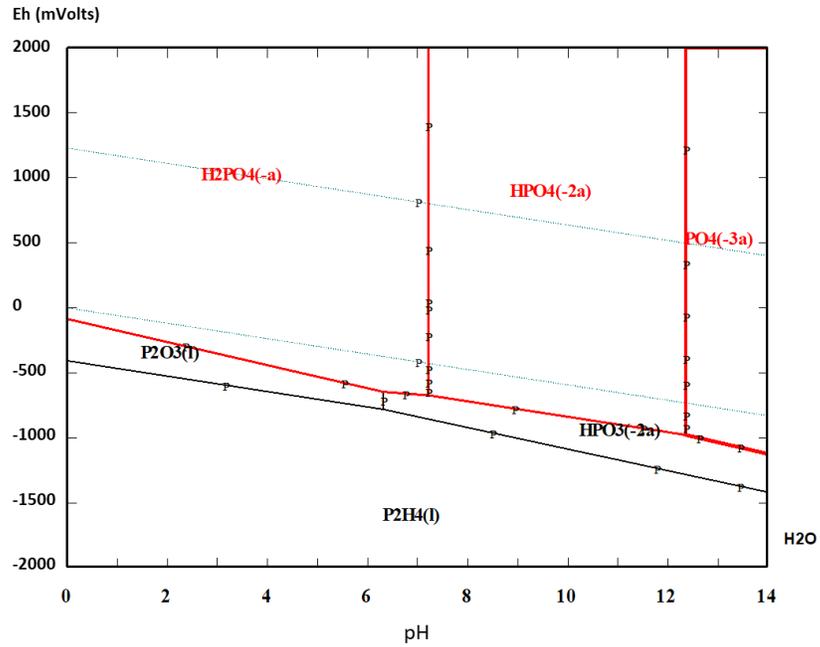


Figura 15 Diagrama de Pourbaix para identificación de las diferentes especies químicas del fósforo bajo diferentes condiciones de pH y pOR.

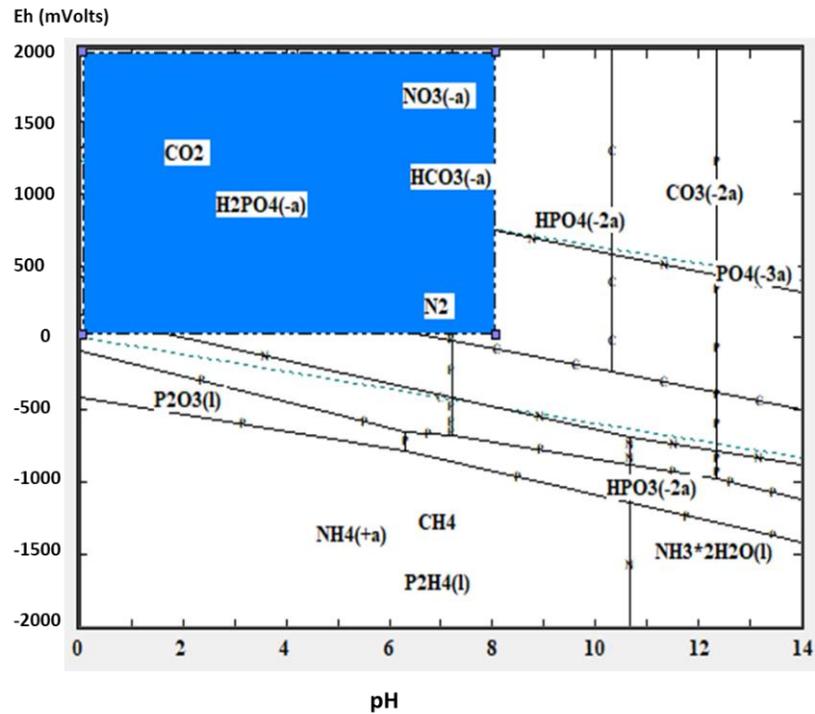


Figura 16 Diagrama de Pourbaix para identificación de parámetros de operación para la formación de nutrientes y mineralización de los COR en el sistema UV/ H_2O_2 .

4.3 Optimización del sistema de tratamiento UV/H₂O₂

A través del diseño central compuesto (DCC) se obtuvieron 27 corridas experimentales, características de un diseño factorial 3². En la Tabla 12 se muestran los datos generados para cada una de las variables de respuesta, los cuales fueron evaluados para obtener el tratamiento óptimo que permita obtener una mayor recuperación de nutrientes en el efluente del sistema y la mayor eficiencia posible de remoción de DQO. Como se puede observar en dicha tabla, todos los datos fueron obtenidos aleatoriamente para evitar el sesgo estadístico. En términos generales, los resultados indican que mediante un sistema UV/H₂O₂ fue posible obtener altas eficiencias de remoción de hasta un 99% en DQO, que indican que es posible reducir de manera eficaz los contaminantes presentes en el ARA. De manera conjunta, también se observa un considerable incremento de nutrientes, donde en el efluente del POA se obtuvo hasta el triple de la concentración de entrada de N-NO₃ y hasta el doble de la concentración inicial de P-PO₄. En conjunto, estos resultados sugieren que es posible recuperar nutrientes en el efluente del sistema UV/H₂O₂, lo cual satisface el primer objetivo del proyecto de tesis. En las secciones 4.3.3 – 4.3.4 se describen y discuten a detalle los resultados obtenidos sobre remoción de DQO y generación química de N-NO₃ y P-PO₄.

Tabla 12 Distribución de resultados experimentales en hoja de trabajo del software Statgraphics para la optimización del sistema de tratamiento.

<i>Ejecución</i>	<i>bloque</i>	<i>TRH</i>	<i>Dosis H₂O₂</i>	<i>DQO-Remoción</i>	<i>N-NO₃-Incremento</i>	<i>PO-O₄ Incremento</i>
		<i>min</i>	<i>mM</i>	<i>%</i>	<i>%</i>	<i>%</i>
1	1	60	48.94	99	267.19	63.51
2	1	60	81.58	82.61	221.71	2.49
3	1	90	81.58	39.39	82.5	66.83
4	1	120	65.26	84.85	102.1	33.24
5	1	120	48.94	90.48	10.49	182.02
6	1	60	65.26	86.96	160.55	39.68
7	1	120	81.58	99	9.52	53.78
8	1	90	48.94	99	143.01	30.16
9	1	90	65.26	99	105	79.31
10	2	60	48.94	99	152.55	78.22
11	2	60	81.58	82.61	138.57	0
12	2	90	81.58	39.39	133.74	30.1
13	2	120	65.26	84.85	160.62	16.61
14	2	120	48.94	90.48	75.08	90.95
15	2	60	65.26	86.96	146.49	57.78
16	2	120	81.58	99	98.6	109.05
17	2	90	48.94	99	104.17	24.41
18	2	90	65.26	99	129.03	29.49
19	3	60	48.94	91	199.1	71.9
20	3	60	81.58	90.2	186	2.4
21	3	90	81.58	32.5	110	40.3
22	3	120	65.26	87.6	139	24.8
23	3	120	48.94	85.6	51.1	115
24	3	60	65.26	89.4	152.3	49.3
25	3	120	81.58	90.6	53.4	89.3
26	3	90	48.94	94.2	119.6	278
27	3	90	65.26	90.5	115.2	45.6

4.3.1 Verificación de normalidad y homocedasticidad de las pruebas

Tanto los resultados de N-NO₃ como de P-PO₄ presentaron una distribución normal, lo cual permitió que el efecto de los niveles de los factores pueda ser evaluado mediante pruebas paramétricas, en este caso ANOVA. En las Figuras 17 y 18 la pendiente generada se ajusta a la distribución de los resultados obtenidos para nitratos

y fosfatos respectivamente. Al observar ambas gráficas, se denota que la distribución de nitratos tiene aún mejor ajuste que la de fosfatos. Para establecer en términos cuantitativos lo anterior, se generaron las Tablas 13 y 14, referidas a los resultados de normalidad de nitratos y fosfatos respectivamente, utilizando los estadísticos de Anderson Darling (AD) y Kolmogorov-Smirnov (K-S).

En la Tabla 13 puede observarse que para nitratos, el valor de probabilidad normal utilizando el algoritmo de K-S es de 0.83 y con el algoritmo de AD ≥ 0.1 . En ambos casos se acepta la hipótesis de que la distribución es normal con un 95% de confianza. De la misma forma, en la Tabla 14 correspondiente a la normalidad de fosfatos, los valores de probabilidad fueron 0.42 y ≥ 0.1 para K-S y AD respectivamente.

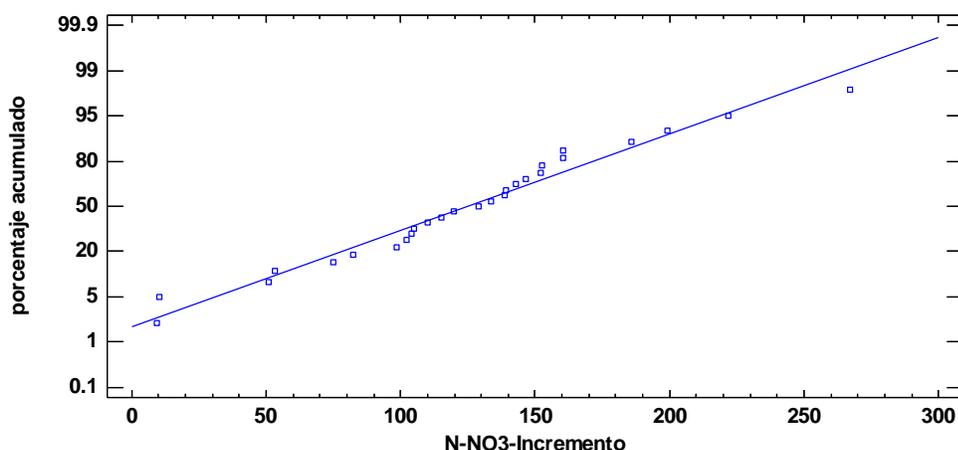


Figura 17 Gráfico de probabilidad normal de nitratos.

Tabla 13 Pruebas de normalidad para nitratos

Kolmogorov-Smirnov		Anderson-Darling A ²	
	<i>Normal</i>		<i>Normal</i>
DMAS	0.120056	A ²	0.301824
DMENOS	0.104521	Forma Modificada	0.301824
DN	0.120056	Valor-P	≥ 0.10
Valor-P	0.831244		

DMAS = Valores debajo de la línea de referencia del estadístico Kolmogorov-Smirnov

DMENOS = Valores encima de la línea de referencia del estadístico Kolmogorov-Smirnov

DN = Valor de referencia del estadístico Kolmogorov-Smirnov

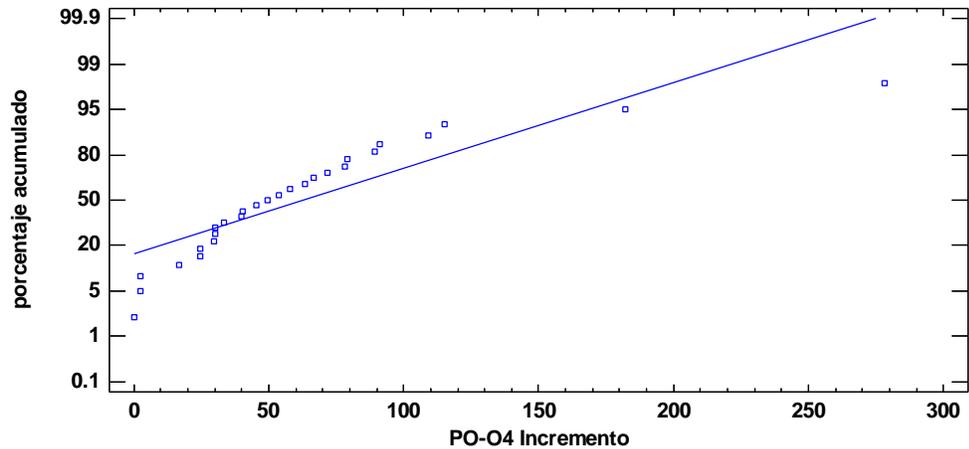


Figura 18 Gráfico de probabilidad normal para fosfatos.

Tabla 14 Pruebas de normalidad para fosfatos

Prueba de Kolmogorov-Smirnov	Anderson-Darling A ²		
	Normal		Normal
DMAS	0.169491	A ²	1.5003
DMENOS	0.141022	Forma Modificada	1.5003
DN	0.169491	Valor-P	>=0.10
Valor-P	0.425978		

DMAS = Valores debajo de la línea de referencia del estadístico Kolmogorov-Smirnov

DMENOS = Valores encima de la línea de referencia del estadístico Kolmogorov-Smirnov

DN = Valor de referencia del estadístico Kolmogorov-Smirnov

4.3.2 Análisis de varianza para la optimización del sistema UV/H₂O₂.

Una vez analizados los resultados de cada variable y conociendo que pertenecen a una distribución normal, se realizaron los ANOVA de la Tabla 15, en la que se muestra que existe diferencia significativa en la formación e incremento de N-NO₃ (P = 0.0031) entre los tratamientos realizados, siendo este resultado el más significativo para la optimización del tratamiento, dado que también se observa que la formación de P-PO₄ no muestra una diferencia significativa dentro de las 27 corridas experimentales. En cuanto a la remoción de DQO, se obtiene un valor P de 0.0520 al comparar los tratamientos, lo que indica que tomando en cuenta solo este parámetro no se observarán diferencias significativas al cambiar los tratamientos es decir las condiciones de operación del sistema UV/H₂O₂. Sin embargo, objetivamente no existieron diferencias significativas. Estos resultados permiten continuar en el proceso

de optimización de los parámetros de operación del sistema UV/H₂O₂ mediante las variables de interés.

Tabla 15 ANOVA de resultados del diseño central compuesto.

<i>Modelo</i>	<i>DQO-Remoción</i>	<i>N-NO₃-Incremento</i>	<i>PO-O4 Incremento</i>
Transformación	ninguno	ninguno	ninguno
Modelo d.f.	5	5	5
P-valor	0.0520	0.0032	0.1018
Error d.f.	19	19	19
Stnd. error	16.43	43.93	53.19
R-cuadrado	41.61	58.24	33.64
Adj. R-cuadrado	20.10	42.86	17.84

A continuación, las Figuras 19 y 20 muestran los gráficos del comportamiento de la remoción de DQO en el efluente del sistema UV/H₂O₂ en función del tiempo de irradiación y de la dosis de H₂O₂.

Se observa que para las tres dosis de H₂O₂ se alcanza entre el 85 y 95% de remoción sin diferencias significativas ($P > 0.05$) cuando se emplean 60 y 120 min de irradiación UV, pero al emplear 90 min de irradiación UV y dosis de 81.6 mM, la remoción fue significativamente menor ($P < 0.05$) alcanzando sólo el 40%. Lo anterior sugiere que es posible obtener eficiencias de DQO arriba del 90% utilizando entre 60 y 90 min de irradiación UV, con una dosis de 48.94 mM, la cual es la más baja de las evaluadas. Al respecto, Sunil Paul et al. (2013) obtuvieron 80% de remoción de materia orgánica en términos de carbono orgánico total (COT) a partir de una muestra sintética con una dosis de 5 mM de H₂O₂ bajo un TRH de 80 min, lo cual en términos de remoción resulta menor a lo obtenido en este estudio aunque con menos dosis de reactivo oxidante. No obstante, los autores utilizaron Fensulfotion disuelto en agua de la llave a concentraciones menores de 5.0 mg/L. De manera similar, Cedillo-Herrera et al. (2020) reportan eficiencias alrededor del 50% en términos de remoción de COT con dosis de 65mM de H₂O₂ con un TRH de 90 min para aguas residuales agrícolas sintéticas con 41.8 mg/L de contenido de malatión. Aunado a esto Affam et al. (2018) reporta una eficiencia del 53% en términos de DQO empleando un sistema UV/H₂O₂/TiO₂ para agua sintética con contenido de clorpirifos cipermetrina y clorotalonil en concentraciones de 100, 50 y 250 mg/l respectivamente donde dicho sistema requiere

el uso de un catalizador de alto costo siendo esto una desventaja en comparación al sistema UV/H₂O₂.

En comparación con los estudios anteriores, en la presente investigación se realizaron pruebas con ARA para el sistema UV/H₂O₂ y se obtuvieron eficiencias arriba del 90% en un tiempo de 60 min, por lo que estos resultados permiten considerar la factibilidad técnica del tratamiento para su aplicabilidad en ARA y la eficiente remoción de plaguicidas.

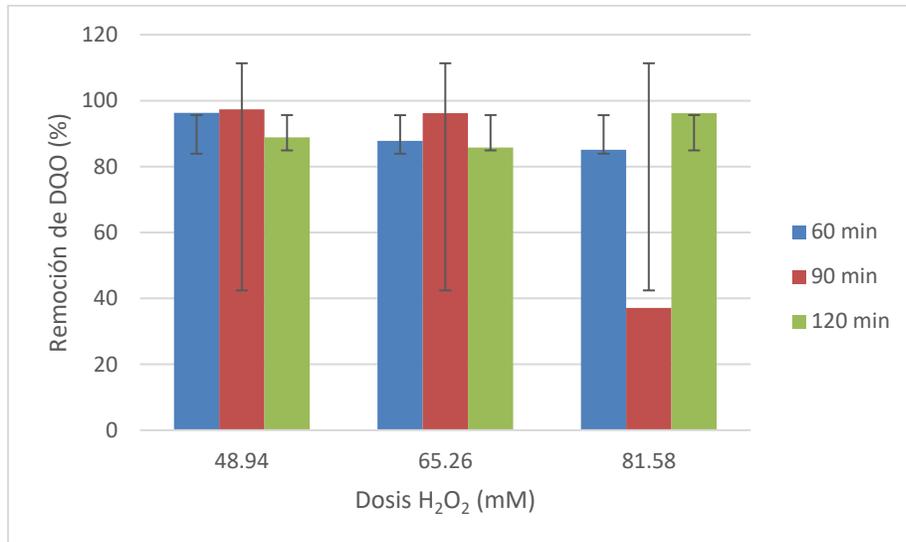


Figura 19 Valores promedio de remoción de DQO en función de dosis H₂O₂,

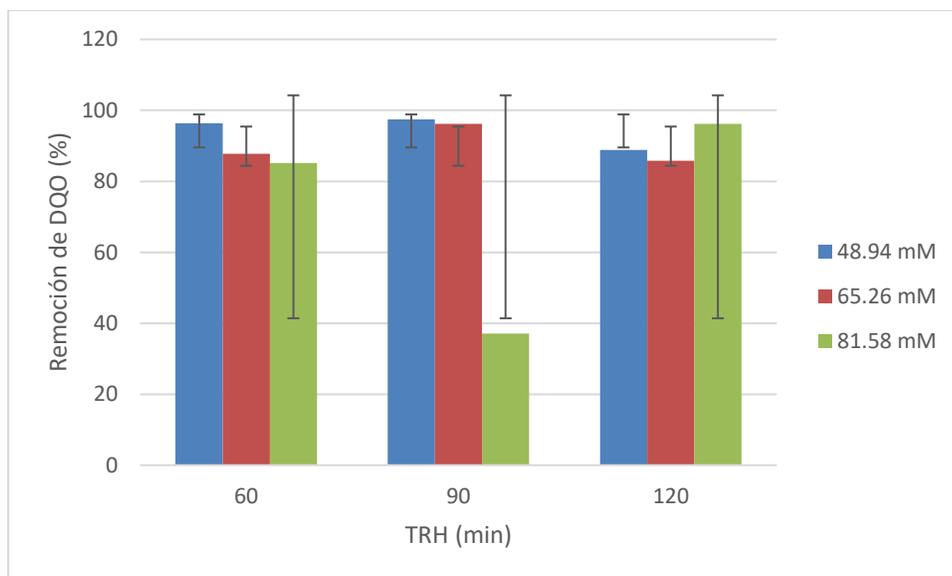


Figura 20 Valores promedio de remoción de DQO en función de TRH.

En cuanto a la producción de nitratos, las Figuras 21 y 22 describen el incremento de dicho nutriente inorgánico en función del tiempo de irradiación UV y de la dosis de H₂O₂. Al variar los niveles del factor dosis de H₂O₂, solamente con 90 min no existieron diferencias entre los tratamientos al variar dicha dosis de H₂O₂ (P>0.05) alcanzando un incremento entre el 105 y 112%. En efecto, en las Figuras 21 y 22 se puede observar que, al aplicar 60 min de irradiación, el incremento de nitratos fue del 200% cuando se utilizó la menor dosis de H₂O₂ (48.94 mM), lo cual resultó significativamente mayor que con las otras dosis (153% para dosis de 65.25 mM y 183% para dosis de 81.58 mM). Por su parte, cuando se aplicó un tiempo de irradiación de 120 min, el mayor incremento de nitratos fue del 133% utilizando una dosis de H₂O₂ de 65.26 mM. Cabe mencionar que, en todos los casos de la dosificación, los mayores incrementos de nitratos se obtuvieron al utilizar 60 min de irradiación UV, por lo que la Figura 22 presenta cierta tendencia a descender conforme dicho el tiempo de irradiación era mayor. Al respecto Ortiz-Marin et al. (2020) demostraron que el nitrógeno orgánico de compuestos persistentes es convertido a nitratos bajo las condiciones del tratamiento UV/H₂O₂. En particular los autores obtuvieron una conversión superior al 42% empleando una dosis de 33 mM de H₂O₂ en un TRH de 60 min y radiación UV muy similar a la utilizada en la presente tesis. Aunque las aguas residuales de Ortiz-Marin et al. (2020) provenían de un complejo industrial principalmente farmacéutico y las de la presente investigación de la agroindustria los resultados son equiparables por la baja biodegradabilidad y alto contenido de nitrógeno y/o fósforo de ambos tipos de aguas residuales.

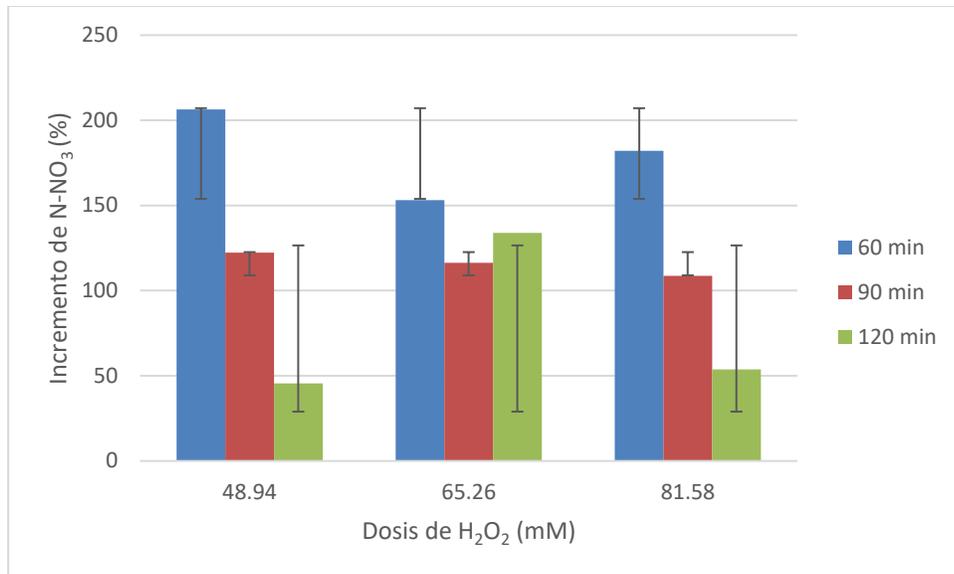


Figura 21 Valores promedio de incremento de N-NO₃ en función de dosis H₂O₂.

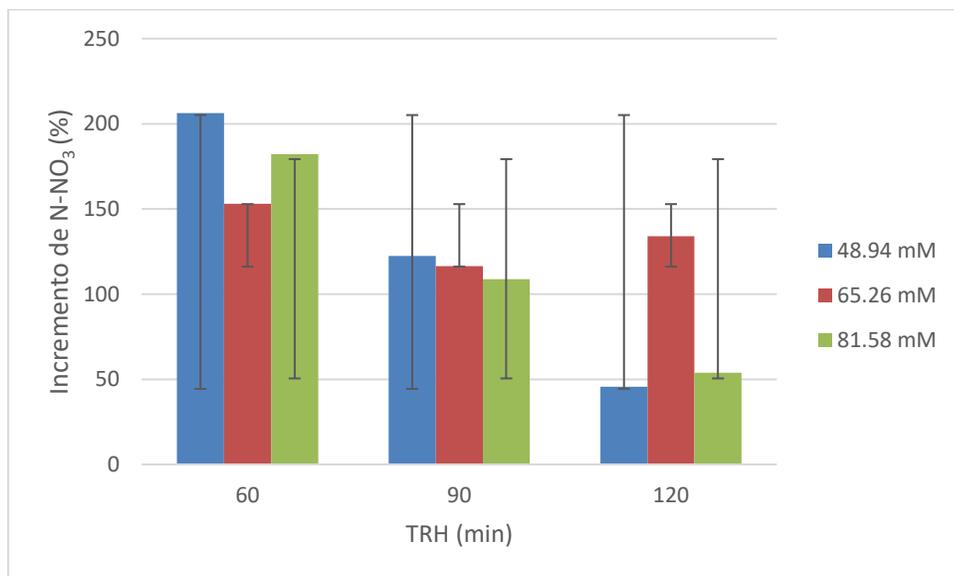


Figura 22 Valores promedio de incremento de N-NO₃ en función de TRH.

En lo que respecta al incremento de P-PO₄, se generaron los gráficos en función de la dosis de H₂O₂ y el TRH (Figuras 23 y 24). El incremento de dicho nutriente en función del TRH permitió obtener eficiencias desde un 70% para 60 min y hasta 130% con 120 min de TRH. En cuanto a la dosis de H₂O₂ se presentaron mayores incrementos de P-PO₄ con dosis de 48.94 mM con eficiencias hasta de un 130%. En contraste, los niveles de 65.26 mM y 81.58 mM alcanzaron eficiencias máximas de 50% y 45% respectivamente. También, en la Figura 23 se observa que el aumento en

la dosificación de H_2O_2 conlleva a una disminución en el incremento de $P-PO_4$. Es decir, son inversamente proporcionales. Aunado a lo anterior Sindelar et al. (2016) obtuvieron la formación de fósforo orgánico a fosfatos en muestras de aguas de tipo pluvial empleando el sistema UV/ H_2O_2 el cual permitió eficiencias alrededor de un 100%, dicha eficiencia se obtuvo bajo los parámetros de operación de 60 min y una dosis de 1.47 mM de H_2O_2 la cual es una dosis menor a las utilizadas en el presente trabajo.

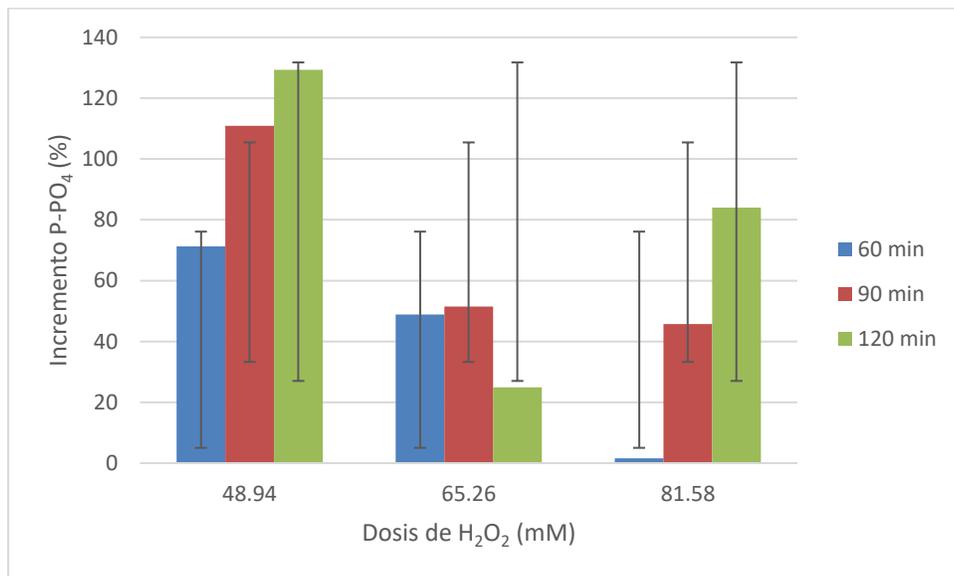


Figura 23 Valores promedio de incremento de $P-PO_4$ en función de dosis H_2O_2 .

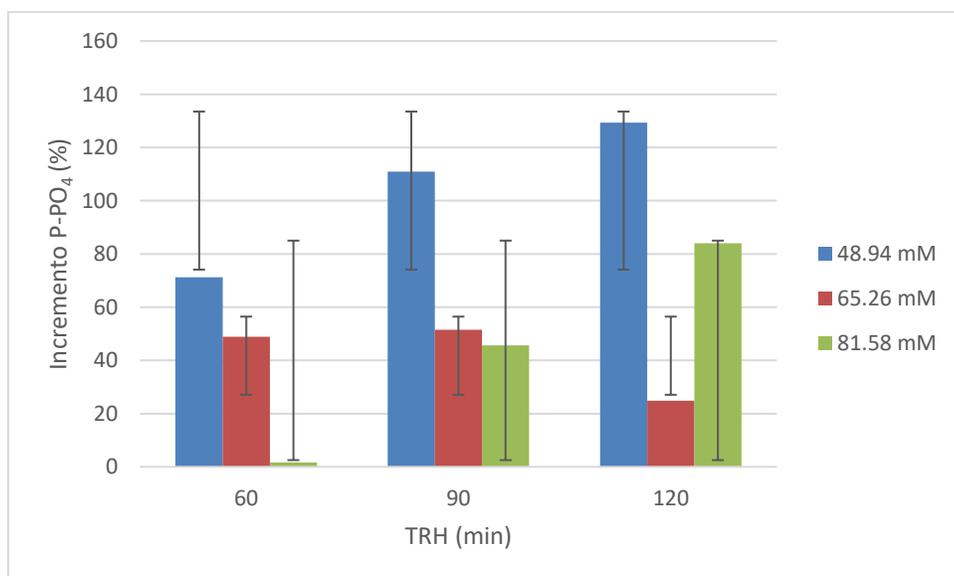


Figura 24 Valores promedio de incremento de $P-PO_4$ en función de TRH.

4.3.3 Optimización de la remoción de DQO en el sistema UV/H₂O₂

En la sección 4.3.2 se identificó la remoción de DQO en función del tiempo de irradiación y de la dosificación de H₂O₂. En términos generales se encontró que con un TRH de 60 y 120 min se obtiene una mayor remoción de DQO. Para analizar a detalle el comportamiento entre los factores y niveles involucrados, se realizó el ANOVA mostrado en la Tabla 16, en la que se indica que existe diferencia significativa ($F = 7.62$; $P = 0.0125$) entre los diferentes niveles del factor de dosificación de H₂O₂ durante el POA. El valor P obtenido ($P = 0.0125$) indica que la dosificación de H₂O₂ es el factor que tiene una mayor influencia en el sistema UV/H₂O₂ para la remoción de DQO en el ARA.

Con la finalidad de conocer gráficamente el mejor nivel en el factor dosis de H₂O₂ utilizado en el DCC, se realizó un diagrama de Pareto en el cual también se puede observar la combinación H₂O₂-TRH para la remoción de DQO en el tratamiento del ARA. En este sentido, en la FFigura 25 Diagrama de Pareto estandarizada para remoción de DQO se observa cómo la dosificación sobrepasa la línea vertical del efecto estandarizado, mientras que el TRH no genera una respuesta significativa para la remoción de DQO. En efecto, la Tabla 16 señala que, para el TRH, el valor $P = 0.9467$ indica que no es significativo sobre la remoción de DQO en el tratamiento del ARA.

Tabla 16 ANOVA para remoción de DQO.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:TRH	1.23769	1	1.23769	0.00	0.9467
B:Dosis H ₂ O ₂	2057.83	1	2057.83	7.62	0.0125
AA	1033.51	1	1033.51	3.83	0.0653
AB	257.799	1	257.799	0.95	0.3409
BB	245.675	1	245.675	0.91	0.3522
bloques	60.9716	2	30.4858	0.11	0.8939
Error total	5131.83	19	270.096		
Total (corr.)	8788.85	26			

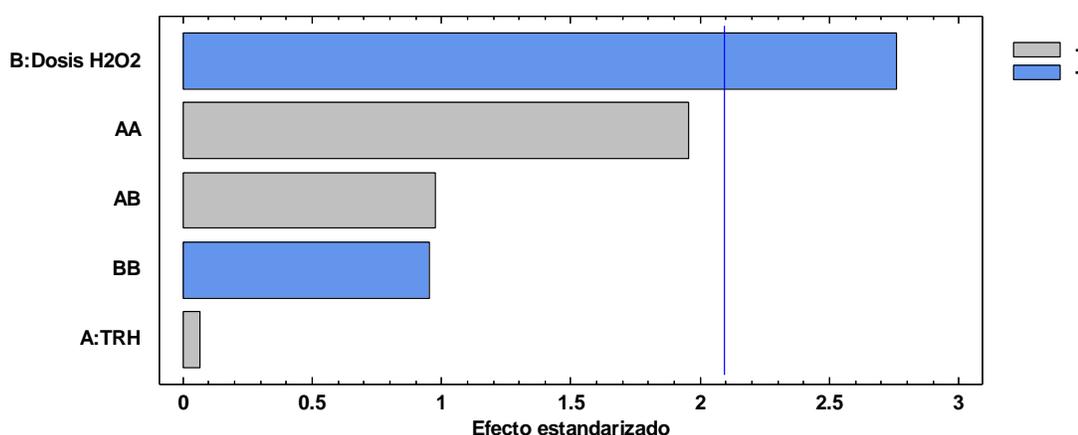


Figura 25 Diagrama de Pareto estandarizada para remoción de DQO.

A pesar de no existir diferencia estadística entre los TRH, el gráfico de efectos principales de la Figura 26 indica que existe mayor remoción en un tiempo de 60 o 120 minutos. En términos ingenieriles se opta por un TRH de 60 minutos, ya que implica un menor costo del tratamiento o mayor capacidad instalada. En este mismo gráfico se corrobora que una dosificación de 48.94 mM representa significativamente mayor remoción de DQO en el sistema de tratamiento.

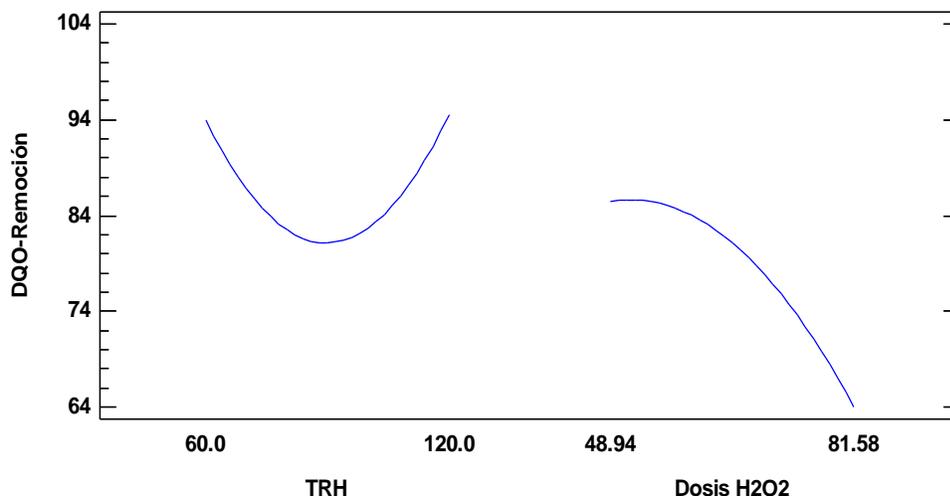


Figura 26 Gráfica de efectos principales estandarizados para remoción de DQO.

Con la finalidad de identificar el valor óptimo de remoción de DQO considerando la interacción de los factores evaluados, se generaron los gráficos de superficie de respuesta mostrados en las Figuras 27 y 28, en las que ambos factores interaccionan para mostrar el porcentaje de remoción de DQO en función del TRH y dosis de H₂O₂. En ambas figuras se observa claramente que existe una mayor eficiencia de remoción de DQO conforme incrementa conforme la dosis de H₂O₂ es menor. Además, esta remoción se ve optimizada cuando se utilizan tiempos entre 60 y 75 y entre 115 y 120 min de irradiación. Este resultado es sumamente conveniente en términos de dimensionamiento, operacionales y de costos, ya que se alcanzan las máximas eficiencias con las menores dosis de H₂O₂ y el menor tiempo de irradiación, con lo que cabe mencionar que la materia orgánica disuelta inicial es representativa de aguas residuales agrícolas con contenido de plaguicidas tanto organoclorados como organofosforados además de alta carga de nutrientes. Por lo que las condiciones óptimas obtenidas permitirán obtener la mayor eficiencia en el sistema UV/H₂O₂ en términos de remoción de materia orgánica disuelta, lo cual a su vez puede referirse a una mayor remoción y mineralización de plaguicidas.

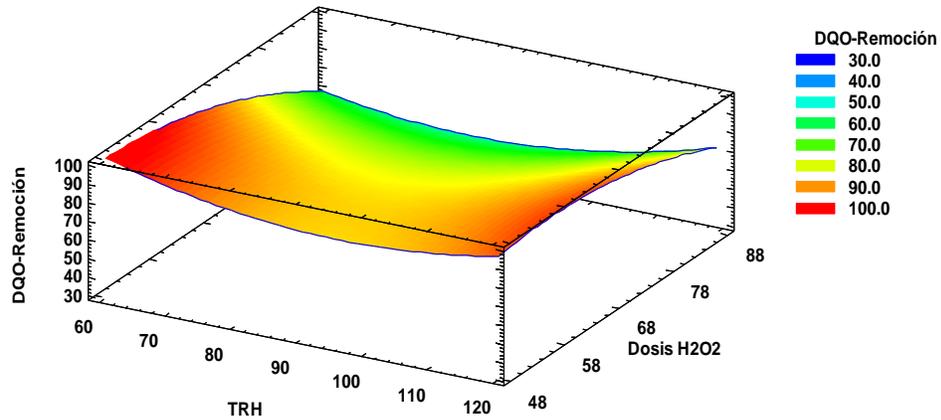


Figura 27 Gráfico de comportamiento de la remoción de DQO en función de la interacción de TRH y Dosis H₂O₂.

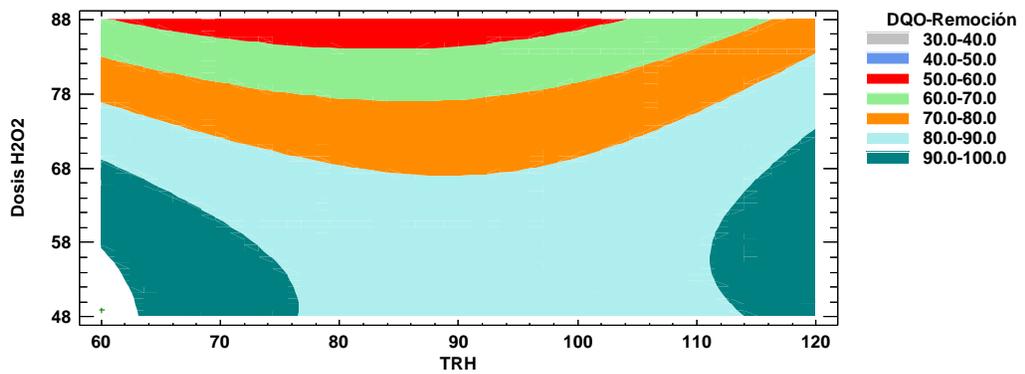


Figura 28 Gráfico de contorno de interacción de los factores con porcentaje de remoción de DQO.

4.3.4 Optimización y evaluación de la obtención de nutrientes durante el tratamiento del agua residual agrícola en el sistema UV/H₂O₂

Además de la remoción de materia orgánica disuelta, se evaluó la formación e incremento de nutrientes en el efluente del sistema UV/H₂O₂. Para ello, se analizaron por separado la optimización de P-PO₄ y N-NO₃. Posteriormente, se generaron los resultados de optimización, pero considerando el incremento de ambos nutrientes como variables respuesta.

4.3.4.1 Optimización y evaluación de la obtención de fosfatos

A través del ANOVA mostrado en la Tabla 17, se identificó que la dosificación de H₂O₂ es el factor que presenta influencia significativa (P = 0.0288) sobre el incremento de fosfatos, a diferencia del TRH que no mostró efectos significativos sobre el incremento del nutriente (P = 0.1423). Para analizar alguna posible interacción entre los factores que pudiera ocasionar sinergia o antagonismo entre ellos, se generó un diagrama de Pareto (Figura 29), el cual indica que la dosificación de H₂O₂ por si sola sobrepasa el efecto estandarizado, por lo que no existe interacción entre los factores.

Tabla 17 ANOVA para el incremento de P-PO₄ en el sistema UV/H₂O₂.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:TRH	6784.96	1	6784.96	2.34	0.1423
B:Dosis H ₂ O ₂	16195.2	1	16195.2	5.59	0.0288
AA	524.971	1	524.971	0.18	0.6750
AB	442.868	1	442.868	0.15	0.7000
BB	6161.08	1	6161.08	2.13	0.1609
bloques	4403.73	2	2201.87	0.76	0.4811
Error total	55001.4	19	2894.81		
Total (corr.)	89514.2	26			

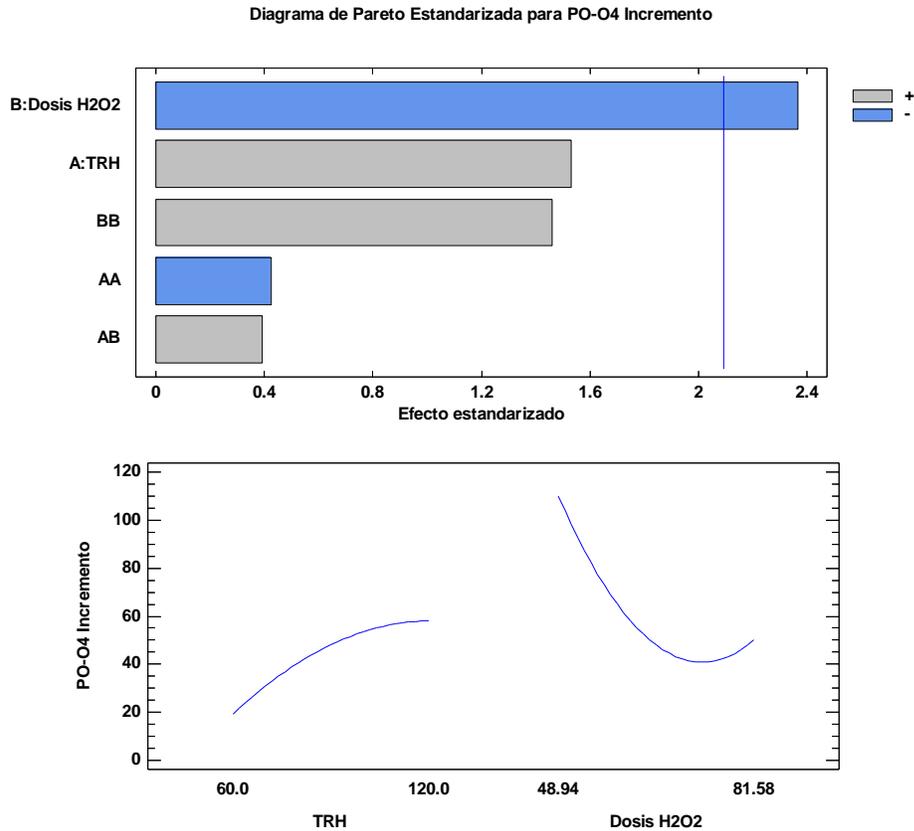


Figura 29 Diagrama de Pareto y efectos principales para incremento de P-PO₄

Para comprender el comportamiento de los resultados obtenidos en el incremento de fosfatos analizados en el sistema UV/H₂O₂ se realizaron los gráficos de las Figuras 30 y 31 en donde se observa la interacción (aunque sin significancia estadística) de los factores empleados con respecto al porcentaje de incremento de fosfatos. En el gráfico de superficie de respuesta se observa una tendencia directamente proporcional al TRH, similar al caso de la remoción de DQO. Asimismo, se presenta de manera significativa que operando a un nivel de dosis bajo (48.94 mM) se logra obtener un mayor incremento de fosfatos. De igual manera, se observa cómo con niveles de 60, 90 y 120 minutos de TRH es posible obtener eficiencias similares siempre y cuando se opere con una dosis de 48.94 mM, por lo que se considera optar por un TRH de 60, ya que en términos de costo y tiempo de operación resulta más factibles para el escalamiento del sistema de tratamiento. Este resultado de optimización coincide con el de la variable de remoción de DQO.

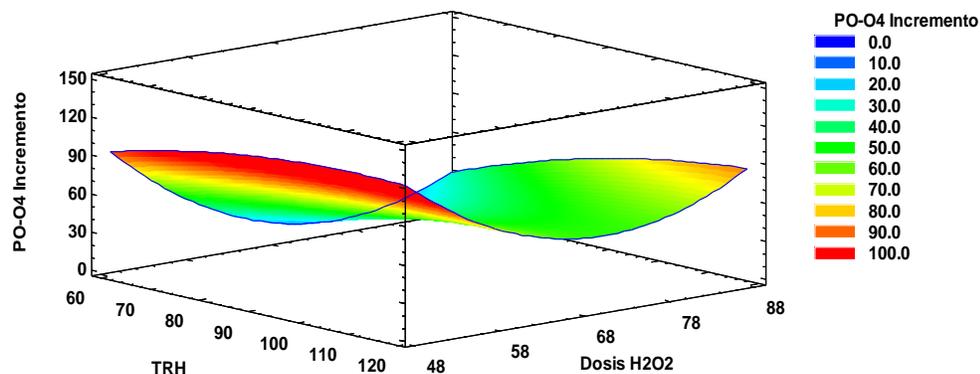


Figura 30 Gráfico de comportamiento del incremento de P-PO₄ en función de la interacción de TRH y Dosis H₂O₂.

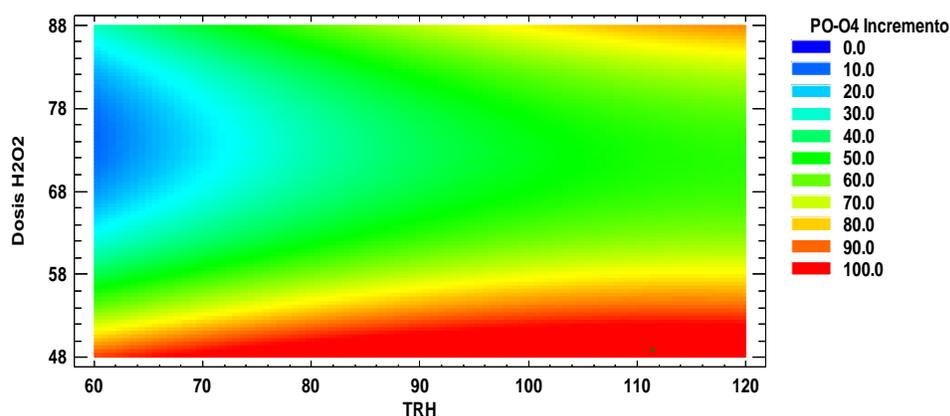


Figura 31 Gráfico de contorno de interacción de los factores con porcentaje de incremento de P-PO₄.

4.3.4.2 Optimización y evaluación de la obtención de nitratos

En la sección 4.3.1 se encontró que el POA permite obtener hasta el triple de la concentración de nitratos. Para analizar que factor tuvo mayor influencia en dicho incremento, se realizó el ANOVA mostrado en la Tabla 18, en la cual destaca un valor $P = 0.0001$ para el factor TRH, con lo que cabe mencionar que en el nivel de 60 minutos se obtiene hasta un 200% de incremento del 200%. Por el contrario, la dosis de H₂O₂ no tiene una influencia significativa ($P = 0.6413$) para el incremento del nutriente. Este resultado es complementario al de DQO y fosfatos, ya que para estas dos variables respuesta el TRH no presentó efecto significativo a diferencia de la dosis de H₂O₂.

En secuencia a lo anterior, se generó el diagrama de Pareto (Figura 32) en el cual se muestra claramente como el TRH sobresale ampliamente de la línea vertical del efecto estandarizado. Lo que indica que es el factor que permite maximizar las eficiencias del tratamiento (Myers et al., 2016; Torres Celis et al., 2013).

En efecto, en la Figura 32 se observa la gran diferencia entre los niveles del TRH un nivel de 60 minutos existirá una mayor remoción del sistema y conforme incrementa el TRH la generación de nitratos descienden. Por otra parte, el gráfico también muestra que no existe diferencia ni tendencia entre los niveles de dosis de H₂O₂. Se puede observar que para dosis de 48.94 mM y 81.58 mM se obtienen eficiencias entre el 115% y 110% y para una dosis de 65.26 mM las eficiencias son del 125%.

Tabla 18 ANOVA para variable de incremento de N-NO₃.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:TRH	47488.5	1	47488.5	24.61	0.0001
B:Dosis H ₂ O ₂	432.67	1	432.67	0.22	0.6413
AA	1065.51	1	1065.51	0.55	0.4665
AB	790.726	1	790.726	0.41	0.5298
BB	1293.11	1	1293.11	0.67	0.4232
bloques	77.1877	2	38.5938	0.02	0.9802
Error total	36667.8	19	1929.89		
Total (corr.)	87815.5	26			

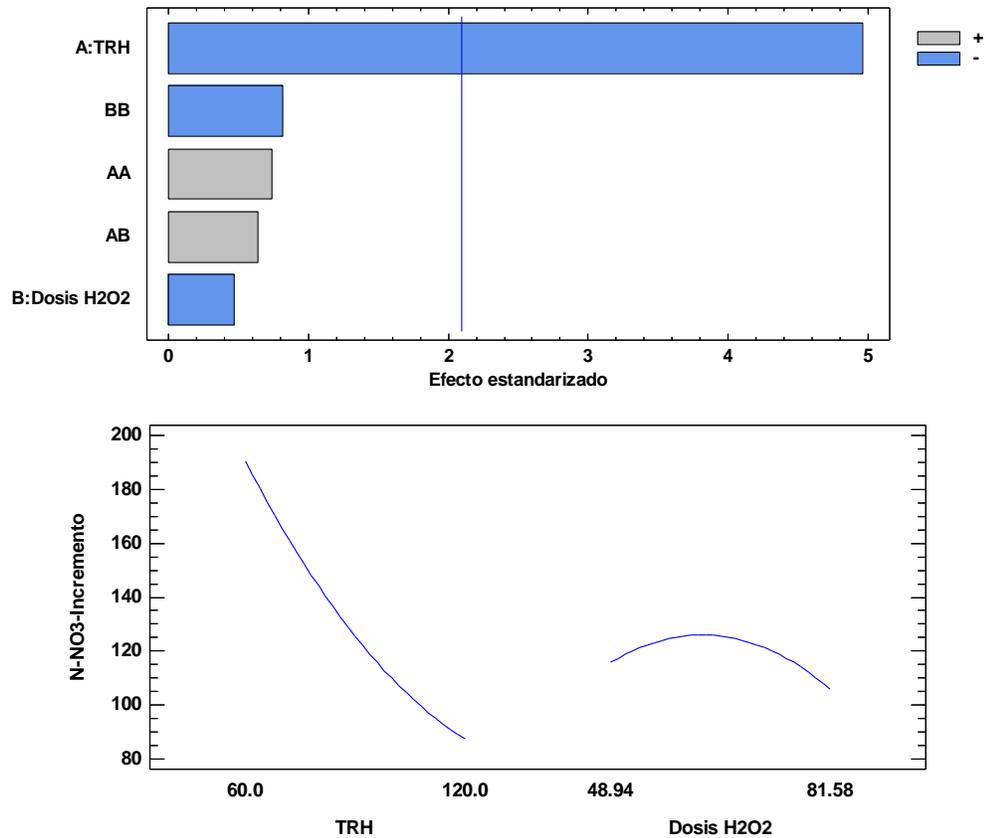


Figura 32 Gráfico de Pareto y efectos principales para incremento de N-NO₃.

Para conocer el efecto de la interacción entre TRH y dosis de H₂O₂ sobre el incremento de nitratos, se emplean los gráficos de superficie de respuesta, lo cual es independiente de la significancia estadística de los factores por separado. En la Figura 33 se muestra que la mayor eficiencia es alcanzada a los 60 minutos y arriba de este valor el incremento de nitratos es inversamente proporcional. La eficiencia alcanzada puede ser hasta un 200%, siempre y cuando la dosificación sea entre 48.94 mM y 65.26 mM de H₂O₂ lo cual es posible de aplicarse a los casos de DQO y fosfatos.

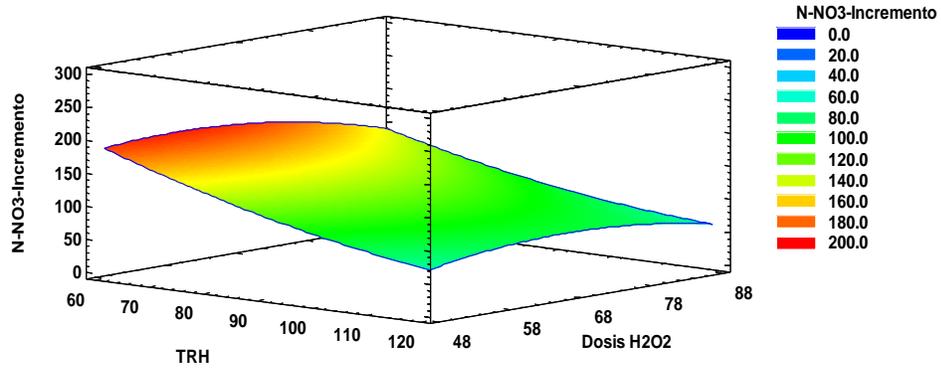


Figura 33 Gráfico de comportamiento del incremento de N-NO en función de la interacción de TRH y Dosis H₂O₂

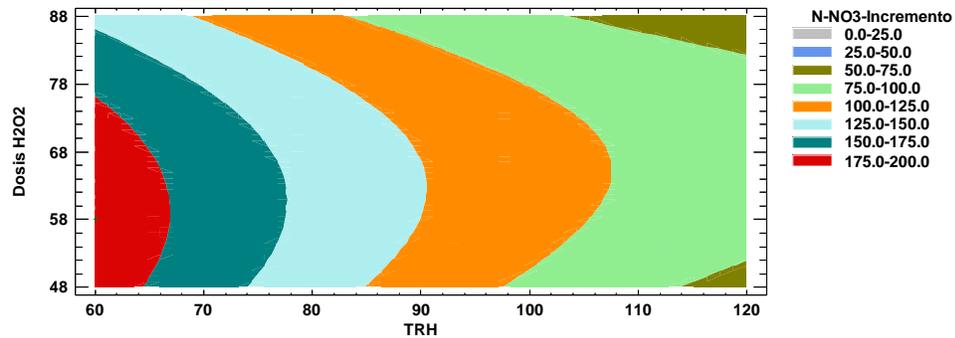


Figura 34 Gráfico de contorno de interacción de los factores con porcentaje de incremento de nitratos.

4.3.5 Condiciones de operación óptimas mediante análisis de deseabilidad

Hasta ahora, para cada variable de interés (N-NO₃, P-PO₄ y DQO), se ha identificado el nivel y factor que influyen de manera significativa sobre la eficiencia en el sistema UV/H₂O₂. Considerando dicho sistema de forma integral, se prosiguió a realizar el gráfico de deseabilidad con la finalidad de conocer las condiciones de operación que logren maximizar las eficiencias de las variables de manera simultánea. En este sentido, la Figura 35 indica que el factor dosis de H₂O₂ marcó diferencia significativa para maximizar las eficiencias del sistema UV/H₂O₂. Así, se encontró que las condiciones óptimas del sistema son dosis de H₂O₂ entre 48.94 mM y 58 mM. y TRH entre 60 y 70 min, ya que se obtienen eficiencias del 99% en remoción de DQO en conjunto con un incremento del 200% de N-NO₃ y 100% de P-PO₄ (Figura 35).

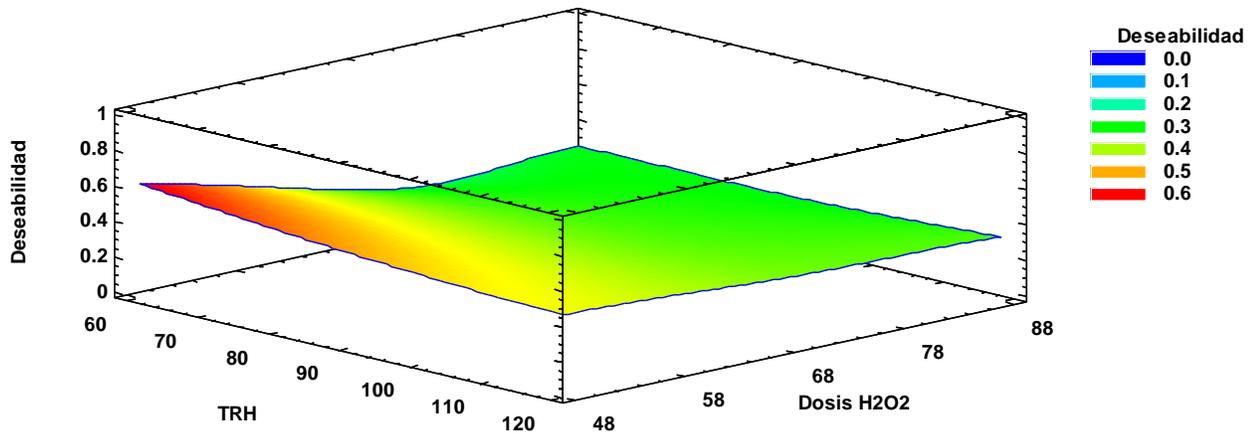


Figura 35 Gráfico de deseabilidad entre la remoción de DQO e incremento de nitrógeno y fósforo.

Aunado a la anterior se realizó una prueba del sistema UV/H₂O₂ (Tabla 19) bajo las condiciones óptimas de operación obtenidas a través del análisis estadístico y el uso de MSR, dando así la configuración de un POA que brinda una remoción del 95% en términos de DQO, por otra parte, respecto a la recuperación de nutrientes se tiene un incremento de 205% para nitratos y un 94% para fosfatos. Asimismo, se aporta un efluente de ARA que pueda estar disponible para el mismo sector agrícola como un agua libre de contaminantes orgánicos persistentes y a su vez esta pueda aportar un beneficio al contener nutrientes disueltos que beneficien distintos cultivos. Cabe destacar que los resultados obtenidos en cada uno parámetros evaluados en el ARA tratada cumplen ante los límites máximos permisibles de descarga y reúso establecidos en las NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-003-SEMARNAT-1997, así como también se encuentran por debajo de los criterios de organizaciones internacionales como la EPA, FAO y OMS que establecen los lineamientos para el reúso del agua residual tratada en el sector agrícola.

Tabla 19 Tratamiento de ARA mediante sistema UV/H₂O₂ bajo condiciones óptimas de operación

Parámetros	Influente	Efluente	Eficiencias (%)
Temp (°C)	20	29	-
pH	8.2	7.1	-
pOR (mV)	67	240	258
SDT (mg/l)	1074	1702	58
SST (mg/l)	137	45	67
DQO (mg/l)	473	23.65	95
N-NO ₃ (mg/l)	3.74	11.42	205
P-PO ₄ (mg/l)	0.35	0.68	94.29

Por otra parte, al obtener una concentración de 11.95 mg/l de nitratos y 0.75 mg/l de fosfatos presentes en el ARA tratada es posible proponer el reúso de la misma en el sector agrícola. Soto Medina (2016) demuestra que cultivos de tomate se ven beneficiados bajo la presencia de nitratos disueltos en agua debido a que es uno de los macronutrientes importantes en este cultivo, brindando un importante beneficio para su desarrollo. También en los trabajos realizados por Parra-Terraza (2017) y González Terán et al. (2017) se observó que la presencia de nitratos en agua favorece el crecimiento de la plántula, diámetro de sus hojas y el tallo del cultivo en cultivos como tomate y pepino. Por lo anterior, es posible proponer el ARA tratada mediante el sistema UV/H₂O₂ para su reúso en el sector agrícola.

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base en la caracterización del agua residual inicial y durante los tratamientos a diferentes TRH y dosis de H_2O_2 , es posible concluir que el uso de diagramas de Pourbaix permitió identificar previamente, de manera teórica, la forma química del nitrógeno, fósforo y carbono presente en el agua residual agrícola que se obtuvieron mediante el uso del sistema UV/ H_2O_2 , lo cual resulta de mucha utilidad para futuras investigaciones ya que a través dichos diagramas y la caracterización del agua residual es posible establecer las condiciones necesarias para lograr el grado de remoción/conversión deseado.

Utilizando los resultados del MSR para la optimización del sistema UV/ H_2O_2 , se obtienen las condiciones de operación óptimas donde una dosis de 48.94 mM de H_2O_2 y un TRH de 60 minutos permite alcanzar una remoción de materia orgánica hasta del 95% en términos de DQO, en conjunto con el incremento de nutrientes de hasta un 200% para el caso de nitratos y del 100% para fosfatos, lo cual resulta en una alta factibilidad técnica del POA para la remoción de contaminantes presentes en ARA, principalmente plaguicidas, por lo que se concluye que es posible obtener altos porcentajes de mineralización de contaminantes con contenido de nitrógeno y fósforo de manera simultánea a la formación y obtención de nutrientes a través del proceso de oxidación por la presencia de los radicales $\bullet OH$. Sin embargo, resulta necesario comprobar los resultados con técnicas analíticas como el carbono orgánico total para establecer el grado de mineralización e incluso de cromatografía de gases acoplada a masas para elucidar sobre la producción de subproductos.

Todos los resultados en conjunto con los reportados en la literatura sugieren que el sistema de tratamiento implementado y operado con las condiciones óptimas establecidas bajo el diseño experimental es una alternativa promisorio para el tratamiento eficiente de aguas residuales agrícolas con potencial reúso en el mismo sector económico, debido a las altas eficiencias de remoción de materia orgánica y alto contenido de nutrientes en forma asimilable para los cultivos. Ante esto, se recomienda ampliamente continuar la investigación a escala piloto y realizar el estudio de factibilidad económica. Así mismo, obtener un amplio set de datos en los que se cuantifique la toxicidad.

Aunado a lo arriba mencionado, se recomienda incorporar tecnologías fotovoltaicas para el funcionamiento de sistema UV y la automatización de la dosificación de H_2O_2 para que el análisis de factibilidad del escalamiento tenga mayores aspectos positivos.

6 REFERENCIAS

- Affam, A. C., Chaudhuri, M., & Kutty, S. R. M. (2018). Comparison of five advanced oxidation processes for degradation of pesticide in aqueous solution. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 13(1), 179–186. <https://doi.org/10.9767/bcrec.13.1.1394.179-186>
- Al-Busaidi., A., & Ahmed, M. (2014). Sustainable Reuse of Treated Wastewater for Agriculture. *International Journal of Environment & Water*, 3(5), 66–73.
- Alatorre-Eden Winter, R. del C., Gallága-Solórzano, J. C., & Rosales-Castillo, J. A. (2016). Catalogo de plaguicidas. In *Catálogo de Plaguicidas*. http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas_y_Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx
- Aliste, M., Garrido, I., Flores, P., Hellín, P., Vela, N., Navarro, S., & Fenoll, J. (2020). Reclamation of agro-wastewater polluted with thirteen pesticides by solar photocatalysis to reuse in irrigation of greenhouse lettuce grown. *Journal of Environmental Management*, 266, 110565. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110565>
- Amor, C., March, L., Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2019). *Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater: A Review*. <https://doi.org/10.3390/w11020205>
- Arellano-Aguilar, O., & Betancourt-Lozano, M. (2017). Agrochemical loading in drains and rivers and its connection with pollution in coastal lagoons of the Mexican Pacific. *Environmental Monitoring and Assessment*. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5981-8>
- Ávila, C., Reyes, C., Bayona, J. M., & García, J. (2013). Emerging organic contaminant removal depending on primary treatment and operational strategy in horizontal subsurface flow constructed wetlands: Influence of redox. *Water Research*, 47(1), 315–325. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.005>
- Bejarano, F., Colín, C., González, I., Eugenia, I., Rodríguez, M., Martínez, C., Patricia, L., Morales, M., Dosal, A., Marian, S., & Kubiak, W. (2017). Los Plaguicidas Altamente Peligrosos en México. *Red de Acción Sobre Plaguicidas y Alternativas En México, A.C. (RAPAM)*, 351. <https://doi.org/10.1097/NNA.0b013e31828958cd>
- Belmans, E., Campling, P., Dupon, E., Joris, I., Kerselaers, E., Lammens, S., Messely, L., Pauwelyn, E., Seuntjens, P., & Wauters, E. (2018). *The Multiactor Approach Enabling Engagement of Actors in Sustainable Use of Chemicals in Agriculture* (pp. 23–62). <https://doi.org/10.1016/bs.apmp.2018.03.001>
- Cataldo, F. (2014). HYDROGEN PEROXIDE PHOTOLYSIS WITH DIFFERENT UV LIGHT SOURCES INCLUDING A NEW UV-LED LIGHT SOURCE. *Former: Ann. West Univ. Timisoara-Series Chem*, 23(2), 99–110.
- Cedillo-Herrera, C. I. G., Roé-Sosa, A., Pat-Espadas, A. M., Ramírez, K., Rochín-Medina, J., & Amabilis-Sosa, L. E. (2020). Efficient Malathion Removal in Constructed Wetlands Coupled to UV/H₂O₂ Pretreatment. *Applied Sciences*, 10(15), 5306. <https://doi.org/10.3390/app10155306>

- CENTA. (2008). Manual de depuración de aguas residuales urbanas. In *Centa, Secretariado de Alianza por el agua, Ecología y Desarrollo*. <https://doi.org/Z-2802/08>
- Chávez-García, E., Aguillón-Martínez, J., Sánchez-González, A., & Siebe, C. (2020). CHARACTERIZATION OF UNTREATED AND COMPOSTED BIOCHAR DERIVED FROM ORANGE AND PINEAPPLE PEELS. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 36(2), 115–127. <https://doi.org/10.20937/rica.53591>
- CODESIN. (2019). *Agricultura de Sinaloa en 2018*. [http://estadisticas.sinaloa.gob.mx/Codesin/Agricultura 2018.pdf](http://estadisticas.sinaloa.gob.mx/Codesin/Agricultura%202018.pdf)
- CONAGUA. (2019). *Situación del Subsector Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento*. www.gob.mx/conagua
- Cuerda Correa, E. M., Alexandre Franco, M. F., & Fernández González, C. (2020). Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water (Switzerland)*, 12(1). <https://doi.org/10.3390/w12010102>
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- DOF. (2018). *NOM-001-SEMARNAT-2017, Proyecto de Norma Oficial Mexicana*.
- Dupas, R., Delmas, M., Dorioz, J. M., Garnier, J., Moatar, F., & Gascuel-Oudou, C. (2015). Assessing the impact of agricultural pressures on N and P loads and eutrophication risk. *Ecological Indicators*, 48, 396–407. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.007>
- EPA. (2012). *2012 Guidelines for Water Reuse*.
- FAO. (2002). 1. *Wastewater characteristics and effluent quality parameters* (Vol. 100, pp. 1–15). [http://www.fao.org/docrep/t0551e/t0551e03.htm#1.2 characteristics of wastewaters](http://www.fao.org/docrep/t0551e/t0551e03.htm#1.2%20characteristics%20of%20wastewaters)
- FAO. (2017). *Report of the 10th FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Management*. http://www.who.int/about/licensing/copyright_form/en/index.html
- FAO. (2020). *AQUASTAT - FAO's Global Information System on Water and Agriculture*. <http://www.fao.org/aquastat/en/>
- Ferrer, A. (2003). *Intoxicación por plaguicidas*. http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1137-66272003000200009
- García-Gutiérrez, C., & Rodríguez-Meza, G. D. (2012). Problemática Y Riesgo Ambiental Por El Uso De Plaguicidas En Sinaloa. *Ra Ximhai*, 8(3), 41–49. <https://doi.org/10.1665-0441>
- García Hernández, J., Leyva Morales, J. B., Martínez Rodríguez, I. E., Hernández Ochoa, M. I., Aldana Madrid, M. L., Rojas García, A. E., Betancourt Lozano, M., Perez Herrera, N. E., & Perera Rios, J. H. (2018). ESTADO ACTUAL DE LA INVESTIGACIÓN SOBRE PLAGUICIDAS EN MÉXICO. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(esp01), 29–60. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.esp01.03>
- Ghane, E., Ranaivoson, A. Z., Feyereisen, G. W., Rosen, C. J., & Moncrief, J. F. (2016). Comparison of contaminant transport in agricultural drainage water and urban stormwater runoff. *PLoS ONE*, 11(12), e0167834. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0167834>

- Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S., & Vione, D. (2015). Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}$). *Chemical Reviews*, 115(24), 13051–13092. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>
- González Terán, G. E., Rubio Carrasco, W., Hernández Verdugo, S., & Parra Terraza, S. (2017). Relación NO_3^-/K^+ en la solución nutritiva en el crecimiento y rendimiento de pepino hidropónico. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 7(6), 1389. <https://doi.org/10.29312/remexca.v7i6.201>
- Gutiérrez Pulido, H., & Vara Salazar, R. de la. (2004). *Análisis y diseño de experimentos* / (M. G. Hill (ed.); Segunda ed).
- Huang, C. P., Dong, C., & Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13(5–7), 361–377. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90070-D](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D)
- INEGI. (2019). *Encuesta Mensual de la Industria Manufacturera (EMIM)*. www.inegi.org.mx/programas/emim/2013/default.html#Tabulados, 24-10-2019.
- INIFAP. (2000). *Guía para la asistencia técnica agrícola. Área de influencia del campo experimental*.
- Jimenez Torres, A. C. de J. (2014). *Degradación de los plaguicidas endosulfán y malatión por cepas bacterianas aisladas de suelo agrícola*. https://www.uv.mx/pozarica/mca/files/2019/05/G02_ANA-CATYA-DE-JESUS-JIMENEZ-TORRES.pdf
- Justo, A., González, O., Aceña, J., Pérez, S., Barceló, D., Sans, C., & Esplugas, S. (2013). Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 268–274. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.030>
- Kumar Maurya, P., Malik, D. S., Kumar Yadav, K., Gupta, N., & Kumar, S. (2019). Haematological and histological changes in fish *Heteropneustes fossilis* exposed to pesticides from industrial waste water. *Human and Ecological Risk Assessment*, 25(5), 1251–1278. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1482736>
- Leyva Morales, J. B. (2014). *EVALUACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL POR PLAGUICIDAS: CARACTERIZACIÓN DEL USO Y MUESTREO EN EL DISTRITO DE RIEGO 010: CULIACÁN HUMAYA*. Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C.
- Leyva Morales, J. B., García-De La Parra, L. M., Bastidas-Bastidas, P. de J., Astorga Rodríguez, J. E., Bejarano Trujillo, J., Cruz Hernández, A., Martínez Rodríguez, I. E., & Betancourt Lozano, M. (2014). Uso de plaguicidas en un valle agrícola tecnificado en el Noroeste de México. *Rev. Int. Contam. Ambient*, 30(3), 247–261. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S0188-49992014000300002&script=sci_arttext&lng=en
- Leyva Morales, J. B., Valdez Torres, J. B., Bastidas Bastidas, P. de J., Angulo Escalante, M. A., Sarmiento Sánchez Juan Ignacio, Barraza Lobo, A. L., Olmeda Rubio, C., & Chaidez Quiroz, C. (2017). Monitoring of pesticides residues in northwestern Mexico rivers. *Acta Universitaria*, 27(1), 45–54. <https://doi.org/10.15174/au.2017.1203>
- Litter, M. I. (2005). *Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares*.
- Machado, Ê. L., Lourenço, A. M., Kist, L. T., Schneider, R. C. S., Kern, D., Lobo, E. A. A., Lutterbeck, C.

- A., Silveira, D. D., Horn, T. B., & Zerwes, F. V. (2015). *Constructed Wetlands Integrated with Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment for Reuse* (pp. 197–222). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/698_2015_372
- Manahan, S. (2017). Environmental chemistry, Tenth edition. In *Environmental Chemistry, Tenth Edition*. <https://doi.org/10.1201/9781315160474>
- Mateo-Sagasta, J., Marjani, S., Turrall, H., & Burke, J. (2017). Water pollution from agriculture: a global review. *FAO y IWMI*, 35. <https://doi.org/http://www.fao.org/3/a-i7754e.pdf>
- Mateo Sagasta, J., Raschid Sally, L., & Thebo, A. (2015). Global wastewater and sludge production, treatment and use. In *Wastewater: Economic Asset in an Urbanizing World* (pp. 15–38). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9545-6_2
- Mcheik, M., Toufaily, J., Haj Hassan, B., Hamieh, T., Abi Saab, M. T., Roupheal, Y., Ferracin, E., da shio, B., Bashabshah, I., & Al Hadidi, L. (2017). Reuse of treated municipal wastewater in irrigation: a case study from Lebanon and Jordan. *Water and Environment Journal*, 31(4), 552–558. <https://doi.org/10.1111/wej.12278>
- Mendivil-Garcia, K., Amabilis-Sosa, L. E., Rodríguez-Mata, A. E., Rangel-Peraza, J. G., Gonzalez-Huitron, V., & Cedillo-Herrera, C. I. G. (2020). Assessment of intensive agriculture on water quality in the Culiacan River basin, Sinaloa, Mexico. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08653-z>
- Mendoza Pérez, C., Sifuentes Ibarra, E., Macías Cervantes, J., Ramírez Ayala, C., & Flores MAGdaleno, H. (2018). USO DE PROGRAMA IRRIMODEL PARA LA PROGRAMACION DE RIEGO POR GOTEO EN EL CULTIVO DE MAÍZ (*Zea mays* L.). *Agroproductividad*, 11, 49–55.
- Metcalf & Eddy. (1995). *INGENIERIA DE AGUAS RESIDUALES TRATAMIENTO, VERTIDO Y REUTILIZACION* (Tercera ed). McGraw-Hill.
- Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater engineering treatment and reuse* (McGraw-Hill (ed.); 4th ed.).
- Mierzwa, J. C., Rodrigues, R., & Teixeira, A. C. S. C. (2018). UV-Hydrogen Peroxide Processes. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (pp. 13–48). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00002-4>
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. In *Water Research* (Vol. 139, pp. 118–131). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- Moeder, M., Carranza Diaz, O., López Angulo, G., Vega Aviña, R., Chávez Durán, F. A., Jomaa, S., Winkler, U., Schrader, S., Reemtsma, T., & Delgado Vargas, F. (2017). Potential of vegetated ditches to manage organic pollutants derived from agricultural runoff and domestic sewage: A case study in Sinaloa (Mexico). *Science of the Total Environment*, 598, 1106–1115. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.149>
- Mondal, B., Adak, A., & Datta, P. (2019). Degradation of anionic surfactant in municipal wastewater by UV-H₂O₂: Process optimization using response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 375, 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.030>

- Monfet, E., Aubry, G., & Ramirez, A. A. (2018). Nutrient removal and recovery from digestate: a review of the technology. In *Biofuels* (Vol. 9, Issue 2, pp. 247–262). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1336348>
- Moreno Armenta, S., Sánchez Sandoval, A., Castañeda Ramos, S., & Montiel Gutiérrez, M. (2018). Análisis comparativo de la operación del distrito de riego 010 Culiacán Humaya en seis ciclos agrícolas. *IV Congreso Nacional de Riego y Drenaje COMEII 2018, Aguascalientes*.
- Morris, L., Colombo, V., Hassell, K., Kellar, C., Leahy, P., Long, S. M., Myers, J. H., & Pettigrove, V. (2017). Municipal wastewater effluent licensing: A global perspective and recommendations for best practice. In *Science of the Total Environment* (Vol. 580, pp. 1327–1339). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.096>
- Myers, R., Montgomery, D., & Anderson-Cook, C. (2016). *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. John Wiley & Sons. <https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=T-BbCwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR13&dq=montgomery+optimization&ots=O1obRo696Q&sig=P2ISyYNxmFro3Xm2cpeEy2Ey970>
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4141–4166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
- Oppenländer, T. (2007). *Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts*. John Wiley & Sons. https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=56Aipg358KwC&oi=fnd&pg=PR5&dq=+T.+Oppenländer&ots=du8eqN17r8&sig=3PKAUn8r9J2zbQ_DecFEU3zsLlo
- Ortiz-Marin, A. D., Amabilis-Sosa, L. E., Bandala, E. R., Guillén-Garcés, R. A., Treviño-Quintanilla, L. G., Roé-Sosa, A., & Moeller-Chávez, G. E. (2020). Using sequentially coupled UV/H₂O₂-biologic systems to treat industrial wastewater with high carbon and nitrogen contents. *Process Safety and Environmental Protection*, 137, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.020>
- Ortiz-Marin, Alejandro David. (2019). *Estudio de la biodegradación de altas concentraciones de materia orgánica y nitrógeno total presente en aguas residuales industriales a través de un sistema biológico acoplado a un pretratamiento de oxidación avanzada*. Universidad Politécnica del Estado de Morelos.
- Osuna-Flores, I., Pérez-Morales, A., Olivos-Ortiz, A., & Álvarez-González, C. A. (2019). Effect of organophosphorus pesticides in juveniles of *Litopenaeus vannamei*: alteration of glycogen, triglycerides, and proteins. *Ecotoxicology*, 28(6), 698–706. <https://doi.org/10.1007/s10646-019-02066-6>
- Oturan, M. A., & Aaron, J.-J. (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577–2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Palacios Montiel, E., Vergara Sánchez, J., & Torres Segundo, C. (2019). *Degradación de colorantes en*

- aguas residuales mediante oxidación*. <http://bit.ly/2isOJYa>,
- Parra-Terraza, S. (2017). Relaciones NO₃⁻/aniones y K⁺/cationes en la solución nutritiva para el crecimiento de plántulas de tomate. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 7(7), 1527. <https://doi.org/10.29312/remexca.v7i7.147>
- Peinado, V., Peinado, H., Campista, S., & Delgado, O. (2014). Análisis de la producción agrícola y gestión del agua en módulos de riego del distrito 063 de Sinaloa, México. *Estudios Sociales*, XXIII(46), 114–136.
- Perera, M. K., Englehardt, J. D., & Dvorak, A. C. (2019). Technologies for Recovering Nutrients from Wastewater: A Critical Review. In *Environmental Engineering Science* (Vol. 36, Issue 5, pp. 511–529). Mary Ann Liebert Inc. <https://doi.org/10.1089/ees.2018.0436>
- Pérez-Herrera, N., Polanco-Minaya, H., Salazar-Arredondo, E., Solís-Heredia, M. J., Hernández-Ochoa, I., Rojas-García, E., Alvarado-Mejía, J., Borja-Aburto, V. H., & Quintanilla-Vega, B. (2008). PON1Q192R genetic polymorphism modifies organophosphorous pesticide effects on semen quality and DNA integrity in agricultural workers from southern Mexico. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 230(2), 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2008.02.021>
- Restrepo, P., Angel, D., & Prager, M. (2000). *Agroecología*.
- Rodas, J. (2017). *Contaminación de los suelos agrícolas provocados por el uso de los agroquímicos en la parroquia San Joaquín*.
- Rodríguez-Mata, A. E., Amabilis-Sosa, L. E., Roé-Sosa, A., Barrera-Andrade, J. M., Rangel-Peraza, J. G., & Salinas-Juárez, M. G. (2019). Quantification of recalcitrant organic compounds during their removal test by a novel and economical method based on chemical oxygen demand analysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36(3), 423–432. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0203-9>
- Roé-Sosa, A., Rangel-Peraza, J. G., Rodríguez-Mata, A. E., Pat-Espadas, A., Bustos-Terrones, Y., Díaz-Peña, I., Vu, C. M., & Amabilis-Sosa, L. E. (2019). Emulating natural wetlands oxygen conditions for the removal of N and P in agricultural wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 236, 351–357. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.114>
- Rossetti, S., Tandoi, V., & Wanner, J. (2017). Activated Sludge Separation Problems: Theory, Control Measures, Practical Experiences - Second Edition . In *Water Intelligence Online* (Vol. 16). IWA Publishing. <https://doi.org/10.2166/9781780408644>
- Rousis, N. I., Zuccato, E., & Castiglioni, S. (2017). Wastewater-based epidemiology to assess human exposure to pyrethroid pesticides. *Environment International*, 99, 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.11.020>
- Sandoval Yoval, L., & Mantilla Morales, G. (2015). *CARACTERIZACIÓN Y TRATABILIDAD DE AGUA RESIDUAL MUNICIPAL/INDUSTRIAL POR LODOS ACTIVADOS*.
- Shah, N. S., He, X., Khan, H. M., Khan, J. A., O'Shea, K. E., Boccelli, D. L., & Dionysiou, D. D. (2013). Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 584–592. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.019>

- Sheikh, B. (2015). *Reuse of Agricultural Wastewater – California Agricultural Water Stewardship Initiative*. http://agwaterstewards.org/practices/reuse_of_agricultural_wastewater/
- Sifuentes Ibarra, E., Ojeda Bustamante, W., Mendoza Pérez, C., Macías Cervantes, J., Rúelas Islas, J. D. R., & Inzunza Ibarra, M. A. (2018). Nutrición del cultivo de papa (*Solanum tuberosum* L.) considerando variabilidad climática en el “Valle del Fuerte” Sinaloa, México. In *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas* (Vol. 4, Issue 4). Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. <https://doi.org/10.29312/remexca.v4i4.1191>
- Sindelar, H. R., Lloyd, J., Brown, M. T., & Boyer, T. H. (2016). Transformation of dissolved organic phosphorus to phosphate using UV/H₂O₂. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, *35*(3), 680–691. <https://doi.org/10.1002/ep.12272>
- Smith, D. R., King, K. W., Johnson, L., Francesconi, W., Richards, P., Baker, D., & Sharpley, A. N. (2015). Surface Runoff and Tile Drainage Transport of Phosphorus in the Midwestern United States. *Journal of Environmental Quality*, *44*(2), 495–502. <https://doi.org/10.2134/jeq2014.04.0176>
- Somathilake, P., Dominic, J. A., Achari, G., Langford, C. H., & Tay, J. H. (2019). Influence of UV dose on the UV/H₂O₂ process for the degradation of carbamazepine in wastewater. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *40*(23), 3031–3039. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1464065>
- Soto Medina, A. C. (2016). *Diferentes concentraciones de nitratos (NO₃-) para el cultivo de tomate saladette (Solanum lycopersicum Mill), cherry (Solanum lycopersicum L. vr. cersaiforme) y tilapia (Oreochromis niloticus) en acuaponia*. [Instituto Politécnico Nacional]. <http://www.cienciasinaloa.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/91/1/1>. Tesis maestría 2016. Ana Cristina Soto Medina. Para Fatima..pdf
- Srivastav, A. L. (2020). Chemical fertilizers and pesticides: role in groundwater contamination. In *Agrochemicals Detection, Treatment and Remediation* (pp. 143–159). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-103017-2.00006-4>
- Sunil Paul, M. M., Aravind, U. K., Pramod, G., & Aravindakumar, C. T. (2013). Oxidative degradation of fensulfothion by hydroxyl radical in aqueous medium. *Chemosphere*, *91*(3), 295–301. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.033>
- Torres Celis, D., Salvador Rodríguez, D., Baltazar Flores, R., & Siche, R. (2013). Optimizing conditions of osmotic dehydration asparagus (*Asparagus officinalis*), using response surface methodology. *Agroindustrial Science*, *3*, 7–18. <https://doi.org/10.17268/agroind.science.2013.01.01>
- USEPA. (2017). *Water Quality Assessment and TMDL Information*. https://ofmpub.epa.gov/waters10/attains_nation_cy.control#imp_water_by_state
- Wang, J. L., & Xu, L. J. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *42*(3), 251–325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>
- Wang, M., Zhang, D., Dong, J., & Keat, S. (2017). Application of constructed wetlands for treating agricultural runoff and agro-industrial wastewater: a review. *Hydrobiologia*.

<https://doi.org/10.1007/s10750-017-3315-z>

- WWAP. (2014). The United Nations World Water Development Report 3. In *The United Nations World Water Development Report 3*. <https://doi.org/10.4324/9781849773355>
- WWAP. (2015). *The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World*. Paris, UNESCO. <http://unesdoc.unesco.org/images/0023/002318/231823E.pdf>
- Ye, X., Sun, H., Gao, S., & Qiao, L. (2018). Kinetic Model of Organics Degradation of Reverse Osmosis Concentrate by UV/H₂O₂ Processing. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci*, 170, 52044. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/170/5/052044>
- Yi, X., Lin, D., Li, J., Zeng, J., Wang, D., & Yang, F. (2020). Ecological treatment technology for agricultural non-point source pollution in remote rural areas of China. In *Environmental Science and Pollution Research*. Springer. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08587-6>
- Zavala Cabanillas, J. L. (2013). *ESTRATEGIA INTEGRAL PARA EL APROVECHAMIENTO Y USO EFICIENTE DEL AGUA PARA RIEGO EN SINALOA*. Universidad Autónoma de México.
- Zhang, A., & Li, Y. (2014). Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H₂O₂, and UV/H₂O₂ oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix. *Science of the Total Environment*, 493, 307–323. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.149>