

Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes, nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para cuencas hidrográficas del estado de Morelos

TC1404.1

Informe final

SUBCOORDINACIÓN DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Petia Mijaylova Nacheva
Edson Estrada Arriaga
Esperanza Ramírez Camperos

Resumen ejecutivo

El objetivo de este proyecto fue desarrollar sistemas avanzados y adaptar sistemas ya existentes para remover nutrientes y compuestos emergentes presentes en las aguas y lodos residuales de las cuencas hidrográficas del Estado de Morelos, implementando dispositivos de ahorro y/o producción de energía.

Se realizaron experimentos en laboratorio en las tres líneas de investigación:
Sistemas de tratamiento de las aguas residuales que remueven compuestos emergentes.
Sistemas de tratamiento biológico avanzado para remoción de nutrientes.
Generación de energía mediante celdas de combustible microbianas.

Los resultados se presentan en forma detallada en el presente informe y las principales conclusiones obtenidas fueron:

- El enriquecimiento de la biomasa con bacterias autótrofas de lento crecimiento permite aumentar significativamente la remoción de compuestos emergentes.
- La biomasa amonio-nitrito oxidante mostró una mayor biodegradación de los fármacos, seguido de las bacterias heterótrofas.
- Los procesos de oxidación avanzada son capaces de remover compuestos emergentes presentes en el agua. Los procesos de fotocátalisis heterogénea y electro-oxidación tienen una mayor capacidad de remoción de compuestos emergentes comparados con foto-Fenton y Ferrioxalato.
- La incorporación de un campo magnético en los reactores biológicos permite aumentar la remoción de nutrientes.
- CCM - alternativa para el tratamiento de AR y generación de electricidad.
- Alimentación por lote: La mayor remoción de materia orgánica (de 66.79 %) se obtuvo en la CCM2 (membrana de intercambio iónico) y la mayor cantidad de electricidad se generó en la CCM1 (membrana de intercambio catiónico).
- Alimentación continua: En la CCM1 se generó la mayor cantidad de electricidad (35.57 mW/m^2 de densidad de potencia, 146.38 mA/m^2 de densidad de corriente y 351.48 mW/m^3 de potencia volumétrica) operando con una resistencia de $1,000 \Omega$.
- En la modalidad de alimentación continua se generó un mayor voltaje que el generado con la alimentación en lote.
- La caracterización de la biopelícula formada en el bioánodo indicó presencia de una gran variedad de bacterias productoras de electricidad.

Índice

Cap.	Título	Pag.
1	Introducción y objetivos	1
2	Metodología	54
3	Resultados	74
4	Conclusiones	167
	Bibliografía	170

1. Introducción y objetivos

El objetivo de este proyecto fue desarrollar sistemas avanzados y adaptar sistemas ya existentes para remover nutrientes y compuestos emergentes presentes en las aguas y lodos residuales de las cuencas hidrográficas del Estado de Morelos, implementando dispositivos de ahorro y/o producción de energía.

Compuestos emergentes

En los últimos años, ciertos compuestos orgánicos, llamados contaminantes emergentes, están siendo objeto de preocupación entre la comunidad científica debido a su frecuencia de detección en el ambiente acuático. Los fármacos son una clase de contaminantes emergentes usados en medicina humana y veterinaria, éstos compuestos aún en pequeñas concentraciones pueden causar impactos negativos en la salud humana u organismos acuáticos, por lo que su presencia en el agua se ha convertido en un asunto de interés (Pomati et al., 2006; Escher et al., 2011). Los fármacos de uso común que se han detectado frecuentemente en el agua son los analgésicos, antiinflamatorios, β -bloqueadores, fármacos de psiquiatría, reguladores de lípidos, antihistamínicos, agentes de contraste, antibióticos, antidiabéticos, agentes anticancerígenos y hormonas (Deblonde et al., 2011; Tadkaew et al., 2011; Martínez Bueno et al., 2012).

Se ha demostrado que los fármacos se distribuyen profusamente en el ambiente, han sido identificados en ríos y otras corrientes superficiales de agua, en aguas subterráneas y como consecuencia en el agua potable (Santos et al., 2010; Stuart et al., 2012; Birkholz et al., 2014), ello porque no toda la sustancia activa es absorbida por el cuerpo, sino que una parte de la dosis es metabolizada y otra parte es excretada sin cambios o como conjugados glucurónidos o conjugados de sulfato por medio de la orina y las heces (Neptune, 2010; Sui et al., 2010). Las principales fuentes de entrada de compuestos farmacéuticos en el medio ambiente son las aguas residuales sin tratar e incluso tratadas debido a que no todas las plantas de tratamiento actuales están diseñadas para eliminarlos (Rosal et al., 2010; Verlicchi et al., 2012; Luo et al., 2014b), las actividades de ganadería, su uso veterinario y las aguas residuales de los hospitales también representan un problema ya que usualmente no reciben ningún tratamiento y llegan a las aguas residuales municipales (Escher et al., 2011; Lapworth et al., 2012).

Los resultados de estudios de toxicología han revelado que los compuestos farmacéuticos originan efectos de toxicidad aguda y crónica sobre ciertos organismos acuáticos (Sui et al., 2010). Es conveniente monitorear los compuestos con los más altos riesgos medioambientales y más persistentes. En la mayoría de los casos, la evaluación del riesgo ambiental de los fármacos está basada en estudios de toxicidad de los compuestos individuales, sin embargo, se debe considerar que los fármacos no se encuentran solos en el ambiente, sino como una mezcla de diferentes sustancias activas, sus metabolitos y productos de transformación. La toxicidad acuática de las mezclas de fármacos puede ser impredecible y difícil de evaluar, e incluso la presencia simultánea de varios fármacos en el ambiente podría resultar en efectos aditivos o sinérgicos, produciendo mayor toxicidad a los organismos que la prevista para las sustancias activas individuales (Santos et al., 2010; Vulliet et al., 2011). Todo esto hace necesaria la remoción de los fármacos en el tratamiento de aguas residuales municipales para prevenir su liberación en el ambiente.

Los compuestos farmacéuticos se seleccionaron tomando en cuenta el siguiente criterio:

1. Fármacos pertenecientes a diferentes clases terapéuticas, cuyos efectos toxicológicos representan un riesgo para el ambiente acuático a las concentraciones detectadas en los influentes y efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales.
2. Fármacos que no son completamente removidos en las plantas de tratamiento biológico de aguas residuales.
3. Compuestos farmacéuticos que puedan ser detectados y cuantificados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas/masas.

Se tomó en cuenta que un alto consumo no siempre significa un alto riesgo para el ambiente acuático (Escher *et al.*, 2011). Se seleccionaron compuestos que han sido encontrados en concentraciones que representan un riesgo, aunque no necesariamente sean detectados en las mayores concentraciones en el agua.

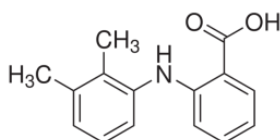
Dentro del amplio grupo de los analgésicos-antiinflamatorios, el diclofenaco, el ácido mefenámico y el ibuprofeno son los más tóxicos para los organismos acuáticos a las concentraciones detectadas en el agua, seguido del ácido salicílico y naproxeno (Escher *et al.*, 2011; Roos *et al.*, 2012; Verlicchi *et al.*, 2012). Estos tres últimos muestran altas eficiencias de remoción en plantas de tratamiento biológico de aguas residuales (remociones mayores al 80%). Se seleccionó el ácido mefenámico ya al igual que el diclofenaco (compuesto extensamente estudiado), generalmente presenta menores y variables remociones, desde 2% hasta 90% (Rosal *et al.*, 2010; Kovalova *et al.*, 2011; Tadkaew *et al.*, 2011; Martínez Bueno *et al.*, 2012).

Se seleccionó la fluoxetina porque es el fármaco psiquiátrico que representa el mayor riesgo para los organismos acuáticos, seguido del diazepam. Según estudios donde se han evaluado los riesgos medioambientales de 10 compuestos psiquiátricos (amitriptileno, carbamazepina, diazepam, fluoxetina, gabapentin, lorazepam, norfluoxetina, oxcarbazepina, paroxetina y ácido valproico) en efluentes secundarios de lodos activados convencionales y biorreactores con membranas, la fluoxetina es el fármaco psiquiátrico de mayor riesgo para los peces, invertebrados, algas y *Daphnias* (Escher *et al.*, 2011; Roos *et al.*, 2012; Verlicchi *et al.*, 2012). Se ha reportado que mediante lodos activados convencionales se logran remociones entre el 33 y 70% (Escher *et al.*, 2011; Kovalova *et al.*, 2012).

En el grupo de los β -bloqueadores se encuentran el acebutolol, atenolol, betaxolol, bisoprolol, carazolol, celiprolol, metoprolol, nadolol, oxprenolol, propranolol, sotalol y timolol (Gabet-Giraud *et al.*, 2010). Entre éstos, solo el metoprolol y el propranolol están clasificados como potencialmente tóxicos para los organismos acuáticos (Cleuvers *et al.*, 2005; Tünay *et al.*, 2010; Roos *et al.*, 2012). Se seleccionó el metoprolol debido a que ha sido detectado con los valores más altos dentro de esta clase de compuestos en influentes y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, ríos y otras corrientes de agua (Ternes, 1998; Gabet-Giraud *et al.*, 2010; Deblonde *et al.*, 2011), además, en comparación con el propranolol, presenta menores remociones mediante tratamientos biológicos, desde 0 a 74% mediante lodos activados y biorreactores con membranas, mientras que para el propranolol se logran remociones desde 7 al 96% (Radjenović *et al.*, 2009; Kovalova *et al.*, 2012).

Los tres fármacos pueden ser detectados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas/masas, ya que se consideró que cuando se establece el método para la detección y cuantificación, el desafío es encontrar las condiciones que puedan proporcionar resultados satisfactorios para todos compuestos en estudio.

ÁCIDO MEFENÁMICO

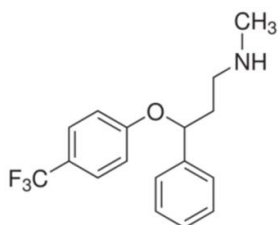


El ácido mefenámico es un agente no esteroideo con actividad antiinflamatoria y analgésica, se emplea para combatir el dolor producido por el daño sobre algún tejido del organismo y para el tratamiento de la artritis reumatoide y osteoartritis. La Tabla 1.1 presenta las concentraciones de los fármacos detectadas en diferentes tipos de agua, así como sus remociones en los procesos de lodos activados y biorreactores con membranas.

Se ha detectado en influentes y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales a concentraciones de 4.54 $\mu\text{g/L}$ y 2.4 $\mu\text{g/L}$ respectivamente, en aguas superficiales se han detectado hasta 0.326 $\mu\text{g/L}$. Un hospital en Suiza ha encontrado en sus aguas residuales concentraciones de 6.1 $\mu\text{g/L}$, además es detectado frecuentemente en agua subterránea en cantidades mayores a 366 ng/L . No es eliminado completamente durante el tratamiento biológico, su eficiencia de remoción en las plantas de tratamiento de lodos activados varía desde 2 hasta 90% y en biorreactores con membranas desde 8 a 92% (Kovalova *et al.*, 2012).

El ácido mefenámico se encuentra entre los fármacos clasificados con más alto riesgo para el ambiente acuático, su concentración prevista sin efecto en algas verdes es 0.79 $\mu\text{g/L}$ (Escher *et al.*, 2011), mientras que para *Daphnids* es 0.428 $\mu\text{g/L}$ (Jones *et al.*, 2002), por lo que en diferentes escenarios tales como, aguas residuales hospitalarias, municipales y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales puede tener coeficiente de riesgo mayor que uno, lo cual indica riesgo toxicológico (Tauxe-Wuersch *et al.*, 2005; Escher *et al.*, 2011).

FLUOXETINA

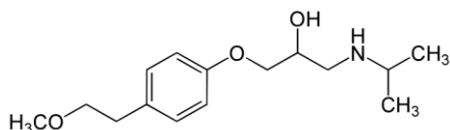


La fluoxetina es un antidepresivo altamente consumido. Ha sido encontrada en los influentes y efluentes de plantas de tratamiento en concentraciones de 2.3 $\mu\text{g/L}$ y 0.929 $\mu\text{g/L}$, en aguas superficiales se han detectado 0.44 $\mu\text{g/L}$ y en aguas residuales hospitalarias 0.54 $\mu\text{g/L}$. Mediante lodos activados convencionales se remueve entre el 33 y 70% y con biorreactores con membranas hasta 96%. La fluoxetina es considerada un disruptor endocrino. Las concentraciones de 0.32 $\mu\text{g/L}$ causan un decremento en la producción de huevos en peces zebra (Lister *et al.*, 2009).

La fluoxetina también reduce el número de embriones de los caracoles *Potamopyrgus antipodarum* presentando una máxima concentración sin efecto observable de 0.47 $\mu\text{g/L}$, se ha reportado que los efectos significativos en la reproducción ocurren a 2.25 $\mu\text{g/L}$, concentraciones comparables a las concentraciones medidas en aguas, lo cual significa alto riesgo toxicológico (Nentwig, 2006; Neptune, 2010). Por su parte, los peces expuestos a 0.54 $\mu\text{g/L}$ muestran efectos en el metabolismo de la glucosa y una disminución en la ingesta de alimentos. La concentración prevista sin efecto para las

algas verdes es 6.9 $\mu\text{g/L}$ (Escher *et al.*, 2011). Además la fluoxetina es bioacumulable en peces, especialmente en el hígado y tejido muscular, se encuentran concentraciones de 120 ng/g en el hígado y 0.11 ng/g en el músculo (Nakamura *et al.*, 2008; Mennigen *et al.*, 2010).

1.2.1 METOPROLOL



El metoprolol es un β -bloqueador cardiselectivo, se administra vía oral o intravenosa para la prevención de migrañas, tratamiento de hipertensión, angina, insuficiencia cardíaca, entre otras. Se han reportado concentraciones de 4.9 $\mu\text{g/L}$ y 1.7 $\mu\text{g/L}$ en influentes y efluentes de plantas de tratamiento.

Un hospital en Suiza ha encontrado en sus aguas residuales concentraciones de 1.3 $\mu\text{g/L}$ con un 55% de eliminación mediante un biorreactor con membranas de ultrafiltración sumergidas (Kovalova *et al.*, 2012). Además, en aguas superficiales de Alemania se han llegado a detectar 2.2 $\mu\text{g/L}$ de metoprolol. En las aguas residuales de la ciudad de México también se encuentra este compuesto, en el Emisor Profundo de El Salto se han medido 1.8-2.6 $\mu\text{g/L}$ de metoprolol, en el agua residual en los canales del Valle del Mezquital, en el canal Dendho hasta 2.4-3.10 $\mu\text{g/L}$ (Siemens *et al.*, 2008). Los β -bloqueadores también han sido detectados en agua subterránea en cantidades hasta de 0.06 $\mu\text{g/L}$.

La exposición aguda de las truchas arcoíris a tan solo 1 $\mu\text{g/L}$ de metoprolol, produce alteraciones citológicas en el hígado y riñón, así como las concentraciones arriba de 20 $\mu\text{g/L}$ ocasionan cambios estructurales en las branquias (Santos *et al.*, 2010). Igualmente, los efectos encontrados en peces expuestos a 1 $\mu\text{g/L}$ de metoprolol incluyen la reducción de las reservas de glucógeno y la aparición de material de membrana dentro de las células, además de una dilatación y orientación irregular del retículo endoplasmático (Triebkorn *et al.*, 2007). En algas causa inhibición de la fotosíntesis (Escher *et al.*, 2011; Radjenovic *et al.*, 2011). La eficiencia de remoción del metoprolol en las plantas de tratamiento de lodos activados varía desde 0 hasta 65% y en biorreactores con membranas desde 0 a 74% (Kovalova *et al.*, 2012).

Tabla 1.1. Concentraciones y remociones reportadas de los compuestos farmacéuticos

Compuesto	Aguas residuales municipales µg/L	Efluentes plantas de tratamiento µg/L	Aguas residuales hospitalarias µg/L	Aguas superficiales µg/L	Aguas subterráneas µg/L	% Remoción Lodos activados	% Remoción MBR
A. Mefenámico	1.6-3.2 ^d	0.8-2.3 ^d	6.14 ^m	0.242 ^c	0.366 ^{n̄}	2-92 ^m	8-92 ^m
	4.54 ^b	0.09-2.4 ^g	5.38 (PEC) ^k	0.003-0.326 ^r		2-50 ^d	
	0.136-3.2 ^g					1.8 ⁱ	
Fluoxetina	0.585-1.827 ⁱ	0.223-0.929 ^g	0.54 (PEC) ^k	0.141 ^l	0.056 ^e	33-70 ^m	96 ^m
	5.85 ^j	0.012-0.219 ⁱ	0.069 ^o	0.012 ^d		61.9i ^h	76.8 ⁱ
	0.01-2.3 ^p		0.019-0.1 ^p	0.44 ^q		33.0 ^p	80 ^p
Metoprolol	0.02-4.9 ^j	0.019-1.7 ^j	1.325-25 ^{m,o}	0.45-2.2 ^a	>.010 ⁿ	0-83 ^m	0-74 ^m
	0.21-3.1 ^f	0.73-2.2 ^a				6.5 ⁱ	26 ^p
	0.02-1.2 ^p	0.01-0.688 ^g				7.0 ^p	
	0.05-7.0 ^q	0.8-1.2 ^h					

Referencias: ^aTernes *et al.*, 1998; ^bTauxe-Wuersch *et al.* 2005; ^cBound y Voulvoulis^{l.}, 2006; ^dFent *et al.*, 2006; ^eBarnes *et al.*, 2008; ^fSiemens *et al.*, 2008; ^gMiège *et al.*, 2009; ^hLundström *et al.*, 2010; ⁱRosal *et al.*, 2010; ^jDeblonde *et al.*, 2011; ^kEscher *et al.*, 2011; ^lMesquita *et al.*, 2011; ^mKovalova *et al.*, 2012; ⁿLapworth *et al.*, 2012; ^{n̄}Stuart *et al.*, 2012; ^oOrias y Perrodin, 2013; ^pAl Aukudy *et al.*, 2014; ^qBirkholz *et al.*, 2014.

REMOCIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS MEDIANTE TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

Las condiciones aerobias y anóxicas son favorables para la remoción de fármacos en procesos de tratamiento biológico de aguas residuales. De esta manera, Suarez *et al.* (2010) y Luo *et al.* (2014a) han dividido los compuestos farmacéuticos en grupos con respecto a su biodegradabilidad:

- Compuestos altamente biodegradables bajo condiciones aerobias y anoxicas como el ibuprofeno, la fluoxetina y los estrógenos naturales (remoción mayor al 70% en condiciones aerobias y 65% bajo condiciones anóxicas).
- Fármacos altamente biodegradables bajo condiciones aerobias pero persistentes en condiciones anóxicas, como el diclofenaco, naproxeno, 17α-etinilestradiol, roxitromicina y eritromicina.
- Compuestos biodegradables bajo condiciones anóxicas con menores remociones en condiciones aerobias como los medios de contraste de rayos X yodados.
- Moderadamente biodegradables bajo condiciones aerobias y anoxicas como el citalopram.
- Resistentes a la transformación biológica como el sulfametoxazol, trimetoprima, carbamazepina y diazepam (<25% de remoción).

La biodegradación y la sorción son los dos mecanismos principales en la remoción de fármacos mediante tratamientos biológicos. La biodegradación es considerada la vía principal de eliminación, en particular para compuestos hidrofílicos (Majewsky *et al.*, 2011). Generalmente los fármacos son removidos en mayor grado en procesos aerobios que bajo condiciones anaerobias, en reactores anaerobios se puede llevar a cabo una remoción por sorción en la estructura de los gránulos de la biomasa. Bajo condiciones anaerobias son altamente eliminados sulfametoxazol, trimetoprima y naproxeno (mayor a 80%), mientras que carbamazepina, diazepam, diclofenaco, fluoxetina e ibuprofeno son recalcitrantes (Alvarino *et al.*, 2014). Por otro lado, la volatilización de fármacos puede considerarse despreciable, los compuestos farmacéuticos tienen valores de la constante de Henry $K_H < 10^{-5}$ (atmm³/mol), por lo tanto, la volatilización no es relevante para la remoción de los fármacos en el tratamiento de aguas residuales municipales (Poseidon, 2004; Luo *et al.*, 2014b).

PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS SELECCIONADOS

La estructura de los compuestos juega un papel importante en determinar su resistencia a la biodegradación. Se espera que cada compuesto farmacéutico seleccionado presente distinto comportamiento en el tratamiento de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas y su estructura.

El ácido mefenámico, de acuerdo a su alto coeficiente de partición octanol-agua $\log K_{ow}$ (5.12-5.4) y coeficiente de sorción $\log K_d$ (2.4-4.27 L/kg_{SS}), se espera que tienda a sorberse al lodo, pero su valor de pK_a es bajo (3.89-4.48), generalmente por debajo del pH del agua residual, por lo que también se espera que se encuentre en su forma ionizada en el agua y no en el lodo, debido a la especiación de su forma hidrofóbica a su forma hidrofílica, el compuesto puede convertirse en negativamente cargado, facilitando la repulsión de carga con los grupos negativamente cargados de la biomasa, por lo tanto, se podría observar una mejora en su remoción bajo condiciones ácidas más que a condiciones neutras (Luo *et al.*, 2014a; Rattier *et al.*, 2014). Para algunos fármacos ácidos o básicos, K_{ow} puede ser una medida inadecuada, en estos casos el coeficiente de partición liposoma-agua (D_{lipw}) a un valor de pH definido ha reemplazado el K_{ow} (Escher *et al.*, 2011).

La fluoxetina al poseer alto $\log K_{ow}$ (4.05-4.17) y alto $\log K_d$ (1.22-4.1 L/kg_{SS}), tenderá a sorberse en el lodo. Los compuestos que tienden a sorberse en los sólidos se espera que sean mejor eliminados en el tratamiento de lodos activados (Luo *et al.*, 2014a).

El metoprolol tiene un ($\log K_{ow}$) de 1.69-1.88 y un valor de $\log K_d$ de 0.2-1.8 L/kg_{SS}, por lo que se espera que posea un bajo potencial de sorción al lodo, los compuestos polares como el metoprolol son más probables que se encuentren en los efluentes de las plantas de tratamiento de lodos activados (Luo *et al.*, 2014a).

Según los coeficientes de biodegradación del ácido mefenámico (K_{biol} 0.05-5.3 L/g_{SS}d) y $\log K_d$ (2.4-4.27 L/g_{SS} d) cae en el rango de no existir remoción sustancial debido a la degradación biológica y su remoción puede ser menor al 20%. El metoprolol (0.25-0.76 L/g_{SS}d) y la fluoxetina (9 L/g_{SS}d), se encuentran en el rango de $0.1 < K_{biol} < 10$ [L/g_{SS}d], lo que indica una remoción parcial (entre 20 y 90%) y el grado de remoción será fuertemente dependiente de la configuración del reactor (Joss *et al.*, 2006).

Para los compuestos con elevado log K_d como es el caso de la fluoxetina, su remoción podría estar más influenciada por el TRS, mientras el efecto del incremento del TRS no ha llegado a ser claro para otros compuestos como el metoprolol (Vieno *et al.*, 2007).

El ácido mefenámico, la fluoxetina y el metoprolol son compuestos no heterocíclicos, mononucleares y poseen un grupo amino donador de electrones, esto hace a las moléculas más propensas al ataque por las bacterias aerobias. La fluoxetina y el ácido mefenámico poseen además grupos funcionales aceptores de electrones en su estructura, lo que hace a los compuestos menos susceptibles al catabolismo oxidativo, grupo funcional trifluorometil en el caso de la fluoxetina y grupo funcional carboxilo en el ácido mefenámico. La fluoxetina y el ácido mefenámico al contener grupos aceptores y donadores de electrones pueden mostrar una remoción variada y generalmente menor al 70%. El metoprolol y la fluoxetina contienen un éter aromático-alifático, por lo que puede proceder la ruptura del éter, produciendo un derivado de fenol y un aldehído, también pueden presentar desde alta hasta baja remoción (Tadkaew *et al.*, 2011; Luo *et al.*, 2014a).

Tabla 1.2. Propiedades de los compuestos farmacéuticos

Compuesto	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Solubilidad en agua (mg/mL)	pK _a	log K _d (L/kg _{SS})	K _{biol} (L/g _{SS} d)	log K _{ow}	log D _{lip} (pH7) (L/kg)	Constante de Henry (atm m ³ /mol) 25 °C
Metoprolol	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	267.18	4.7 ⁱ	9.08 ^h	0.2-0.9 ⁱ 1.8 ^c	0.35-0.4 ^c 0.4-0.6 ^h 0.25-0.76 ⁱ	1.69 ⁱ	1.25 ^e	1.40x10 ⁻¹³ ⁱ
			14 ^k	9.7 ⁱ 9.6 ^{d, h, k}			1.76 ^h 1.88 ^k		
Fluoxetina	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO	309.13	0.06 ⁱ	9.8 ^h 10.01 ^d 10.1 ⁱ	2.9-4.1 ⁱ 3.77-4.0 ^g	9 ^h	1.22 ^g 4.05 ⁱ 4.17 ^h	3.28 ^e	8.90x10 ⁻⁸ ^{g, i}
Ácido mefenámico	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂	241.1	0.2 ⁱ	3.89 ^h 4.48 ^e 4.2 ^d	2.4-4.27 ^b	0.05-5.3 ^j	5.12 ^a 5.4 ^h	4.16 ^e	-

Referencias: ^a Jones *et al.*, 2002; ^b Radjenovic *et al.*, 2009; ^c Wick *et al.*, 2009; ^d Rosal *et al.*, 2010; ^e Escher *et al.*, 2011; ^f Hörsing *et al.*, 2011; ^g Mendez *et al.*, 2011; ^h Kovalova *et al.*, 2012; ⁱ Lahti, 2012; ^j Falas *et al.*, 2013; ^k Grossberger *et al.*, 2014.

BIODEGRADACIÓN DE FÁRMACOS UTILIZANDO LODOS ACTIVADOS NITRIFICANTES

Efecto del tiempo de retención de sólidos (TRS)

Hay indicios de que la remoción de compuestos farmacéuticos puede ser mejorada ajustando las condiciones de operación de los procesos biológicos. Se ha observado que la remoción incrementa con los altos tiempos de retención de sólidos, lo que permite el enriquecimiento de bacterias de lento crecimiento como las nitrificantes, éstas bacterias excretan enzimas capaces de transformar los compuestos y pueden actuar en conjunto con las bacterias heterótrofas en la remoción (Kraigher y Mandic-Mulec, 2011; Verlicchi *et al.*, 2012). Un TRS mayor o igual a 10 d es fundamental para la biodegradación de un número significativo de fármacos (Poseidon, 2004; Clara *et al.*, 2005). El efecto positivo

de incrementar el TRS se ha reportado para varios compuestos, en particular los esteroides estrogénicos, ketoprofeno, naproxeno, ácido clofíbrico, gemfibrozilo, fluoxetina y citalopram (Neptune, 2010; Suarez *et al.*, 2010). Existen compuestos hidrofílicos-neutros como la fenacina, acetaminofen y pentoxifilina, así como algunos compuestos hidrofílicos-iónicos (bezafibrato, ibuprofeno y fenoprofeno) que son eliminados efectivamente aun a TRS de 8 d (Maeng *et al.*, 2013). En comparación con los sistemas de lodos activados convencionales, los biorreactores con membranas alcanzan eficiencias de remoción más altas de compuestos persistentes como el diclofenaco, debido a que el TRS es más alto (15-80 d), con respecto a los lodos activados (7-20 d), así como la concentración de biomasa (9-10 kg/m³ en MBRs y 3-5 kg/m³ en lodos activados) (Verlicchi *et al.*, 2012). En cambio, el efecto positivo del incremento del TRS no ha llegado a ser claro para otros como los β -bloqueadores. Los resultados tampoco muestran un impacto significativo de la variación de la edad del lodo, entre 10 y 60-80 d, en la eficiencia de transformación de la carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, iopromida, naproxeno, roxitromicina y sulfametoxazol (Joss *et al.*, 2005; Vieno *et al.*, 2007).

Efecto de la nitrificación

El enriquecimiento del lodo activado usando como inóculos bacterias nitrificantes, ha mostrado que incrementa la transformación del 17 α -etinilestradiol, roxitromicina y eritromicina, los cuales son moderadamente transformados en las plantas de lodos activados convencionales, se han reportado cinéticas de degradación más rápidas en reactores nitrificantes en comparación con sistemas desnitrificantes (Suarez *et al.*, 2010). También se ha encontrado una buena correlación entre las constantes cinéticas de biodegradación y las tasas de nitrificación, la buena actividad nitrificante incrementa la biodegradación de fármacos como el ibuprofen, naproxeno y trimetoprima. Sin embargo, para la fluoxetina no se ha encontrado una correlación (Fernandez-Fontaina *et al.*, 2012). Los estudios han demostrado que las bacterias nitrificantes son capaces de cometabolizar una gran variedad de microcontaminantes que típicamente son resistentes a la biodegradación como el medio de contraste iopromida y el antibiótico trimetoprima. Cuando se inhibe la actividad de la bacteria amonio oxidante, el porcentaje de remoción de iopromida disminuye de 97 a 86%, mientras que la remoción de trimetoprima disminuye de 70 a 25%, lo cual indica que la bacteria amonio oxidante junto con otros microorganismos heterótrofos son responsables de su degradación (Batt *et al.*, 2006). En otro estudio se mostró la remoción de diez fármacos (ácido clofíbrico, gemfibrozilo, ibuprofeno, fenoprofeno, ketoprofeno, naproxeno, diclofenaco, indometacina, propifenazona y carbamazepina) con cultivos nitrificantes. Los autores determinaron que la remoción es debida a la diversidad de las bacterias nitrificantes autótrofas y heterótrofas presentes, aunque la remoción de carbamazepina, ácido clofíbrico y propifenazona es menor del 40% (Neptune, 2010).

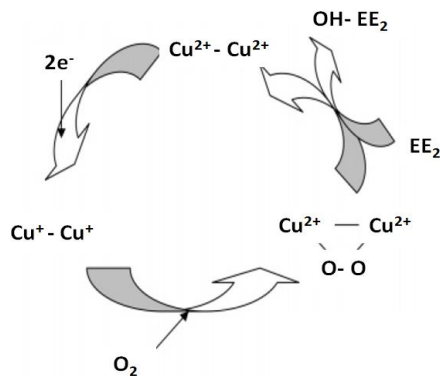
Se ha demostrado que la bacteria amonio oxidante puede oxidar fármacos recalcitrantes en presencia de nitrógeno amoniacal, el cual juega un papel como un sustrato de crecimiento. Los estudios indican que la transformación de los fármacos puede iniciarse gracias a la biodegradación cometabólica de la enzima amonio monooxigenasa (Forrez *et al.*, 2011; Fernandez-Fontaina *et al.*, 2012).

Cometabolismo en la biodegradación de compuestos farmacéuticos

Los compuestos farmacéuticos son encontrados en concentraciones en el rango de ng/L y µg/L, razón por la cual, no pueden ser considerados como única fuente de carbono o energía para la asimilación y crecimiento de la biomasa. En consecuencia, es necesaria la presencia de un sustrato de crecimiento u otro compuesto utilizable para el mantenimiento de la biomasa e inducir las enzimas correspondientes involucradas en la biodegradación, este proceso es llamado cometabolismo, al no ser la fuente de carbono primaria, la biodegradación de los fármacos podría verse afectada por la baja actividad biológica primaria, lo cual puede resultar en una energía insuficiente para la degradación cometabólica (Tran *et al.*, 2013). El cometabolismo permite iniciar una reacción para convertir los compuestos persistentes a intermediarios o productos de degradación, estos pueden ofrecer a los microorganismos un grupo de nuevos compuestos que podrían ser más biodegradables y participar en el camino metabólico central. Así el cometabolismo de las bacterias amonio oxidantes puede ser uno de los mecanismos de degradación principal y puede ocurrir que las bacterias heterótrofas degraden los intermediarios que se generan (Yi *et al.*, 2006; Neptune, 2010). Los resultados muestran que las bacterias amonio oxidantes biodegradan 17α-etinilestradiol pero no trimetoprima, mientras que las bacterias heterótrofas son capaces de transformar trimetoprima y biomineralizan metabolitos del 17α-etinilestradiol generados por las bacterias amonio oxidantes (Forrez *et al.*, 2011; Tran *et al.*, 2013).

Papel de la enzima amonio monooxigenasa

Dos enzimas están involucradas en el proceso de oxidación de nitrógeno amoniacal, la enzima amonio monooxigenasa y la hidroxilamina oxidoreductasa. La enzima amonio monooxigenasa oxida el amonio a hidroxilamina, los sustratos de esta enzima son el amonio, oxígeno y dos electrones (Schmidt *et al.*, 2003). En la segunda etapa, se da la oxidación de hidroxilamina a nitrito por la actividad de la enzima hidroxilamina oxidoreductasa (Rittman y McCarty, 2001; Metcalf y Eddy, 2013). Los sitios activos de la enzima amonio monooxigenasa contienen iones de metal tales como iones de cobre. El sitio activo posee dos caras, una cara tiene sitios activos con una región de activación de oxígeno y la otra tiene una parte hidrofóbica. Similar a la oxidación del sustrato primario, la oxidación de sustratos secundarios (fármacos) por la enzima amonio monooxigenasa requiere reductores y electrones (Tran *et al.*, 2013). En este caso, se requiere el poder reductor que se obtiene de la oxidación de la hidroxilamina por la enzima hidroxilamina oxidoreductasa al generar NO₂⁻ y 4 electrones, dos de estos entran al ciclo catalítico involucrando al sitio binuclear de cobre (Cu²⁺-Cu²⁺) localizado en el sitio activo de la amonio monooxigenasa.



Se sugiere que bajo condiciones aerobias, el oxígeno reacciona para convertir (Cu⁺-Cu⁺) en (Cu²⁺-Cu²⁺), de tal manera que el oxígeno queda enlazado al sitio binuclear como un radical altamente electrofílico como el ion peróxido (O₂⁻). Esta forma oxigenada de la enzima amonio monooxigenasa reacciona con los sustratos secundarios, principalmente con los enlaces N-H, C-H, π o dobles enlaces para producir una forma de sitio de cobre binuclear (Cu²⁺-Cu²⁺) y productos de degradación (Yi y Harper 2007; Tran *et al.*, 2013). Otras dos reacciones que se han observado son deshalogenación y deshidrogenación/oxidación (Forrez *et al.*, 2011).

Figura 1.1. Enzima amonio monooxigenasa en la transformación cometabólica de EE₂ (Yi y Harper, 2007).

La concentración de nitrógeno amoniacal regula la actividad de la enzima amonio monooxigenasa, sin embargo, no es claro si otras enzimas presentes en los lodos activados nitrificantes, cuya actividad también se incrementa por las altas tasas de nitrificación, pueden estar involucradas en la transformación (Fernandez-Fontaina *et al.*, 2012). La enzima probablemente se encuentra hidroxilando los microcontaminantes como lo hace con el nitrógeno amoniacal, se ha reportado que el lodo nitrificante incrementa la transformación del 17α-etinilestradiol, via hidroxilación que lo convierte en productos hidrofílicos, que se caracterizan por tener una actividad estrogénica más baja, además la enzima amonio monooxigenasa es capaz de oxidar éteres aromáticos a través de O-dealquilación o hidroxilación (Suarez *et al.*, 2010; Alvarino *et al.*, 2014).

Esta enzima también puede tener afinidad más fuerte por el nitrógeno amoniacal en comparación a los microcontaminantes, oxidando preferentemente al nitrógeno amoniacal cuando sus concentraciones permanecen altas. Aunque se ha identificado una asociación positiva entre la eliminación de microcontaminantes y la remoción de N-NH₄, las plantas de tratamiento con la mayor remoción de N-NH₄ no necesariamente son más eficientes en remover todos los microcontaminantes. Entre los fármacos que muestran una asociación significativa con la remoción de nitrógeno amoniacal se encuentran el atenolol, isoproturon, ranitidina, valsartan y venlafaxina. Estos compuestos presentan reacciones de oxidación (reacción de oxidación S- o N- para ranitidina) y reacciones oxidativas N-dealquilación para el caso de isoproturon, valsartan y venlafaxina. La hidroxilación ha mostrado también ser el paso de transformación inicial en reacciones N-dealquilación. Por otro lado la mayoría de los compuestos que presentan reacciones de sustitución no tienen relación con la remoción de nitrógeno amoniacal (Helbling *et al.*, 2012).

Para elucidar la contribución de las bacterias amonio oxidantes autótrofas y las bacterias heterótrofas en la biodegradación de fármacos, se ha usado alitiourea como inhibidor de la enzima amonio monooxigenasa para suprimir la actividad de oxidación del nitrógeno amoniacal. Se ha visto que alitiourea reduce la remoción biológica de varios microcontaminantes pero no la inhibe completamente, compuestos como el ibuprofeno, fenoprofeno, naproxeno, ácido clofíbrico, 17β-estradiol y estrona son biodegradados aún en la presencia de alitiourea donde no se observa nitrificación, sugiriendo que las bacterias heterótrofas también juegan un papel importante en su eliminación (Maeng *et al.*, 2013; Tran *et al.*, 2013). Es difícil concluir que alitiourea inhibe selectivamente la actividad de la bacteria amonio oxidante, es probable que también inhiba algunas enzimas de bacterias heterótrofas relevantes para su remoción (Falas *et al.*, 2012). Otros autores establecen que no puede determinarse que la biodegradación sea controlada únicamente por la enzima amonio monooxigenasa, las demás enzimas involucradas en la nitrificación,

enzima hidroxilamina oxidoreductasa (oxidación de hidroxilamina a nitrito) y nitrito oxidoreductasa (oxidación de nitrito a nitrato) también pueden contribuir a la biotransformación de compuestos farmacéuticos (Rattier *et al.*, 2014). Otros factores como la temperatura, pH y contenido de oxígeno pueden afectar las actividades metabólicas y cometabólicas limitando o estimulando el crecimiento de los microorganismos y pueden ser optimizados para obtener mayor biodegradabilidad de los compuestos (Tran *et al.*, 2013).

Caminos de degradación de los compuestos farmacéuticos

En las figuras 1.2, 1.3, y 1.4 se dan esquemas de posibles caminos de degradación.

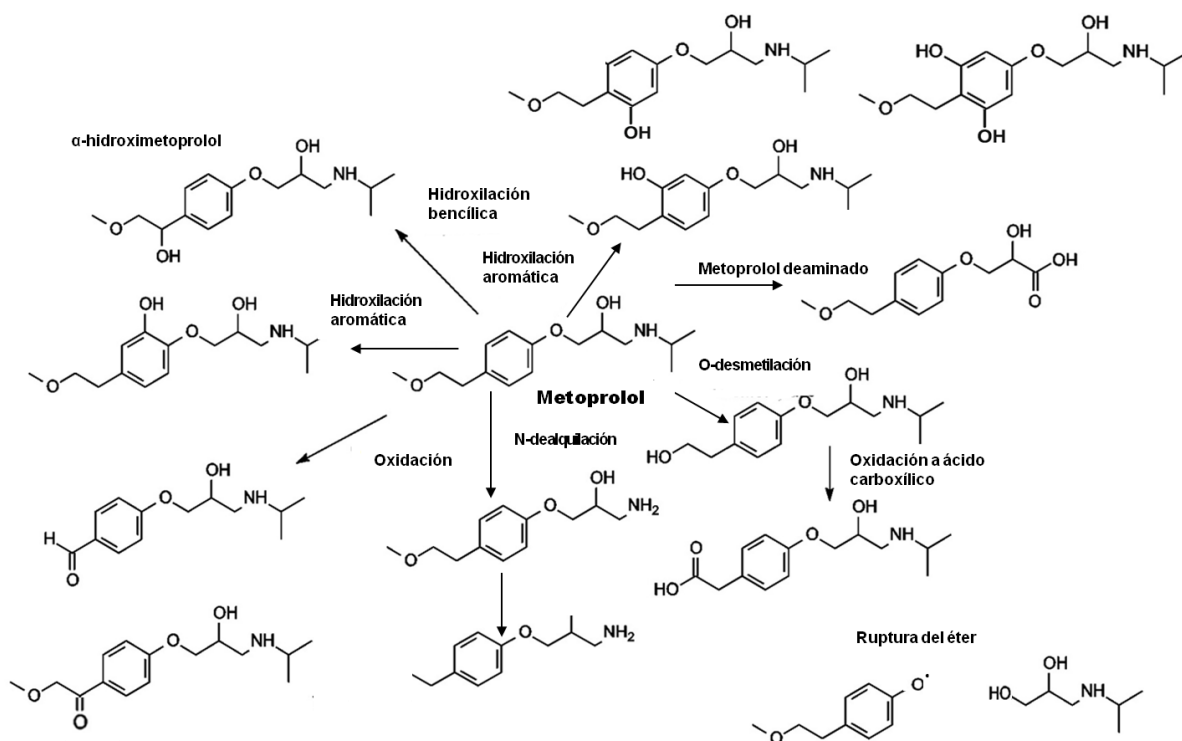


Figura 1.2. Posibles caminos de degradación del metoprolol (Johansson *et al.*, 2007; Kujawa-Roeleveld y Schuman, 2008; Wilde *et al.*, 2013; Rubirola *et al.*, 2014).

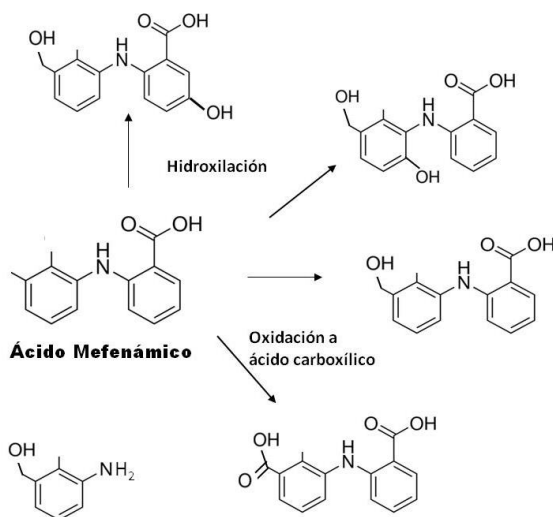


Figura 1.3. Estructuras químicas de los metabolitos del ácido mefenámico después de la transformación con hongos white rot fungus (Hata *et al.*, 2010).

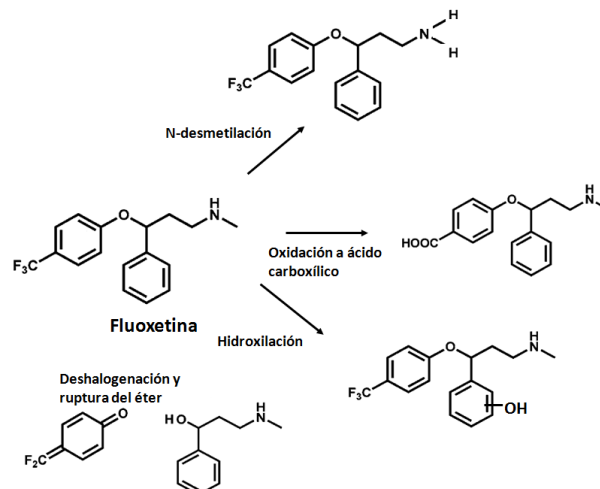


Figura 1.4. Productos identificados en la biotransformación y degradación fotoquímica de la fluoxetina (Petrovic y Barceló, 2010).

PROCESOS AEROBIOS CON BIOMASA INMOVILIZADA

Los sistemas que utilizan biomasa inmovilizada como forma de crecimiento de microorganismos son una alternativa para el tratamiento biológico de aguas residuales que contienen fármacos ya que por su largo tiempo de retención de sólidos, favorecen el desarrollo de bacterias de lento crecimiento como las nitrificantes (Wu *et al.*, 2009; Bassin *et al.*, 2011; Falàs *et al.*, 2012). Las principales ventajas de los sistemas de biopelícula es que se pueden lograr altos tiempos de retención de sólidos y mayor concentración de biomasa en comparación con los microorganismos suspendidos, lo cual permite reducir los requerimientos de tamaño. Al contar con una gran cantidad de biomasa en los soportes se asegura mayor actividad metabólica y tolerancia de los microorganismos a las altas cargas de contaminantes, más resistencia a la toxicidad y cambios de las condiciones (Srinandan *et al.*, 2012).

Las bacterias heterótrofas típicamente tienen una tasa de crecimiento máxima cinco veces más alta que las bacterias autótrofas nitrificantes (Li y Bishop, 2004). Los microorganismos con la más alta tasa de crecimiento se encontrarán en el exterior de la biopelícula mientras que los microorganismos de más lento crecimiento se encontrarán en el interior, como resultado los microorganismos de lento crecimiento se encontrarán protegidos ante posibles condiciones adversas del medio (Ibrahim *et al.*, 2012), por lo tanto la presencia de bacterias heterótrofas puede ser una ventaja para las bacterias nitrificantes que se desarrollan y viven dentro de la matriz formada por las bacterias heterótrofas, de esta manera se crea un ambiente adecuado por las bacterias heterótrofas para el crecimiento de las nitrificantes (Bassin *et al.*, 2012). La materia orgánica que no es capaz de difundirse dentro de la biopelícula, puede adherirse a la superficie y ser hidrolizada a sustrato difusible, la hidrólisis también puede tomar lugar fuera de la biopelícula, ya que los microorganismos en la biopelícula producen enzimas que se liberan en el líquido e hidrolizan el sustrato no difusible (Baillon-Dhumez, 2010).

REMOCIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN PROCESOS CON BIOMASA INMOVILIZADA

Existe aún una cantidad limitada de estudios enfocados a la remoción de fármacos en reactores con biomasa inmovilizada. Se ha estudiado la remoción de estrona (E1), 17 β -estradiol (E2) y 17 α -etinilestradiol (EE2) en aguas residuales municipales mediante biofiltros aerobios granulares en lote secuenciado de flujo ascendente con soportes Kaldnes K1. El biofiltro a escala laboratorio logra remociones de 64%, 85% y 84% para E1, E2 y EE2 respectivamente. Al comparar el biofiltro a escala piloto (3.5 m de altura y 1 m de diámetro), se observan remociones de 60% de E1 y 69% de E2, mayores a las obtenidas en lodos activados convencionales, 53% y 41% de remoción para E1 y E2 respectivamente. El mejor desempeño del biofiltro puede explicarse por el alto TRS (≈ 180 d) (Balest *et al.*, 2008). Igualmente Forrez *et al.*, (2009) investigaron la remoción de EE2 en bioreactores aerobios de lecho fijo sumergido de flujo ascendente y soportes Kaldnes K1. En los resultados se obtiene 96% de remoción a TRH de 4.3 d y carga volumétrica de 11 $\mu\text{gEE2 L}^{-1} \text{d}^{-1}$. La nitrificación es el principal mecanismo de remoción ya que la adición de alitiourea inhibió la remoción de EE2. Por otro lado se encontró que la eliminación no es afectada significativamente por la ausencia de nitrógeno amoniacal en la alimentación, por lo que el cometabolismo de EE2 no pudo ser confirmado en estos reactores. Además de la biopelícula, las bacterias liberadas en el efluente remueven 80% de EE2, sugiriendo el lavado de las bacterias responsables de la degradación.

También se han empleado biofiltros en lote secuenciado de flujo descendente de 3 m de altura y 22.5 cm de diámetro, cada uno con un medio distinto (80 cm de arena y 80 cm de carbón activado granular). Después del tratamiento con arena, los fármacos como el diclofenaco, hidroclorotiazida, metoprolol, oxazepam, temazepam, tramadol y venlafaxina son removidos por debajo del 20%. En cambio mediante el carbon activado granular la carbamazepina, el diclofenaco, eritromicina, metoprolol, roxitromicina, sulfametoxazol y trimetoprima tienen remociones mayores al 90%. La mayor efectividad del carbon activado puede deberse a mayor cantidad de biomasa adherida en la superficie y a los efectos combinados de adsorción y biodegradación, la adsorción incrementa el tiempo de residencia de los fármacos dentro del biofiltro favoreciendo su biodegradación. Se dice que la biomasa expuesta a compuestos orgánicos a concentraciones traza se puede adaptar con el tiempo e incluso puede degradar compuestos persistentes (Reungoat *et al.*, 2011).

Falås *et al.* (2012) realizaron una comparación de la remoción de 100 $\mu\text{g/L}$ de fármacos ácidos en experimentos en lote con soportes y lodo activado tomados de diversas plantas de tratamiento. Ellos demostraron que los reactores con soportes tipo Kaldnes K1 y Biofilm Chip presentan mayor remoción de fármacos como el ácido mefenámico, diclofenaco, ketoprofeno, gemfibrozilo y ácido clofíbrico, en comparación con el lodo activado nitrificante, asimismo los soportes Biofilm Chip logran mayores tasas de remoción comparados a los soportes Kaldnes K1 debido a su mayor área superficial. La capacidad de nitrificación fue más baja para la biomasa inmovilizada que para el lodo activado nitrificante, por lo tanto estos resultados indican que las bacterias amonio y nitrito oxidantes no fueron las responsables principales de la remoción de fármacos ácidos en los reactores con soportes, por lo que la mayor remoción en estos reactores puede deberse a bacterias heterótrofas. Las constantes de remoción de ibuprofeno y naproxeno no muestran dependencia de la capacidad de nitrificación en los reactores con biopelícula, mientras que se observa una tendencia positiva entre la capacidad de nitrificación y las constantes de remoción para ketoprofeno, ácido clofídrico y ácido mefenámico en estos

reactores. Por otro lado, se ha observado disminución de la remoción de diclofenaco, ketoprofeno, gemfibrozil, naproxeno e ibuprofeno cuando se adiciona alitiourea para inhibir la nitrificación. Alitiourea inhibe la actividad de la enzima amonio monooxigenasa, pero también se ha planteado la inhibición de otras bacterias, lo cual puede explicar la reducción de la remoción de fármacos en presencia del inhibidor. Parece ser que el proceso de nitrificación por sí mismo no tiene influencia en la eficiencia de biodegradación y que las bacterias que contribuyen son encontradas en biopelículas nitrificantes (Falås *et al.*, 2012).

Además Falås *et al.*, (2013) evaluaron tres reactores paralelos en lote (lodo anóxico, lodo aerobio y proceso híbrido biopelícula-lodo activado) empleando soportes Biofilm Chip a 35% de llenado, alimentados con $1\mu\text{g/L}$ de cada fármaco, trabajando con TRH de 12 h y recirculación del 70%. Aquí la capacidad de nitrificación fue más alta para la biomasa inmovilizada en comparación con el lodo aerobio suspendido, cinco compuestos mostraron remociones en los tres tipos de reactores (atenolol, bezafibrato, levetiracepam, sulfametoxazol y N4-acetilsulfametoxazol). El ácido mefenámico y el metoprolol no son removidos bajo condiciones anoxicas, el ácido mefenámico es removido más rápidamente en el proceso con soportes que en el lodo aerobio, mientras que el metoprolol es mejor removido en el lodo aerobio. Interesantemente cuando la biomasa inmovilizada se trae a suspensión, las características de degradación de los fármacos cambian, se sugiere que la adaptación microbiana a los gradientes en la biopelícula puede favorecer la degradación de algunos fármacos, e incluso el diclofenaco que es persistente en el lodo aerobio puede ser removido en el proceso híbrido.

Para examinar el efecto de la actividad microbiana, Rattier *et al.*, (2014) usaron biofiltros de antracita granular para tratar un efluente terciario fortificado con $2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de microcontaminantes. Los resultados confirman el impacto positivo del crecimiento de una biopelícula en la remoción de compuestos como el ibuprofeno, acetaminofen, naproxeno, ketoprofeno, lincomicina y eritromicina, esto es indicativo de la capacidad de las enzimas para utilizar los fármacos como sustrato secundario. Contrario a esto el diclofenaco, sulfadiazina, trimetoprima, sulfametoxazol, citalopram, propranolol, hidroclorotiazida, carbamazepina, roxitromicina, atenolol, metoprolol, tramadol, venlafaxina y fenitoína presentan remociones menores al 20%. En presencia de azida de sodio (sin actividad microbiana aerobia) la remoción de fármacos es despreciable a excepción del atenolol, trimetoprima y diazinon, descartándose el proceso de sorción para atenolol y trimetoprima, se indica que la presencia de azida de sodio puede crear un nicho de bacterias facultativas anaerobias capaces de la degradación. A través de la inhibición con alitiourea se muestra que las bacterias nitrificantes tienen un papel en la degradación de fármacos como ketoprofeno, gemfibrozilo, furosemida y acetaminofen, esto no significa que la biodegradación por nitrificación sea el único camino, no debe establecerse que la biodegradación sea controlada por la enzima amonio monooxigenasa, solo se puede mostrar la conexión entre la inhibición de la enzima y la degradación de los fármacos. Mientras tanto, la remoción de otros como ibuprofeno, naproxeno, valsartan, indometacina, eritromicina y roxitromicina no es afectada por la presencia del inhibidor y pueden ser degradados por microorganismos distintos a los nitrificantes. La remoción de metoprolol fue despreciable en los tres tipos de operación de los biofiltros.

Hasta la fecha solo existe un estudio dirigido a la investigación de la remoción de fármacos usando cubos de poliuretano de 2 cm en reactores de lecho móvil. Este estudio fue realizado con agua residual sintética donde los fármacos fueron alimentados a una concentración $5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y los reactores trabajaron a TRH de 24 h. Los resultados muestran

que la eliminación de los compuestos incrementa con el aumento en la proporción de llenado de los soportes, a una proporción de llenado del 20% se obtienen mayores remociones de acetaminofen (76.3%), carbamazepina (39.5%), diclofenaco (76.1%), fenoprofeno (34.6%), gemfibrozilo (83.5%), ketoprofeno (79.2%) y naproxeno (98.3%), en comparación a una proporción de llenado del 10% (44.7%, 17.1%, 58.6%, 14.5%, 63.2%, 47.6% y 60.8% de eliminación respectivamente). Las mayores remociones son debidas al incremento de microorganismos inmovilizados en los soportes. De manera que la biodegradación es el principal mecanismo de remoción en reactores de lecho móvil con un volumen de llenado de cubos del 20%, debido a sus grupos funcionales donadores de electrones, se logran remociones de 93.7% de ibuprofeno, 91.1% de ácido salicílico y 83.5% de primidona, mientras que la carbamazepina es resistente al tratamiento debido a los grupos cloro en su molécula, en el caso de las hormonas la remoción es mayor al 85% ya que poseen elevada hidrofobicidad (Luo *et al.*, 2014b).

MATERIALES DE SOPORTE

Las características de los materiales de soporte influyen en el desempeño de los reactores, el medio debe proporcionar una gran superficie de adhesión para la biomasa y un alto tamaño de poro para asegurar el flujo del líquido y transferencia de oxígeno. Los cubos de poliuretano y cinta de polietileno, al poseer alto porcentaje de porosidad del medio (99%), favorecen la acumulación de biomasa permitiendo alcanzar tiempos de retención celular hasta de 39 d y ambos presentan elevadas remociones de nitrógeno amoniacal (alrededor del 99%) (Mijaylova *et al.*, 2008), razón por la cual, los cubos de poliuretano y la cinta de polietileno se seleccionaron como alternativa para estudiar la remoción de fármacos. Se ha reportado que el crecimiento de la biomasa en los cubos de poliuretano permite el establecimiento de una zona anóxica en el interior, la nitrificación ocurre en la biomasa adherida en la superficie externa, por lo tanto la remoción de nitrógeno amoniacal es afectada por el tamaño de los cubos, se ha observado mayor remoción con los cubos de 1-2 cm (Guo *et al.*, 2010; Lim *et al.*, 2011; Quan *et al.*, 2012). La biopelícula desarrollada sobre la cinta de polietileno en un es delgada favoreciendo la difusividad, puede ser completamente penetrada por la materia orgánica, el nitrógeno amoniacal y oxígeno proporcionando remociones globales de 69-72% de nitrógeno total con cargas de 0.8-4.6 gNT/m²d y 50-100% de recirculación del efluente (Mijaylova y Moeller, 2010).

RECIRCULACIÓN

El beneficio de la recirculación es la dilución de los compuestos en la corriente del influente, como consecuencia hay una reducción de la demanda química de oxígeno, lo que hace a las bacterias nitrificantes más competitivas, incrementando la eficiencia de la nitrificación y la concentración de oxígeno disuelto en el líquido (EPA 832-F-00-015). En un reactor con biomasa inmovilizada, el creciente flujo de entrada que resulta de la recirculación ocasiona velocidades más altas del fluido a través del reactor, provocando quizás el desprendimiento de exceso de biopelícula, además se alcanza una distribución más homogénea del sustrato y oxígeno mejorando la transferencia de masa. La recirculación también aporta ventajas al reducir el tamaño del reactor de tratamiento (Rittman y McCarty, 2001). Se ha estudiado el efecto de la recirculación del efluente en el desempeño de un biorreactor aerobio de lecho sumergido empacado con cinta de

polietileno, los resultados indican que no hay un efecto significativo de la recirculación en las eficiencias de remoción de la DQO y PT. En cambio, la recirculación incrementa las remociones de N-NH₄ y NT. Las remociones de nitrógeno total obtenidas con recirculación fueron 14-20 % más altas que sin recirculación (Mijaylova y Moeller, 2010).

No se han encontrado estudios que relacionen el efecto de la recirculación en reactores con biomasa inmovilizada con la remoción de compuestos farmacéuticos, sin embargo, se espera que la recirculación favorezca la biodegradación de los fármacos debido a la mayor transferencia de masa y al incremento en la nitrificación.

De todo lo anterior, se ha planteado que una alternativa al problema de contaminación por fármacos, es optimizar la nitrificación durante el tratamiento del agua residual aplicando TRS mayores a 10 días y TRH lo suficientemente largos para que las enzimas reaccionen con los compuestos, la desventaja es que un TRH alto, significa tanques de aereación grandes. Se sugiere que los tiempos de retención cortos en reactores con biomasa inmovilizada son compensados por la alta concentración de biomasa y mayor capacidad de remoción de fármacos por unidad de volumen (Falås *et al.*, 2012). Otra estrategia para incrementar la biodegradación cometabólica de fármacos es mantener el sustrato de crecimiento durante el cometabolismo (Tran *et al.*, 2013). Ya se ha demostrado el cometabolismo de compuestos estrogénicos durante la nitrificación, en cambio en el caso de otros fármacos es necesario hacer más estudios para saber a qué grado contribuye la nitrificación en su remoción (Forrez *et al.*, 2011). Parece ser que el proceso de nitrificación por sí mismo no tiene influencia en la biodegradación y que las bacterias que contribuyen son encontradas en biopelículas nitrificantes (Falås *et al.*, 2012).

Es importante notar que los mecanismos de remoción varían de compuesto a compuesto, por lo que el papel de la biodegradación y la sorción son específicos de cada uno. Se conoce poco acerca de los grupos de bacterias en la contribución individual a la remoción de fármacos, esto es crucial para la optimización de la remoción.

Los lodos activados y los biorreactores con membranas han sido evaluados y estas tecnologías muestran diferentes eficiencias para remover fármacos, mientras la eficiencia de los procesos con biomasa inmovilizada ha sido menos estudiada (Falas *et al.*, 2012; Kovalova *et al.*, 2012; Falas *et al.*, 2013; Luo *et al.*, 2014b). A pesar de los estudios, se conoce poco acerca de la capacidad de los sistemas con biomasa inmovilizada para remover fármacos en aguas residuales municipales, se necesita mayor investigación para encontrar los mecanismos fundamentales que incrementan su remoción aún a cortos tiempos de residencia hidráulica, favoreciendo las comunidades microbianas responsables de la degradación.

Metformina

La Tabla 1.3 muestra la presencia de fármacos encontrados en las aguas residuales, efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales y aguas superficiales de varios países del mundo, lo cual confirma la ineficacia de los tratamientos convencionales empleados por las plantas tratadoras para estos compuestos y pone en manifiesto el carácter persistente de estos microcontaminantes.

Tabla 1.1: Fármacos detectados en las aguas de diversas partes del mundo.

Fármaco (clase terapéutica)	Concentración media ($\mu\text{g/L}$)	Matriz de referencia/País	Referencia
Amoxicilina (antimicrobiano)	0.013	Aguas residuales/ Italia	Castiglioni et al., 2006
Atenohol (β -bloqueador)	0.490	Aguas residuales/ Italia	Castiglioni et al., 2006
	0.280	Efluentes de PTAR/Italia	Castiglioni et al., 2006
	0.050	Agua superficial/ Italia	Calamari et al., 2003
	0.300	Agua residual/ Suecia	Bendz et al., 2005
Diclofenaco (anti-inflamatorio)	0.160	Agua residual/ Suecia	Bendz et al., 2005
	0.120	Efluentes de PTAR/ Suecia	Bendz et al., 2005
	0.330	Efluentes de PTAR/ Francia	Andreozzi et al., 2003
	0.840	Efluentes de PTAR/ Grecia	Andreozzi et al., 2003
	2.470	Efluentes de PTAR/ Italia	Andreozzi et al., 2003
	0.350	Agua residual/ Finlandia	Lindqvist et al., 2005
	0.400	Agua residual/ Brasil	Stumpf et al., 1999
Paracetamol (analgesico, antipirectico)	0.020	Agua superficial/ Brasil	Stumpf et al., 1999
	1.780	Efluentes de PTAR/ España	Ibáñez et al., 2013
	0.025	Efluentes hospitalario/ Portugal	Santos et al., 2013
Enalapril (anti-hipertensivo)	0.180	Efluente de PTAR/ EUA	Yu & Wu, 2011
	0.250	Efluentes de PTAR/ España	Ibáñez et al., 2013
	0.002	Agua de ríos/ España	López et al., 2012
Metformina (hipoglicemiante)	0.180	Efluentes hospitalario/ Italia	Verlicchi et al., 2012
	81.000	Efluentes de PTAR/ Alemania	Osterhuis et al., 2013
	0.150	Agua de ríos/ EUA	Kolpin et al., 2002
Tetraciclina (antimicrobiano)	1.000	Agua de ríos/ Alemania	Scheurer et al., 2012
	0.110	Agua natural/ EUA	Kolpin et al., 2002
	2.700	Agua superficial/ Alemania	Mulroy, 2001
	2.000	Efluentes de PTAR/ China	Shao et al., 2009

Características de la metformina

La metformina forma parte de la familia de las biguanidas, un grupo de medicamentos que proceden de la guanidina, un derivado de Galega officinalis, planta que se ha usado desde la época medieval para el tratamiento de la diabetes (Bailey y Day, 1996; Bailey y Turne, 1996). La metformina se introdujo a finales de la década de 1950 prescribiéndose en grandes cantidades como tratamiento de elección de la diabetes mellitus tipo 2 (Bailey y Turne, 1996). Sin embargo, las biguanidas se retiraron de su uso clínico en muchos países debido a que se demostró su relación con la acidosis láctica y en 1977, la Administración de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos (FDA por sus siglas en inglés) ordenó el retiro de estos fármacos del mercado (Natrass y Alberti, 1978; Gerich 1989). A pesar de ello la metformina se siguió prescribiendo en Europa, Canadá y México para el tratamiento de los pacientes con diabetes mellitus tipo 2 (Inzucchi, 2002; Goodman & Gilman, 2006; Eggen et al, 2011; Fent et al., 2006).

En la Tabla 1.4 se muestran las propiedades fisicoquímicas de la metformina.

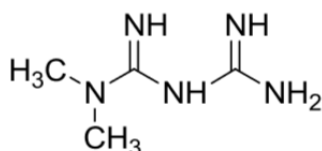


Figura 1.1: Estructura molecular de la metformina.

Tabla 1.2: Propiedades fisicoquímicas de la metformina.

Propiedades	Características	Referencias
Fórmula Molecular	C ₄ H ₁₁ N ₅	Bueno et al., 2012
Peso molecular (g/mol)	129.1	Bueno et al., 2012
CAS	657-24-9	Eggen et al., 2011
pKa1	3.11	Eggen et al., 2011 Viollet et al., 2012
pKa2	12.25	Eggen et al., 2011 Viollet et al., 2012
Log Kow	-0.92	Bueno et al., 2012

Aplicaciones clínicas

La principal indicación de la metformina es el tratamiento de la diabetes mellitus tipo 2, sus efectos principales son: la reducción de la producción hepática de glucosa y el aumento de la utilización periférica de la glucosa dependiente de insulina (Inzucchi, 2002); sin embargo, los efectos terapéuticos de la metformina no se limitan sólo a su capacidad para disminuir la glucosa sanguínea, sino que además tiene efectos pleiotrópicos (Diamanti-Kandarakis et al., 2010) en otros tejidos afectados por la resistencia a la insulina, como el músculo esquelético, el tejido adiposo, el sistema vascular y los ovarios,

por lo que las aplicaciones clínicas de la administración de este fármaco se han incrementado en los últimos años, en las cuales se encuentran:

- Diabetes mellitus tipo 2
- Obesidad Cardioprotección
- Prevención de diabetes Embarazo
- Síndrome de resistencia a la insulina
- Síndrome de ovario poliquístico
- Lipodistrofia asociada con el VIH
- Esteatosis hepática Cáncer

Farmacocinética

La metformina tiene una biodisponibilidad oral de 50-60% en condiciones de ayuno, y se absorbe de manera incompleta por el tubo digestivo, presentando una cinética de absorción no lineal. Las concentraciones plasmáticas máximas se alcanzan de una a tres horas después de tomar metformina de liberación inmediata y de cuatro a ocho horas con las formulaciones de liberación prolongada. La unión a proteínas plasmáticas de metformina es insignificante, como se refleja en su alto volumen de distribución aparente. El estado estacionario se alcanza normalmente en uno o dos días. La vida media de eliminación plasmática varía de 1.5 a 4.5 horas y excreción urinaria es de 8.9 a 19 horas, sin embargo esta se alarga en pacientes con insuficiencia renal en relación con la depuración de creatina. La eliminación de metformina del cuerpo humano se lleva a cabo en los riñones por filtración glomerular y secreción tubular activa. Después de la administración oral de 500 mg de metformina, 50% se recupera en la orina y 27% en las heces.

Consumo de metformina

En el mundo hay más de 347 millones de personas con diabetes de las cuales el 90% de los casos padecen diabetes mellitus tipo 2 y se debe en gran medida a un peso corporal excesivo y a la inactividad física (Danaei et al., 2011).

Según la Encuesta Nacional de Salud 2012, 9.2 % de la población mexicana padece diabetes, es decir, aproximadamente 6.4 millones de personas han sido diagnosticadas, de las cuales el 90% de las personas padece diabetes tipo 2. La incidencia de este tipo aumenta con la edad (un 10% más en la década de los 60 a 70 años, un 12% más entre los 70 y 80 años y un 17% más para los mayores de 80 años, en comparación con la población menor de 60); el incremento es un claro reflejo en el aumento del número de individuos, debido al envejecimiento progresivo de la población y a la urbanización que, a su vez, favorecen hábitos de vida poco saludables (ENSANUT, 2012).

En el año 2009, la metformina pasó a formar parte de los antidiabéticos orales que pertenecen a la [lista modelo de medicamentos esenciales](#) de la [Organización Mundial de la Salud](#), y es el único medicamento conocido capaz de prevenir las enfermedades cardiovasculares asociadas a la diabetes; asimismo en ese mismo año, en México, la metformina pasó a formar parte del Cuadro Básico y Catálogo de Medicamentos, el cual

es elaborado por el Consejo de Salubridad General que se integra por la Secretaría de Salud, el Instituto Mexicano del Seguro Social (IMSS), el Instituto de Seguridad y Servicios Sociales de los Trabajadores del Estado (ISSSTE), el Sistema Nacional para el Desarrollo Integral de la Familia (DIF) y la Dirección General de Sanidad Militar de la Secretaría de la Defensa Nacional.

Presencia de metformina en el ambiente

Estudios recientes han puesto en manifiesto que la metformina se encuentra entre los fármacos que más son introducidos al ambiente, habiéndose detectado en concentraciones de 1.5 µg/L (Estados Unidos de América) (Kolpin et al., 2002) y 1.7 µg/L (Alemania) (Scheurer et al., 2009) en aguas superficiales. Se encontraron oncentraciones de 101-129 µg/L y 2.2-21 µg/L en influentes y efluentes respectivamente, de plantas de tratamiento de aguas residuales de Alemania (Sheurer et al., 2009). La metformina también ha sido encontrada en muestras de lodo residual proveniente de plantas de tratamiento en concentraciones de 200-1600 µg/kg en peso seco (Eggen et al., 2011).

Niemuth et al., (2014) realizaron un estudio para evaluar los efectos ambientales que presenta la metformina en medio acuático, en el que se expuso en un período de cuatro semanas a las *carpitas cabezonas adultas* (*Pimephales promelas*) a una concentración de 40 µg/L, encontrando que la metformina induce la regulación significativa de ARN mensajero, que codifica la proteína vitelogenina en los peces machos, lo que indica el potencial de alteraciones endocrinas, siendo este el primer estudio de los efectos que causa el fármaco en la fauna acuática, abriendo la posibilidad de afectos adversos sobre diferentes especies.

Procesos de Oxidación Avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son tecnologías que se basan en la generación in situ de especies transitorias altamente reactivas (H_2O_2 , $\cdot OH$, $O_2\cdot^-$ y O_3), para la mineralización de compuestos orgánicos refractarios y eliminación de agentes patógenos (Chong et al., 2010).

En 1987, Glaze y colaboradores definieron a los POAs como aquellos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot OH$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (lámparas UV y la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Estas nuevas tecnologías cuando se aplican de la manera correcta brindan la oportunidad de remover una gran cantidad de compuestos orgánicos refractarios (Goi, 2005).

En la Tabla 1.5 se indican los potenciales de oxidación o potencial redox (E^0) expresado en voltios de distintas especies, en condiciones normales o estándares de temperatura. (Neyens et al. 2003), en la que se puede observar que después del flúor, el radical hidroxilo es el oxidante más energético.

Tabla 1.3: Potenciales de óxido reducción de algunos agentes oxidantes

Especie	E ⁰ (V, 25°C) ¹
Flúor (F)	3.03
Radical hidroxilo (OH)	2.8
Oxígeno atómico (O ₂)	2.42
Ozono (O ₃)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1.78
Radical perhidroxilo (OOH)	1.7
Permanganato (HMnO ₄)	1.68
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1.57
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl)	1.36
Bromo (Br)	1.09
Yodo (I)	0.54

(Neyens *et al.*, 2003)

Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Los procesos de oxidación avanzada pueden clasificarse como fotoquímicos y no fotoquímicos.

Los procesos fotoquímicos se basan en la adición de la radiación solar sobre un fotocatalizador, es decir, un sistema sensible a los fotones, en este caso se habla de la degradación de sustancias contaminantes. (Blesa, 2001). El sistema de foto-catalizadores más utilizado es la mezcla de hierro y peróxido de hidrógeno. Los procesos fotocatalíticos pueden utilizar fuentes de irradiación artificiales (lámparas) o naturales (sol).

Los procesos no fotoquímicos originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas mediante la utilización de distintas formas de energía sin necesidad de utilizar fuentes de radiación UV. En la Tabla 1.6 se muestra la clasificación de los POA.

Tabla 1.4: Procesos de Oxidación Avanzada

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> Ozonación en medio alcalino (O₃/OH•) Ozonación con peróxido de hidrogeno (O₃/H₂O₂) Procesos Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂) y 	<ul style="list-style-type: none"> Oxidación en agua sub/y superficial Fotólisis del agua en ultravioleta de vacío (UVV) UV/ peróxido de hidrogeno

<p>relacionados</p> <ul style="list-style-type: none"> • Oxidación electroquímica • Radiólisis y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica- Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • UV/O₃ • Foto- Fenton y relacionadas • Ferrioxalato y otros complejos de Fe (III) • Fotocatálisis Heterogénea
--	--

(Forero y Ortiz, 2005)

Entre las ventajas de los procesos de oxidación avanzada con respecto a los tratamientos convencionales son las siguientes:

- Transforman y destruyen químicamente el contaminante hasta la mineralización.
- En general, no generan subproductos que requieren posterior procesamiento.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Operan en concentraciones que no son posibles de tratar con sistemas convencionales.
- Aumentan la biodegradabilidad de las aguas residuales.
- No cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente..
- Usualmente no generan lodos, que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Fotocatálisis Heterogénea

El término “fotocatálisis” fue introducido en los años 30 y desde entonces, ha sido utilizado a menudo en la literatura científica mundial para designar las reacciones catalíticas que ocurren exclusivamente bajo la acción de la luz. En el año 2002, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, siglas en inglés) propuso la actual definición de fotocatalisis, como la aceleración de una fotorreacción por la acción de un catalizador. En ese contexto, terminológicamente se conceptúa la fotocatalisis heterogénea como la fotocatalisis que ocurre en el límite entre dos fases (sólido-líquido; sólido-gas; líquido-gas) (Parmon et al., 2002).

La fotocatalisis heterogénea forma parte del grupo de los POA fotoquímicos, por ser un proceso donde una alteración ocurre en una especie química como resultado de la absorción inicial de radiación luminosa por otra especie química conocida como fotosensibilizador. Si el proceso inicial de fotoexcitación ocurre en una molécula, que luego interactúa con el estado fundamental del catalizador, el proceso se conoce como

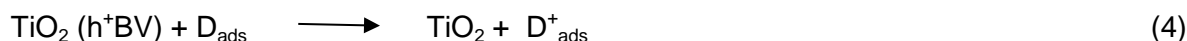
“fotorreacción catalizada”. Si, por el contrario, la fotoexcitación inicial tiene lugar en el catalizador y luego este catalizador fotoexcitado interactúa con el estado basal de la molécula en cuestión, entonces el proceso es una “fotorreacción sensibilizada”. La fotocatalisis heterogénea se refiere a fotorreacciones sensibilizadas por un semiconductor.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, dióxido de titanio (TiO₂), óxido de zinc (ZnO), sulfuro de cadmio (CdS), óxidos de hierro, trióxido de wolframio (WO₃) y sulfuro de zinc (ZnS). Estos materiales son económicamente accesibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre (> 310 nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los requisitos que debe cumplir un semiconductor para su aplicación práctica como sensibilizador en los procesos redox involucrados en la degradación de compuestos orgánicos mediante esta técnica son:

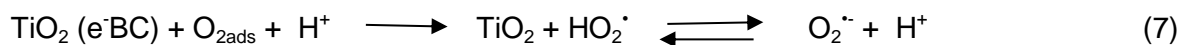
- Ser fotoactivo
- Ser capaz de utilizar luz visible o del UV-cercano
- Ser biológica y químicamente inerte
- Ser estable química y fotoquímicamente
- Ser económico

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO₂, el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A). Es el material más conveniente para propósitos fotocatalíticos, teniendo en cuenta sus excepcionales propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad química, no toxicidad y su bajo costo.

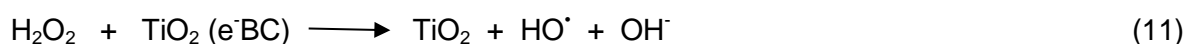
El proceso por el cual se lleva a cabo la fotocatalisis heterogénea es una secuencia de reacciones complejas que pueden ser expresadas por las siguientes ecuaciones simplificadas:



En el esquema anterior puede observarse que las vías de oxidación pueden ser por ataque directo del hueco h⁺ o mediante radicales hidroxilos HO^{*}, en su forma libre o adsorbida. Generalmente, A es O₂ disuelto, el cual es transformado en el anión radical superóxido (O₂⁻), pudiendo conducir a la formación adicional de HO^{*}:



La captura de los huecos en forma de radicales hidroxilo disminuye la probabilidad de recombinación, con lo cual se incrementa adicionalmente la eficiencia del proceso fotocatalítico. El mismo resultado puede conseguirse adicionando un agente oxidante al sistema. En algunos casos, la reducción de este agente puede contribuir a la formación de radicales hidroxilo. A esta categoría pertenece el peróxido de hidrógeno:



Proceso Fenton

El proceso de catálisis homogénea Fenton ($\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$) data de 1894 cuando Henry J. Fenton demostró que el peróxido de hidrógeno podía ser activado en presencia de sales de Fe(II) para oxidar ácido tartárico en rangos ácidos de pH (Fenton, 1894). En 1934 Haber y Weiss propusieron que el oxidante activo generado mediante la reacción de Fenton es el radical hidroxilo (HO^\cdot) (Haber y Weiss, 1934). Dichos radicales pueden reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe^{2+} (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica.



La velocidad de generación de radicales está determinada (como se observa en las ecuaciones 12-15) por la reacción del Fe(II) con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. Típicamente, las reacciones $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ están en rango 1:10 ya que para cargas de catalizador menor, la velocidad de reacción es muy baja. Otra incidencia relacionada con el proceso Fenton es la posibilidad de que los productos de reacción (ácidos orgánicos) secuestren al hierro sacándolo del ciclo catalítico. La aplicación del proceso está limitado también por el pH del medio. El pH óptimo se sitúa en el intervalo 3-4 y la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, bajo las cuales el hierro descompone al peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales. Algunos desarrollos actuales investigan la posibilidad de extender el rango de pH (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005); pero no existen aplicaciones comerciales en medio básico. Al $\text{pH} < 3$, la reducción de la eficacia es menor, pero afecta considerablemente a la economía del proceso y, en el caso de corrientes concentradas, puede forzar a controlar el pH de forma permanente con el siguiente coste de reactivos,

puesto que el medio tiende a acidificarse con el curso de la reacción. El reactivo Fenton es eficaz esencialmente como pretratamiento cuando la carga orgánica del agua es superior a 500 mg/L de demanda química de oxígeno (DQO).

Las ventajas del método son varias: el Fe^{2+} es abundante y no tóxico, el H_2O_2 es fácil de manejar y ambientalmente benigno; no se forma compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es relativamente sencillo. El reactivo Fenton es también recomendado como tratamiento previo a un proceso biológico debido a que aumenta la biodegradabilidad. (Scott y Ollis., 1995; Chamarro et al., 2001; Mater et al., 2007, Khan et al., 2009).

Proceso foto-Fenton

Se ha observado que la velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos se ve considerablemente aumentada cuando el reactivo Fenton se combina con la radiación UV-Visible debido a la regeneración continua del Fe^{2+} , como consecuencia del mecanismo de fotorreducción del Fe^{3+} , y la generación adicional de nuevos radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) a partir de H_2O_2 . Este proceso se conoce como foto-Fenton, y en él los complejos de Fe^{3+} sufren una transferencia de carga ligando-metal, dando lugar a su disociación en Fe^{2+} y el ligando oxidado, Lox. (Pignatello et al., 2006).



Los complejos de Fe^{3+} que se suelen formar en solución ácida son el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, que absorben luz UV y visible. Estos complejos sufren una fotorreducción para dar lugar a radicales $\cdot\text{OH}$ y Fe^{2+} (Ec. 21) logrando que este siga reaccionando con los radicales $\cdot\text{OH}$ existentes, o los que se adicionaron al agregar nuevas cantidades de H_2O_2 al sistema continuando así la reacción de oxidación. En este tipo de procesos, tiene lugar la hidrólisis de Fe(III) a valores de $\text{pH} < 4$ teniendo lugar la formación de las especies que se muestran en las Ecuaciones 17-19 que pueden coexistir en el medio de reacción:



Como se observa en la Figura 1.3, la especie más importante es el complejo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ debido a la combinación entre su alto coeficiente de absorción y su alta concentración relativa con respecto a otras especies de Fe^{3+} .



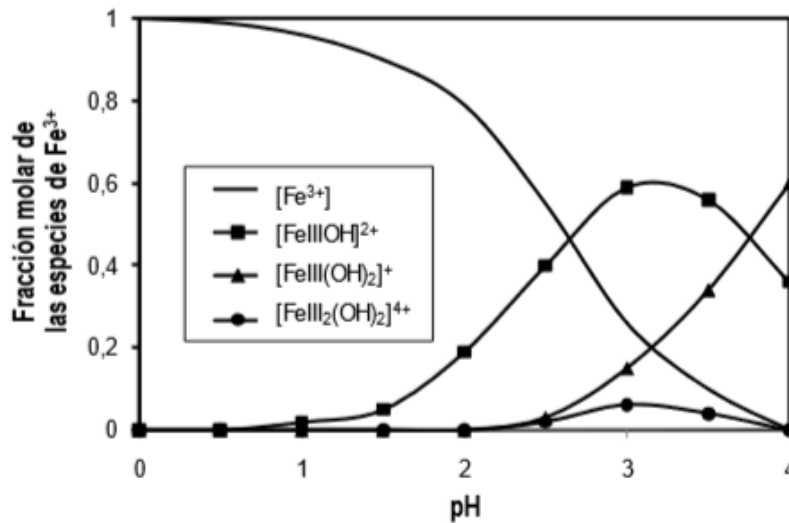


Figura 1.2: Diferentes especies de Fe^{3+} presentes en agua a una concentración de hierro total de 10^{-3} M, una fuerza iónica de 1M y a 25°C en función de pH.

En el proceso foto-Fenton influyen diversos parámetros los cuales van directamente involucrados en la eficacia del proceso, los cuales son:

- pH: este proceso presenta una actividad catalítica máxima a pHs próximos a 3. El pH influye en la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ y por tanto, en la eficiencia de la oxidación.
- Concentración inicial de H_2O_2 : la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de H_2O_2 dosificado debido a la mayor producción de radicales $\cdot\text{OH}$. No obstante, a partir de una determinada cantidad de H_2O_2 , la velocidad de reacción puede verse afectada negativamente debido posiblemente a la autodescomposición del H_2O_2 en oxígeno y agua. La concentración óptima depende de la naturaleza y concentración del compuesto a tratar y de la concentración de Fe(II) en el sistema.
- Concentración inicial de Fe(II) : igual que sucede con el H_2O_2 , la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de hierro empleada, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción. Esto puede deberse al aumento de la turbidez de la disolución, lo que dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso foto-Fenton, o a la reacción del Fe^{2+} con radicales $\cdot\text{OH}$. Por tanto, la relación $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ debe ser optimizada, evitando así la recombinación de los radicales $\cdot\text{OH}$ y la producción de una excesiva precipitación de complejos de Fe^{3+} , los cuales, con el control del pH se logra retardar, ya que precipitan a $\text{pH} \geq 6$.

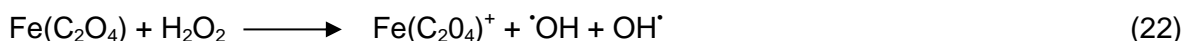
Ferrioxalato

Como alternativa a los procesos foto-Fenton, teniendo en cuenta que el H_2O_2 tiene un bajo coeficiente de extinción molar y sólo se aprovecha una pequeña parte del espectro

solar (3% de la radiación de λ inferiores a 350-400 nm), se pueden utilizar otros reactivos que, en combinación con el hierro ayuden a aumentar la cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ en disolución, como es el caso de los ácidos carboxílicos (Li et al., 2007).

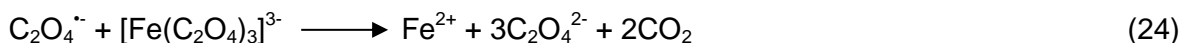
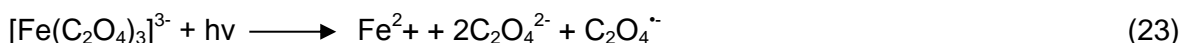
En caso de que el ácido carboxílico sea ácido oxálico, la unión con el hierro acaba generando complejos de ferrioxalato, que presentan gran absorbancia en el UV-A aumentando la banda de absorción hasta la fracción visible (500 nm) y descompone al H_2O_2 en una región en la que sólo el ferrioxalato puede absorber. Además reduce el tiempo de iluminación de la disolución mejorando la capacidad de degradar más rápidamente el contaminante ampliando el rango de pH óptimo de trabajo hasta condiciones próximas a la neutralidad debido a la formación de complejos del hierro con oxalato.

Por tanto, se puede considerar esta técnica como una alternativa al proceso foto-Fenton para la oxidación de la materia orgánica (Ecuación 22).



El ferrioxalato puede obtenerse de la combinación de reactivos con Fe^{2+} (por ejemplo, una sal de hierro) y oxalato. En este sistema, las principales especies fotoactivas formadas son $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ y $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. En sistemas en los que se emplean bajas concentraciones de ácido oxálico para llevar a cabo el proceso, las especies $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ son las predominantes mientras que para concentraciones elevadas de ácido oxálico las especies más activas fotolíticamente son $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ y $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. La formación de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, amplía el rango de trabajo en cuanto al pH (próximo a la neutralidad) y el uso de la radiación hacia longitudes de onda próximas a la región visible (Li et al., 2007).

Si además al proceso se agrega H_2O_2 , la reducción fotoquímica del complejo de Fe(III) se acopla a la reacción Fenton, generándose Fe(II)-oxalato, que reacciona rápidamente con H_2O_2 generando radicales $\cdot\text{OH}$. Las reacciones producidas son:



No obstante, la eficiencia del ferrioxalato no se debe únicamente a la alta absorción de radiación, sino también a la continua generación de Fe(II) que al reaccionar con H_2O_2 da lugar a los radicales $\cdot\text{OH}$, impidiendo así la formación de otros radicales como HO_2^{\cdot} o $\text{CO}_2^{\cdot-}$ (Pignatello et al., 2006; Jeong y Yoon, 2005; Sun y Pignatello, 1993). Esto ocurre cuando los radicales $\cdot\text{OH}$ atacan a otros compuestos, formando compuestos que en ausencia de ferrioxalato reaccionan con O_2 produciendo HO_2^{\cdot} (Nogueira et al., 2007). De esta manera prácticamente se generan dos radicales $\cdot\text{OH}$ por mol de peróxido de hidrógeno, obteniendo el máximo rendimiento de este reactivo.

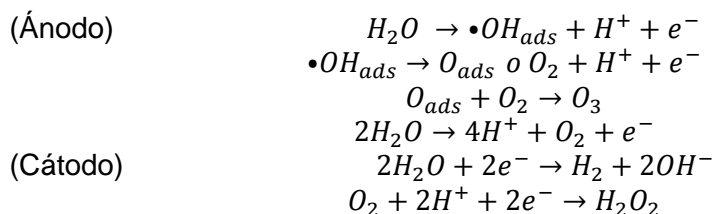
Ventajas e inconvenientes del proceso

Una elevada tasa de radicales puede causar uno de los inconvenientes que presentan los procesos fotoquímicos: el efecto “scavenger”, que se da cuando hay H₂O₂ en exceso, este compuesto compite con el contaminante para reaccionar con los radicales [•]OH, produciéndose reacciones competitivas cuyo resultado es un efecto inhibitor en la degradación de la materia orgánica, lo cual disminuye la eficacia del proceso, una adición continua de H₂O₂ a lo largo de la reacción disminuye este efecto, así se consigue mantener una concentración de peróxido por debajo de los límites que inhiben la degradación. El proceso se ve favorecido por la inyección de aire al agua con el fin de mantener niveles más altos de oxígeno disuelto, aumentando de esta forma la eficacia de la degradación.

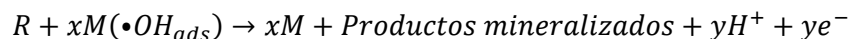
El método es útil y eficiente para tratar aguas con elevado contenido orgánico y compuestos refractarios y resistentes a los oxidantes descritos anteriormente. Permite usar luz solar, lo cual hace a la técnica muy atractiva desde el punto de vista económico. Además, los reactivos son muy solubles en agua, no existen limitaciones de transferencia de masa, el proceso es de bajo costo y el oxidante es accesible.

Electro-oxidación

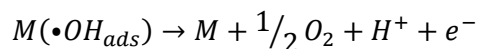
Dentro de los POA la mineralización electroquímica de contaminantes orgánicos es una tecnología relativamente nueva para el tratamiento de agua residual de concentración moderada, p. ej. DQO < 5 g/L (Comninellis *et al.* 2008). Un reactor electroquímico convencional consta de un ánodo (en el cual ocurren reacciones de oxidación), un cátodo (en el cual ocurren reacciones de reducción), una solución electrolítica, un contenedor y una fuente de poder. Los reactores pueden ser operados en régimen continuo, intermitente o pueden ser secuenciales. La principal ventaja de esta tecnología es que no se hace uso de sustancias químicas, de hecho; solo se consume energía eléctrica para lograr la eliminación de contaminantes orgánicos. La oxidación electroquímica se produce por medio de reacciones anódicas directas y/o indirectas en las cuales el compuesto a degradar reacciona con los oxidantes generados electroquímicamente *in situ*. Las reacciones que se llevan a cabo en este tipo de procesos son las siguientes (Poyatos *et al.* 2010): en el cátodo, se realiza la reducción del agua, generando hidrógeno gas y OH⁻; en el ánodo el agua se oxida produciendo H⁺ y oxígeno gas.



De acuerdo con el mecanismo aceptado de electrooxidación, primeramente el agua se disocia en sitios activos del ánodo (M), produciendo radicales hidroxilo adsorbidos (M([•]OH_{ads})) que son los responsables de la mineralización de contaminantes orgánicos (R), (x y y son coeficientes estequiométricos) (Comninellis *et al.* 2008):



Sin embargo, esta reacción está en competencia con la reacción secundaria de disociación anódica de estos radicales en oxígeno:

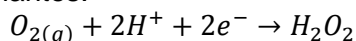


La actividad de los radicales hidroxilos electrogenerados está fuertemente ligada con su interacción con la superficie del ánodo. Como regla general, si la interacción es débil, la actividad electroquímica hacia la producción de oxígeno (ánodos de alto sobre potencial de producción de O_2) será baja y la reactividad química en la oxidación de compuestos orgánicos será alta. Con base a esto, se puede clasificar los diferentes materiales de los ánodos de acuerdo a con su poder de oxidación en medio ácido (Tabla 10).

Tabla 5. Poder oxidante de ánodos en medio ácido. Adaptado de Comninellis et al. (2008).

Electrodo	Potencial de Oxidación (V)	Sobrepotencial de producción de O_2 (V)	Entalpía de Adsorción de M-OH	Poder oxidante del ánodo
RuO ₂ -TiO ₂	1.4-1.7	0.18	Quimisorción del radical $\bullet OH$	
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1.5-1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7-1.9	0.3		
Ti/PbO ₂	1.8-2.0	0.5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9-2.2	0.7		
Si/DDB	2.2-2.6	1.3	Fisisorción del radical $\bullet OH$	

Al llevarse a cabo las reacciones de oxidación-reducción se incrementa la temperatura del sistema, disminuyendo el oxígeno disuelto en la solución; por lo tanto se puede agregar oxígeno por medio de aire con el fin de lograr la producción de H_2O_2 , oxidante que ayuda a la eliminación de los contaminantes:



Los cátodos hechos de carbón y grafito tienen una alta área superficial y presentan buena reducción del O_2 , alto sobre potencial para la producción de H_2 y baja actividad catalítica en la descomposición de H_2O_2 por lo que se recomienda el uso de este material (Do y Chen 1994; Wu et al. 2012, Daghbir et al. 2013; Raghu et al. 2009; Fockede y et al. 2002).

Proceso electroquímico

Existen dos tipos de procesos de oxidación anódica (Tran et al. 2009):

Oxidación directa: Se logra la mineralización de los contaminantes mediante radicales hidroxilo ($OH\bullet$) producidos por ánodos con alto sobre potencial de producción de O_2 o por la oxidación de los compuestos directamente en la superficie del ánodo. Los radicales $OH\bullet$ son exclusivamente generados en el ánodo a partir de la oxidación del agua y los compuestos orgánicos pueden ser completamente degradados al reaccionar

con estos radicales $\bullet\text{OH}$ adsorbidos. Los contaminantes pueden ser transportados a la superficie del ánodo para posteriormente ser oxidados.

Oxidación indirecta: Se logra a través de la generación electroquímica de un mediador en solución como HClO , HBrO , H_2O_2 y $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Se usa comúnmente grafito o ánodos de metales nobles (Tran *et al.* 2009). En la oxidación indirecta, el oxidante electroquímicamente más usado es el cloro o el hipoclorito. El hipoclorito generado anódicamente puede eliminar contaminantes en presencia de una alta concentración de cloruros, típicamente $> 3 \text{ g/L}$. Sin embargo, la posible formación de compuestos clorados, tanto intermediarios como productos finales; dificulta una amplia aplicación de esta técnica. Otra desventaja de este tipo de oxidación es que si el contenido de cloruros en el agua residual es baja, se debe agregar una gran cantidad de la sal para que el proceso sea eficiente.

En el tratamiento electroquímico de contaminantes orgánicos en agua residual, el proceso más importante es la oxidación irreversible de estos compuestos. Por lo tanto, el proceso de reducción no está involucrado en la remoción de los contaminantes, y se puede asumir que en la zona catódica (figura 4) solo ocurre la producción de hidrógeno gas (a). Sin embargo, puede suceder la transferencia de algún compuesto desde la zona química a la electroquímica (b) y su posible reducción en la superficie del cátodo (c).

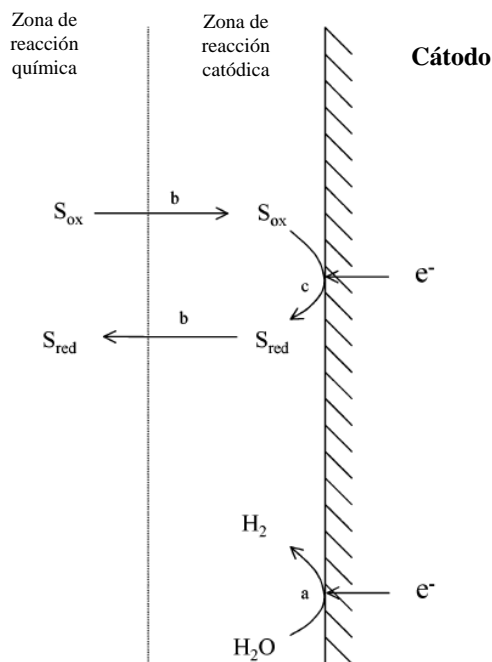


Figura 3. Proceso electroquímico considerado en la zona catódica (adaptado de Cañizares *et al.* 2004)

Los procesos que pueden ocurrir en la zona anódica son más complejos y numerosos que los de la zona catódica; dichos procesos se ilustra en la figura 5.

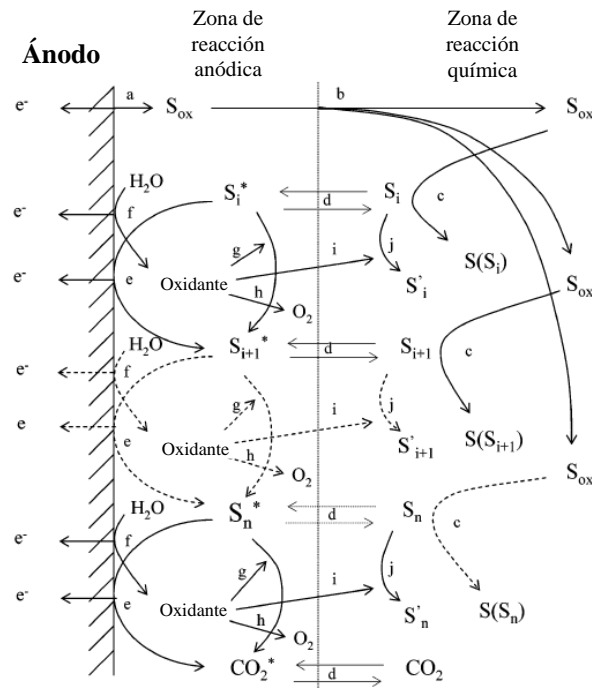


Figura 4. Proceso electroquímico considerado en la zona anódica (adaptado de Cañizares et al. 2004).

El primer evento que se debe de tomar en cuenta es la formación de especies oxidadas (S_{ox}) en la superficie del electrodo (a). Estas especies pueden permanecer en la superficie o ir de la zona electroquímica a la química (b) donde posiblemente reaccione (c). Al mismo tiempo, puede ocurrir la transferencia de masa de los compuestos oxidables (S_i) de la zona química hacia la anódica (d). En esta zona anódica, los compuestos orgánicos (S_i) pueden someterse a una oxidación directa en la superficie de electrodo (e), este proceso es típico de electrodos no-activos, en los cuales el ánodo actúa como receptor de electrones. Por otro lado, si un compuesto electrogenerado permanece en la superficie del electrodo, estos se pueden oxidar por los oxidantes electrogenerados. Este proceso puede ocurrir en una o varias etapas hasta finalmente obtener productos como CO_2 . De manera simultánea, la disociación de moléculas de agua produce oxidantes (f) como (ozono, peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato, etc), que pueden reaccionar a través de oxidación indirecta con los compuestos orgánicos (g) o pueden contribuir a la producción de oxígeno (h). Si estos oxidantes llegan a la zona química, es necesario tomar en cuenta el proceso de transferencia de masa. (i), y la oxidación química de los compuestos orgánicos en esta zona (j).

Variables importantes del proceso de electrooxidación

El rendimiento del proceso electroquímico está determinado por una compleja interacción de parámetros. Los factores más determinantes en este proceso son (Panizza 2010):

1.- Material de electrodos: El material ideal de los electrodos debe de ser totalmente estable al medio de electrólisis, de presentar una alta actividad en la oxidación

de los compuestos orgánicos y una baja actividad en reacciones secundarias (ej. producción de O₂).

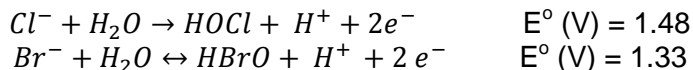
2.- Intensidad de corriente: Cantidad de energía que se agrega al proceso. Controla las reacciones que pueden ocurrir así como su velocidad. Generalmente determina la eficiencia del proceso.

3.- Medio de la electrólisis:

Electrolito: La presencia de sales en agua no solo incrementa su conductividad, facilitando la transferencia de energía, sino que también puede generar especies altamente oxidantes las cuales ayudan al OH• en la degradación de los compuestos orgánicos. Por ejemplo, cuando iones sulfato están presentes en la solución, estos pueden ser oxidados en la superficie del ánodo y generar ácido peroxodisulfúrico (H₂S₂O₈), especie altamente oxidante:



Adicionalmente, otros iones como cloruros o bromuros pueden generarse en la superficie del ánodo, y por la disociación de estos, producir ácido hipocloroso o ácido oxobromico. El cloro/hipoclorito oxida los contaminantes y se reduce a ion cloruro.



Una de las desventajas del uso de cloruros es que el cloro reacciona con la materia orgánica natural presente en el agua y produce hidrocarburos halogenados mutagénicos y cancerígenos, como trihalometanos y ácidos haloacéticos, conocidos como sub productos de desinfección (Rubio-Celemente *et al.* 2014).

pH: Las condiciones de pH pueden influenciar en la adsorción de las moléculas en la superficie del electrodo. Los OH• tienen diferente desempeño en soluciones alcalinas, comparado con soluciones ácidas. Los OH• se producen más fácilmente en soluciones alcalinas debido a la oxidación de más iones hidróxido (OH⁻), además son las especies dominantes en condiciones de pH neutros y altos (Li *et al.* 2011). Si se produce una baja degradación de los compuestos a altos pH se puede deber a la desactivación del OH• por su *pKa* = 11.9.

4.- Diseño del reactor: Se deben de considerar variables como tamaño y forma del reactor, de los electrodos, presencia o no de un separador, etc.

5.- Régimen de transporte de masa: Un alto coeficiente de transferencia de masa provoca una mayor concentración del compuesto en la superficie de reacción del electrodo y por lo tanto una mayor eficiencia en el proceso de electrooxidación.

Ácidos húmicos

Los clarificadores secundarios y el agua superficial usualmente contienen materia orgánica natural. Para simular esta materia orgánica se puede usar ácido húmico, el cual, dependiendo de su naturaleza, puede iniciar, promover o inhibir las reacciones de oxidación. La presencia del ácido húmico generalmente incrementa la degradación del fármacos cuando es su concentración es de 5 mg/L (Li *et al.*, 2014; Tran & Drogui, 2013). Algunos autores reportan la capacidad del ácido húmico de generar especies reactivas

como súper oxígeno y OH^\bullet , sin embargo el tiempo de vida media de la carbamazepina bajo irradiación solar se incrementa de 121.6 h a 233.7 h cuando está en presencia de ácido húmico (Andreozzi *et al.* 2002).

Material de electrodos

La naturaleza de los electrodos juega un papel muy importante en el proceso electroquímico. El ánodo, donde se produce la oxidación, debe de presentar una serie de características inherentes a su propia condición de electrodo: buena conductividad, resistencia mecánica, barato en fabricación y uso, disponibilidad en el mercado y buen electrocatalizador de la reacción deseada. Además debe de presentar las propiedades propias de un ánodo: estable bajo condiciones de polarización anódica, es decir, que sea insoluble o, en su defecto, que la velocidad de corrosión sea baja y resistente a la pasivación (González-García, 1998). Los materiales de los electrodos son generalmente óxidos metálicos, los cuales son baratos y fáciles de fabricar, sin embargo el diseño y fabricación de un electrodo con cierta composición química y características no es sencillo. El potencial de oxidación del ánodo (que corresponde al potencial con que inicia la producción de oxígeno) está directamente relacionado con el sobre potencial de producción de oxígeno y con la entalpía de adsorción de radicales hidroxilo en la superficie del ánodo; esto es, para cierto material del ánodo, a mayor sobre voltaje de O_2 , mayor poder de oxidación. En base a esto, se definen en ánodos activos a los que tienen un menor sobre voltaje de producción de O_2 ; y en no-activos a los que tiene un alto valor de sobre voltaje de producción de O_2 . Ejemplos de ánodos activos son los de carbón y grafito, Pt, IrO_2 y RuO_2 ; los cuales promueven una oxidación parcial de los contaminantes, y generan una gran cantidad de productos intermedios (ácidos carboxílicos difícilmente oxidables) además de que el porcentaje de mineralización es pequeño y cuando se trata concentraciones altas, se producen polímeros (Feng *et al.* 2013). Ejemplos de ánodos no-activos son los de SnO_2 , PbO_2 y diamante dopado con boro (BDD por sus siglas en inglés) los cuales tienen una alta eficiencia en la degradación de los contaminantes y la producción de pocos productos intermedios. Varias mezclas de óxidos metálicos se han usado como materiales de electrodos, sin embargo la literatura reporta mayoritariamente el uso de: SnO_2 , PbO_2 , RuO_2 , DBB y IrO_2 y de los ánodos dimensionalmente estables; a continuación se presenta una descripción de cada uno de ellos:

Ánodos dimensionalmente estables (DSA® por sus siglas en inglés): Se caracterizan por tener un recubrimiento activo delgado depositado sobre un metal base (Ti, Zr, Ta, Nb). Normalmente estos electrodos consisten de un componente básico, el cual es el responsable de la estabilidad mecánica y de la uniforme distribución de corriente, y un recubrimiento que permite el transporte de energía eléctrica entre el metal base y la interface electrodo/electrolito; los cuales se deben de elegir en función de su estabilidad química y electroquímica además de su afinidad para catalizar cierta reacción. En función de la relación costo/desempeño, el Ti es la mejor alternativa como metal base y es usado en casi todos los electrodos DSA convencionales, el Ta como metal base presenta buena estabilidad y conductividad, sin embargo es costoso comparado con otros metales como el Ti, además por su afinidad al oxígeno implica una preparación más sofisticada. El Zn no presenta buenos resultados para esta actividad (Comninellis *et al.* 1991). Por otro lado, el recubrimiento del metal base debe de contener mayoritariamente un componente conductor, comúnmente RuO_2 , IrO_2 o Pt; que se puede estabilizar agregando un óxido de metal no-conductor o semiconductor como TiO_2 , Ta_2O_5 o ZrO_2 (Comninellis *et al.* 1991). En general, la adición o dilución del óxido conductor en uno inerte es benéfico. El

recubrimiento tradicional del metal base se hace de la siguiente manera: disolución de las sales precursoras en un solvente, aplicación de la solución en la base metálica pretratada, evaporación del solvente a baja temperatura y finalmente calcinación del recubrimiento para la obtención del óxido. Este procedimiento se repite hasta obtener el espesor deseado. Los electrodos DSA se pueden obtener por diferentes métodos, como recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugación, pirólisis de pulverización y sol-gel; los cuales emplean una solución líquida con los precursores. Los métodos en fase gaseosa pueden ser por deposición química de vapor o deposición atómica por capas. Además, los métodos electroquímicos son ampliamente utilizados, como anodización electroquímica y deposición electroquímica. Las propiedades físicas (morfología de la superficie, espesor de la película del recubrimiento, composición, microestructura) y químicas (estabilidad en diferentes pH, especies activas generadas en presencia de diferentes electrolitos, su afinidad de generar radicales hidroxilos) del ánodo tienen influencia en la actividad electroquímica. El método de fabricación modifica la naturaleza física y química del recubrimiento y por lo tanto su actividad electroquímica y electrocatalítica (Anantha *et al.* 2014).

Pt: Material bastante utilizado como ánodo en electrólisis ya que es resistente a la corrosión incluso en medios muy agresivos. El desempeño de electrodos de Pt en la oxidación de compuestos orgánicos ha sido ampliamente reportado en la literatura, sobre todo cuando está soportado en Ti (Jara *et al.* 2007).

SnO₂: Se ha reportado una eficiencia cinco veces mayor que con ánodos de Pt (Panizza 2010). La mayor desventaja de estos electrodos es su corta duración. El SnO₂ es un aislante en su forma estequiométrica, sin embargo las distorsiones creadas por las vacancias de oxígeno lo hacen un semiconductor tipo n. Al impurificarse este material, que es no-activo; se incrementa la conductividad, la actividad electrocatalítica, la capacidad de adherirse fuertemente al material base y estabilidad en un amplio rango de pH. La actividad electrocatalítica de electrodos de Ti/SnO₂ es mayor que la de PbO₂ y RuO₂/IrO₂ además de ser más barato y más sencillo de preparar que los electrodos de óxidos de metales nobles. La actividad electrocatalítica de los electrodos de SnO₂ se puede incrementar impurificándolos con elementos como (B, Bi, Ce, F, Fe, Gd, Ir, La, Ni, Pt, Ru y Sb). El elemento impurificante y su cantidad tiene un rol importante en la estructura cristalina, morfología y capacidad de generar radicales OH• y por lo tanto en la oxidación de los compuestos orgánicos, además de determinar su mecanismo de degradación (Anantha *et al.* 2014).

PbO₂: Los ánodos de este material tienen buena conductividad (40-50 μΩ cm), sin embargo la posibilidad de la liberación de iones tóxicos, especialmente en condiciones básicas, hace limitado su uso. No se debe de usar nunca como cátodo ya que se reduce a Pb metálico o se disuelve, además al ser un material cerámico y frágil hace que sea necesario estar sustentado en un soporte que le de consistencia (González, 1998). Generalmente hay dos tipos de PbO₂, ortorrómbico α-PbO₂ (color café) y tragonal β-PbO₂ (color negro), donde esta última es una estructura empaquetada desordenada, presentando una mayor conductividad y mayor sobrepotencial de producción de oxígeno. β-PbO₂ es no-activo, con alta conductividad, químicamente inerte, más barato que los metales nobles y con un alto valor de sobrepotencial de producción de oxígeno y alta actividad catalítica en la producción de oxidantes. Las técnicas más comúnmente usadas para la fabricación de electrodos de PbO₂ son por descomposición térmica, electrodeposición y anodización. Además de haberse probado electrodos de PbO₂ en el

tratamiento de agua, también se ha experimentado con este óxido y elementos impurificantes (Anantha *et al.* 2014). Con la adición de un impurificante o dopante adecuado, el PbO_2 muestra propiedades electroquímicas excepcionales.

IrO_2 y RuO_2 : Catalogados como electrodos activos, conocidos por su actividad electroquímica en las reacciones de producción de oxígeno y cloro. IrO_2 es uno de los ánodos más baratos (Anantha *et al.* 2014). Un ánodo típico con bajo poder de oxidación son los electrodos basados en IrO_2 . Se ha demostrado que la interacción entre IrO_2 y el radical $\text{OH}\cdot$ es tan fuerte que se logra formar el compuesto IrO_3 .

BDD: Ánodo de alto poder que presenta buenas características para la electrooxidación de compuestos orgánicos, como el tener una superficie inerte con bajas propiedades de adsorción, estabilidad a la corrosión incluso en medios fuertemente ácidos. Los radicales hidroxilos electrogenerados en ánodos de BDD son muy reactivos, debido a la débil interacción BDD- $\cdot\text{OH}$; este material se caracterizan por su alta reactividad en la oxidación de compuestos orgánicos resultando en la mineralización de estos con una alta eficiencia de corriente y con un bajo consumo de energía eléctrica. La energía específica consumida durante el tratamiento con este tipo de electrodos es aproximadamente 22 kWh/g COD (Comninellis *et al.* 2008). Varios autores consideran al BDD como el material más eficiente para la electrooxidación de compuestos orgánicos (Kapalka *et al.* 2007; Velegraki *et al.* 2010; Scialdone *et al.* 2009; Waterson *et al.* 2006).

Carbón y grafito: Los electrodos de este material son baratos y con una alta área superficial por lo que son comúnmente usados como electrodos tridimensionales. Sin embargo su actividad de electrooxidación va acompañada de corrosión en la superficie del electrodo, especialmente a altas densidades de corriente. Este material es mayormente utilizado como cátodo ya que se produce H_2O_2 debido a la reducción de O_2 en la superficie del cátodo (ver tabla 11). De hecho, el carbón y el grafito presenta buena reducción del O_2 , alto sobre potencial para la producción de H_2 y baja actividad catalítica en la descomposición de H_2O_2 (Do y Chen 1994; Wu *et al.* 2012, Daghri *et al.* 2013).

Selección de electrodos para la investigación

Se eligieron tres electrodos DSA con la finalidad de estudiar la influencia del material en la degradación ya que el material del electrodo influye en la selectividad y en la eficiencia del proceso de oxidación. Se eligieron dos ánodos no-activos (Ti/PbO_2 , Ti/SnO_2) y uno activo (Ti/IrO_2). Los electrodos seleccionados son los siguientes:

Ti/PbO_2 : Ha sido probado con buenos resultados en la oxidación de benzoquinona, fenoles, fenoles clorados, lixiviados, colorantes (Carbalho *et al.* 2011), etc. Al estar soportado en Ti se elimina el problema de corrosión por la formación de iones Pb^{2+} .

Ti/SnO_2 : El óxido de estaño es uno de los óxidos de metales nobles con mejor desempeño en la degradación de compuestos orgánicos en comparación con electrodos de IrO_2 o RuO_2 ; esto se debe su naturaleza altamente cristalina (Tran *et al.* 2009). Tran *et al.* (2009) y Waterston *et al.* (2006) estudiaron la degradación de hidrocarburos aromáticos polinucleares y paracetamol respectivamente, obteniendo mejores resultados con electrodos de Ti/SnO_2 en comparación con Ti/IrO_2 .

Ti/IrO₂: Los electrodos basados en IrO₂ son ejemplos típicos de electrodos activos ya que el potencial estándar redox de IrO₃/IrO₂ (1.35 V vs SHE) es cercano al potencial estándar de producción de oxígeno (1.23 V vs SHE). Los electrodos recubiertos por IrO₂ (mejor dicho por el par redox IrO₃/IrO₂) oxidan a los compuestos orgánicos y a la vez se produce la reacción secundaria de producción de oxígeno. Este material se probado en la oxidación de compuestos orgánicos como ácido fórmico (Fierro *et al.* 2010) y fenol.

Configuración del reactor electroquímico

Uno de los objetivos más importantes en el diseño del reactor electroquímico es el de obtener una alta transferencia de masa en la superficie de los electrodos. Para incrementar esta transferencia de masa se usan métodos como recircular la solución, burbujearla con gas, usar deflectores o incorporar promotores de turbulencia. En cuanto a la geometría de electrodos existen dos tipos, bi-dimensionales (placas, cilindros concéntricos, varillas, etc) o tri-dimensionales (mallas, fieltros, esponjas, fibras, etc); los últimos garantizan un alto valor de la relación superficie del electrodo/volumen del reactor. Ambos se pueden clasificar en estáticos o móviles.

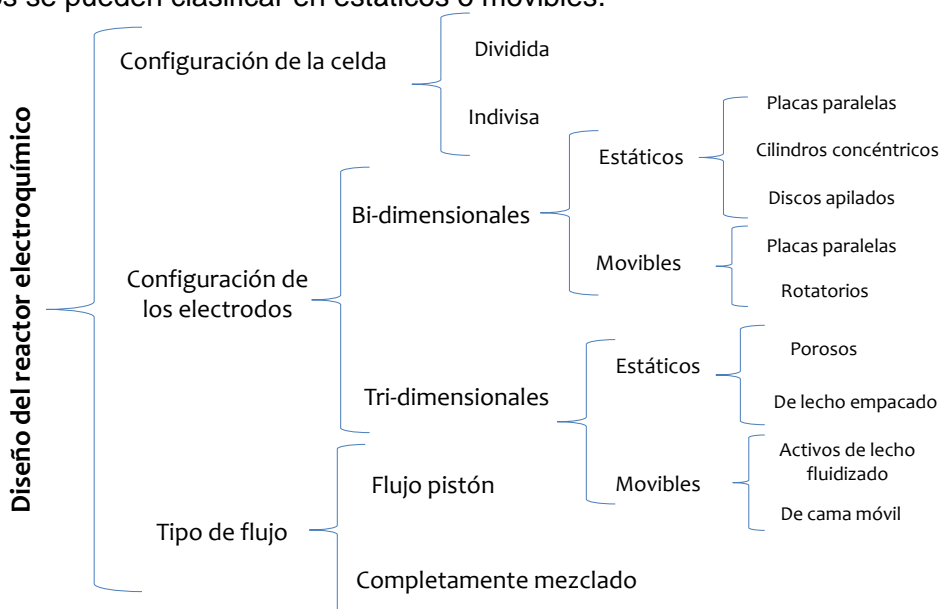


Figura 5. Diseño de un reactor electroquímico

Entre los electrodos bi-dimensionales se usan principalmente los de placas paralelas estáticas y cilíndricos. Además, el reactor electroquímico puede estar dividido en dos compartimentos, catódico y anódico; separados por una membrana de intercambio iónico o un diafragma poroso. Finalmente en cuanto al tipo de flujo puede ser flujo pistón o perfectamente mezclado. La figura 6 muestra la clasificación de los reactores electroquímicos en términos de su configuración, geometría del electrodo y tipo de flujo.

Reactor electroquímico dividido por membrana de intercambio iónico

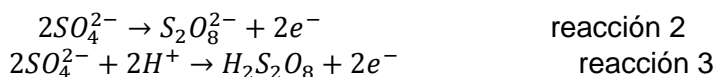
Una de las limitantes en los procesos electroquímicos es el alto consumo de energía eléctrica y por lo tanto un alto costo de operación. El tratamiento electroquímico tradicional se basa en la oxidación anódica, en el cual se produce hidrógeno gas en el cátodo el cual no participa en el proceso de oxidación de los compuestos orgánicos. Un reactor

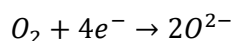
electroquímico convencional se puede dividir al por medio de membrana de intercambio iónico en dos compartimentos (catódico y anódico) lo cual implica, en general, un reactor más complejo y costoso. Sin embargo ofrece algunos aspectos positivos: 1) dado que la membrana permite tener un ambiente ácido en el compartimento anódico, se incrementa la transferencia de electrones y la velocidad de la reacción química; 2) la membrana evita la formación de especies redox que después de la oxidación en el ánodo pueden reducirse en el cátodo; evitando la 'corriente parásito' (Jara *et al.* 2007; Chanworrawoot *et al.* 2013). Se prefiere el uso de un reactor convencional debido a que su diseño no es complicado, en general es barato, su mantenimiento es sencillo y se evitan los problemas relacionados con el ensuciamiento de una membrana. Sin embargo, en algunos casos el uso de una membrana es esencial para la obtención de ciertos productos o para obtener altas eficiencias de corriente. En el caso de la degradación de compuestos orgánicos, el uso de un reactor sin dividir puede provocar la oxidación parcial de las moléculas ya que se pueden reducir en el cátodo. Cuando la oxidación es mediada por especies activas de cloro, como hipoclorito, es posible que estos se reduzcan a cloruros. En ambos casos se obtiene una menor eficiencia en la oxidación (Souza *et al.* 2013). Las membranas de intercambio iónico separan iones de un electrolito de acuerdo a su polaridad y número de carga (Pérez *et al.* 1997). Estas membranas se dividen en catiónicas o aniónicas en función de los iones que se pueden transferir. Los requerimientos primarios de una membrana de intercambio iónico son: baja resistencia eléctrica, insolubilidad en soluciones acuosas, semirrígidas, resistencia a cambios de pH de 2-9, alta duración (10-15 años), resistencia a expandirse debido a la absorción de agua, resistencia al ensuciamiento, impermeables al agua, buena estabilidad térmica y mecánica, alta conductividad iónica ($>100 \times 10^{-3}$ S/cm), delgada (50-80 μm), de bajo costo, etc. Estas membranas se fabrican mezclando una resina de intercambio iónico con un polímero (Merle *et al.* 2011).

Membrana catiónica: Una resina de intercambio catiónico es incrustada en un polímero. La resina cargada negativamente repele a los iones negativos y permite a los positivos pasar a través de la membrana.

Membrana aniónica: Esta membrana permite el paso de aniones mientras bloquea a los cationes y al agua. Los sitios activos de una membrana aniónica son comúnmente amonio cuaternario (Murray, 1995).

Si la solución electrolítica contiene Na_2SO_4 y oxígeno disuelto, puede haber una transferencia de iones peroxidisulfato y de iones súper óxido del compartimento catódico al anódico. El peroxidisulfato se genera al oxidarse el ion sulfato (reacción 2) (Velegraki *et al.* 2010, Nava *et al.* 2008) que está presente en la solución debido a la disociación del Na_2SO_4 y el ion súper óxido se genera por la reducción en el cátodo del oxígeno agregado (reacción 4) (Yu *et al.* 2004). Además, el sulfato puede reaccionar y formar ácido peroxidisulfúrico, reacción 3 (Tran *et al.* 2012). Todas estas especies generadas son poderosos oxidantes que incentivan la degradación de los compuestos orgánicos. Adicionalmente, el oxígeno agregado se puede reducir en el cátodo a iones súper óxido, transferidos a través de la membrana aniónica hacia el ánodo, donde estas especies activas de oxígeno reaccionan con los compuestos orgánicos (Ye *et al.* 2004).





reacción 4

Aunque comúnmente se obtienen buenos valores de remoción con este tipo de configuración de reactor, no se encuentra reportado un análisis claro de los fenómenos que ocurren en el proceso.

Aplicación del proceso de electrooxidación para remoción de compuestos orgánicos

Algunos ejemplos en los cuales se utilizó el proceso de electrooxidación de compuestos orgánicos en agua se citan en la tabla 11. Principalmente se usan electrodos DSA de mezcla de óxidos conductores, con no-conductores soportados en Ti; algunos se obtienen de manera comercial y otros se sintetizan químicamente. Los cátodos usados son de diferentes materiales, como fieltro de carbón, níquel o acero inoxidable; los más comunes son de Ti. La forma geométrica de los electrodos varía desde placas planas, hasta en malla o circulares. Se reporta también el uso de varios tipos de sales para incrementar la transferencia de energía en la solución. Principalmente NaCl y Na₂SO₄, con ambos se reportan buenos resultados, sin embargo el NaCl al disociarse en la solución y reaccionar con los fármacos, puede llegar a producir compuestos secundarios clorados o organoclorados, que incentivan la oxidación indirecta de los contaminantes pero también son compuestos tóxicos (Chanworrawoot *et al.* 2012). El Na₂SO₄ al disociarse se genera el ion sulfato que al oxidarse produce iones peroxidisulfato y puede producir ácido peroxidisulfúrico; todos estos compuestos participan en reacciones de oxidación indirecta. Además el Na₂SO₄ es neutro y no-corrosivo (Shestakova *et al.* 2014). En la mayoría de los reportes se prepara una solución sintética con los compuestos a estudiar, pocos evalúan la remoción de los contaminantes en agua residual. En todos los casos se trata de evaluaciones independientes del efecto de cierto compuesto, sin abordar las interacciones en mezcla de sustancias. En cuanto a la configuración del reactor electroquímico, se usa principalmente reactores tipo batch con o sin recirculación; y en algunos casos reactores divididos por una membrana de intercambio iónico (Chanworrawoot *et al.* 2013, Raghu *et al.* 2009; Waterstone *et al.* 2006; Jara *et al.* 2007; Fockedey *et al.* 2002) en los cuales se puede observar la discrepancia en cuanto al uso de la adición de oxígeno, además del tipo de membrana de intercambio iónico. En casi todos los estudios hechos se presentan buenas remociones, por arriba del 90 % de los compuestos orgánicos por este método en tiempos bajos, por ejemplo de 5 – 30 minutos.

Tabla 6. Reportes de electrooxidación de compuestos orgánicos.

Ánodo	Cátodo	Referencia	Contaminante	Matriz	Corriente	Remoción	Tiempo	Reactor
Ti/RuO ₂ -Pt, Ti/IrO ₂ -Pt	Ti	Li et al. 2009	Fenol	Solución sintética @8mg/L	10 mA/cm ²	100%	30 min	Continuo
BDD, Ti/SnO ₂ , Ti/IrO ₂	Níquel	Waterston et al. 2006	Paracetamol	Solución sintética	100-800 mA	100%	400 min	Celda dividida por membrana catiónica
BDD sobre silicón	BDD sobre silicón	Velegraki et al. 2010	Ácido benzoico	Solución sintética @150mg/L	11-24 A	35%	120 min	Celda individual con recirculación
BDD, IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	Níquel	Scialdone et al. 2009	Ácido oxálico	Solución sintética	39 mA/cm ²	99%		Celda individual con recirculación
Ti/RuO ₂ /IrO ₂	Filtro de carbón	Raghu et al. 2009	Agua residual de industria del teñido	Agua residual	2 A/dm ²	99%	7 h	Celda dividida por membrana aniónica
Ti/IrO ₂ , Ti/SnO ₂	Ti	Tran et al. 2009	hidrocarburos polinucleares aromáticos	Solución sintética	15 mA/cm ²	84%	90 min	Ánodos tipo malla circulares o cilíndricos
Ti/TiO ₂ recubierto de RuO ₂ , PbO ₂ o SnO ₂	Acero inoxidable	Mohan et al. 2007	Marrón ácido 14	Solución sintética	3 A/dm ²	70%	150 min	Batch
BDD sobre silicón	BDD sobre silicón	Deligiorgis et al. 2008	Agua residual de industria de aceituna	Agua residual @10000 mg/L DQO	30 A	73% DQO	14 h	Celda individual con recirculación
Ti/Pt, Ti-IrO ₂ -TaO ₅	Acero inoxidable	Jara et al. 2007	Ofloxacino y lincomicina	solución sintética @50 mg/L	4.0 A	90%	5 h con Ti/Pt y 25 h con Ti-IrO ₂ -TaO ₅ (ofloxacino)	Celda dividida por membrana aniónica
Ti/PbO ₂	Ti	Carvalho et al. 2011	Verde de metilo	Solución sintética @300 mg/L	40 mA/cm ²	90%	30 min	Celda convencional

Ánodo	Cátodo	Referencia	Contaminante	Matriz	Corriente	Remoción	Tiempo	Reactor
Ti/RuO ₂ tipo malla	Acero inoxidable	Chanworrawoot et al. 2012	Agua residual de industria de celulosa y papel	Agua residual @130000 mg/L DQO	2.5 mA/cm ²	98 % DQO batch y 86% DQO continuo	3 h batch, 8 h continuo	Celda dividida por membrana aniónica. Batch y continuo
Ti/RuO ₂ tipo malla	Ti	Yunus et al. 2009	Rodamina 6G	Solución sintética @ 200mg/L	1.9 A	99.50%	5 min	Batch
Ti/Pt, Ti-Ru-Sn-SbO ₂ , Carbón	Pt	Panizza et al. 2000	Agua residual con naftaleno y antraquinona sulfónico ácido (~ 200 mg/L)	Agua residual	50 mA/cm ²	100%	-	Batch
Ti/IrO ₂ -RuO ₂	Zr	Turro et al. 2011	Lixiviados de vertedero	Agua residual @2960 mg/L DQO	32 A/cm ²	90 % DQO	240 min	Batch
Ti/SnO ₂ -Sb/PbO ₂	Espuma de Ni	Song et al. 2011	Colorante rojo reactivo 195	Solución sintética 400 mg/L	40 mA/cm ²	100 % color	40 min	Reactor dividido por membrana catiónica
Ti/IrO ₂ , Ti/PbO ₂	Ti	Miyata et al. 2011	Tetraciclina y oxitetraciclina (antibióticos)	Solución sintética 100 mg/L	1.5 A	99%	2 h	Batch
Ti/RuO ₂ -IrO ₂	Filtro de carbón	Wu et al. 2012	Tetraciclina (antibiótico)	Solución sintética 300 mg/L	1.0 A	95%	20 min	Batch
Ti/RUO ₂	Acero inoxidable	Asaithambi et al. 2011	Agua residual sintética de la industria azucarera	Sacarosa @ 1.0M	5 A/dm ²	80.1 % DQO	-	Batch
BDD	-	Zhao et al. 2009	Diclofenaco	Solución sintética @30 mg/L	1.2 mA/cm ²	72 % mineralización	4 h	Batch
Ti/SnO ₂ -Sb/Ce-PbO ₂	Ti	Lin et al. 2013	Sulfametoxazol	Solución sintética @100mg/L	10 mA/cm ²	99%	33 min	Batch

Generación de energía

ENERGÍAS ALTERNATIVAS

Las energías alternativas son aquellas fuentes de energía utilizadas de forma alterna a las energías tradicionales, cuya fuente generalmente se obtiene mediante recursos renovables de la naturaleza, o por procesos o materiales susceptibles de ser transformados en energía aprovechable por la humanidad. Una de las ventajas más importantes de las energías alternativas es que los recursos utilizados para su producción se regeneran en el propio ambiente, por lo que se encuentran disponibles en gran cantidad y de forma continua en la naturaleza (Alatorre, 2009).

Algunas de las energías alternativas son:

- Energía solar
- Energía hidroeléctrica
- Combustible de biomasa
- Energía eólica
- Energía geotérmica
- Energía nuclear
- Energía mareomotriz
- Celdas de combustible microbiana

Las energías alternativas reducen las emanaciones de gases de efecto invernadero debido a que en los procesos de producción no se realiza quema de combustibles fósiles, por lo tanto no contribuyen a la problemática del cambio climático.

La mayoría de las energías alternativas son utilizadas para la generación de electricidad, utilizando otro tipo de recursos mitigando problemas ambientales.

En el caso de la energía solar, es un recurso que no está disponible las 24 horas del día, y en el caso de la energía eólica el viento no siempre sopla con la misma intensidad, por lo que hay una necesidad de desarrollar la capacidad de almacenamiento para que la energía generada pueda ser conservada.

El almacenamiento puede servir como respaldo de energía en caso de que el recurso que produce la energía sufra un decaimiento, el almacenamiento también es esencial para garantizar la fiabilidad del suministro de energía (Chu, 2011).

El carbón, el petróleo, y gas natural son los recursos más utilizados para satisfacer necesidades de consumo de energía, pero el suministro de estos recursos es limitado, por lo que eventualmente podrían agotarse. Dado el caso de que la quema de combustibles contribuye al calentamiento global, la temperatura media de la tierra va en aumento desde el siglo pasado, por lo que si esta tendencia continúa los niveles del mar podrían elevarse, por lo que se pueden predecir inundaciones, las olas de calor, sequías, y otras condiciones climáticas podrían ocurrir con mayor frecuencia.

Las energías renovables son abundantes, y las tecnologías alternativas están mejorando al paso del tiempo. Hay muchas maneras de utilizar energía renovable, la mayoría de las

personas ya utilizan energía renovable en la vida cotidiana como en el caso de la bioenergía.

La bioenergía es la energía derivada de la biomasa (materia orgánica), tales como plantas, como es en el caso de la quema de madera. Muchas industrias, como las que participan en la construcción o en el procesamiento de productos agrícolas, pueden crear grandes cantidades de biomasa que no son utilizadas y que son desechados como un residuo que puede servir como fuente de bioenergía.

Una tecnología alternativa son las celdas de combustible microbianas, esta tecnología utiliza la biomasa para la producción de bioenergía (electricidad) a partir de un sustrato de materia orgánica, en este caso el sustrato es el agua residual.

DEFINICIÓN DE CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS (CCM's)

De acuerdo con *Shen et al. (2014)* las celdas de combustible microbianas (CCM's) son dispositivos electroquímicos que utilizan microorganismos electroactivos para oxidar la materia orgánica, convirtiendo energía bioquímica a energía eléctrica. Estos dispositivos son considerados como una tecnología verde, las CCM's muestran un gran potencial en muchas aplicaciones, incluyendo el tratamiento de aguas residuales, desalinización de agua, fuentes de energía remotas, producción de hidrógeno y la eliminación de metales pesados.

CARACTERÍSTICAS DE LAS CCM's

En la Figura 1.1 se muestra un diagrama de una CCM. La mayoría de las CCM's están compuestas por dos cámaras al interior de la celda, una anódica y otra catódica, las cuales están divididas entre sí por una membrana de intercambio protónico. Dentro de las CCM's la cámara anódica es mantenida en condiciones anaerobias y la cámara catódica debe estar en contacto con el aire. En las cámaras de las celdas existen microorganismos llamados exoelectrógenos los cuales oxidan la materia orgánica produciendo energía celular.

En la oxidación de materia orgánica se llevan a cabo reacciones metabólicas por parte de las enzimas presentes en las rutas metabólicas de los microorganismos con diferentes sustratos del agua residual sobre las cuales viajan los electrones para lograr salir de la célula. Posteriormente los electrones son transferidos de distintas formas hacia el electrodo del ánodo y fluyen hacia el electrodo del cátodo en forma de circuito, esto es debido al resultado del potencial electroquímico generado en el proceso de la degradación de materia y el aceptor de electrones.

Es necesaria una conexión eléctrica externa en la CCM, para ello se utiliza una resistencia externa ya que el flujo de electrones de la cámara anódica a la cámara catódica se lleva a cabo a través de ésta conexión eléctrica.

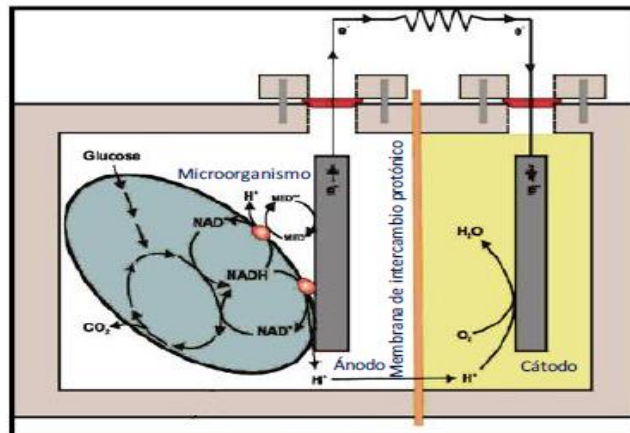
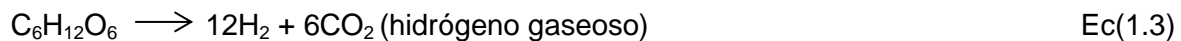
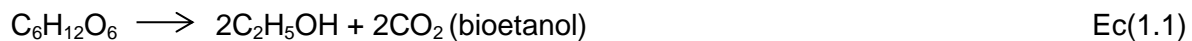


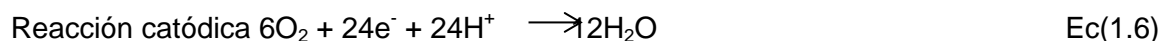
Figura 1.1. Celda de Combustible Microbiana (Wang, 2009).

Las reacciones estequiométricas principales del metabolismo fermentativo microbiológico para la glucosa en condiciones anaerobias se muestran en las ecuaciones 1.1, 1.2, 1.3 y 1.4.

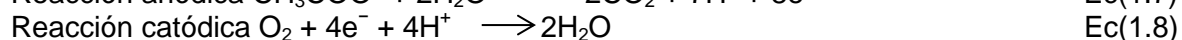


En la ecuación 1.5 se muestra la oxidación de la glucosa a dióxido de carbono la cual se lleva a cabo en la parte anódica de la cámara de la celda, produciendo protones y electrones con la actividad catalítica de los microorganismos.

En la ecuación 1.6 se muestra la reacción para la producción de agua en la parte catódica de la celda. En este caso las reacciones que ocurren en la CCM utilizan como sustrato la glucosa en condiciones anaerobias.



Las reacciones que ocurren en una CCM que utiliza acetato como sustrato se muestra en las ecuaciones 1.7 y 1.8.



El electrodo anódico juega el papel de un aceptor de electrones extracelular. El ánodo está relacionado con el crecimiento de una biopelícula formada por microorganismos generadores de electrones el cual juega un papel crucial en el rendimiento de CCM's para

la generación de electricidad. Recientemente, se han tomado algunas medidas para mejorar el rendimiento del ánodo, que principalmente está incluido en el diseño de la arquitectura y la modificación de la superficie. Materiales de carbón macroporosos se desarrollaron para ánodos en CCM's, tales como papeles de carbono, tela de carbono, varilla de grafito, cepillo de fibra de grafito, reticulado vitrificado de carbono, fieltro de grafito, esteras de fibra de carbón, los materiales de carbono y en capas de carbón corrugado (*Shen et al., 2014*).

De acuerdo con *Zhang (2014)* las CCM's dependen de las reacciones metabólicas de las bacterias que se encuentran en el ánodo para realizar la transferencia de electrones extracelulares. El potencial genético de las comunidades bacterianas del ánodo es uno de los factores clave para mejorar el rendimiento de las CCM's hacia aplicaciones tales como tratamiento de aguas residuales. En la actualidad existe un gran interés en la identificación de las comunidades microbianas formadas en el ánodo influenciado por factores de un sustrato, la temperatura, resistencia externa y la fuente de inóculo.

Aparte de la generación de electricidad, las CCM's pueden ser utilizadas para la eliminación de contaminantes del agua en los sedimentos, incluyendo metano, porque los ánodos, como nuevos aceptores de electrones, pueden estimular la oxidación de los compuestos reducidos. Otra ventaja de una CCM es que pueden ser utilizados sin una membrana de intercambio de protones (*Ahn et al., 2014*).

El conocimiento de que las bacterias pueden generar corriente eléctrica se informó por primera vez por Potter quien experimentó con la bacteria *E. coli*. Sin embargo, la baja densidad de potencia sigue siendo uno de los principales factores limitantes que restringen la aplicación práctica de las CCM's (*Yang et al., 2014*).

Para superar este problema, muchos investigadores dedican investigación para la optimización de la construcción de CCM's además de las condiciones de la operación, así como la modificación de los electrodos con nanoestructuras y el sustrato aplicado el cual sirve como fuente de carbono para los microorganismos, ambos son considerados factores importantes que afectan al rendimiento de CCM's en la producción de electricidad. En particular, las CCM's convierten directamente la energía química contenida en un sustrato bioconvertible orgánico en energía eléctrica, a través de la mediación de las bacterias exoelectrógenas que actúan como catalizador del medio de reacción de oxidación-sustrato (*Hatzell et al., 2014*).

La aplicación de las CCM's más común es para el tratamiento de aguas residuales, parece proporcionar una alternativa potencialmente atractiva para los procesos tradicionales de tratamiento que puede incluir la recuperación de energía a partir de desechos (por ejemplo, la digestión anaeróbica de metano) ya que estos dispositivos son adecuados para operar con sustratos de baja concentración de materia orgánica.

PRINCIPIO DEL FUNCIONAMIENTO DE LAS CCM's

De acuerdo con *Capodaglio et al. (2013)* el principio del funcionamiento de las CCM's se basa en la división de las semireacciones de oxidación y reducción que componen una típica reacción redox, lo que ocurre en dos compartimentos diferentes. Los electrones fluyen a través de un circuito eléctrico externo hacia el compartimento catódico, donde reducen el aceptor terminal de electrones.

Para cada electrón liberado en el ánodo, un ión H^+ debe alcanzar el cátodo, con el fin de cerrar internamente el circuito y restablecer la neutralidad eléctrica y por lo tanto los electrones y protones reaccionan con el oxígeno (aceptor final de electrones) en el cátodo, generando agua H_2O .

Cusick et al. (2014) explicaron que en el proceso del funcionamiento de las CCM's el consumo de protones aumenta el pH en la superficie del cátodo e induce la precipitación de biomasa. La eliminación de materia orgánica y los nutrientes de las aguas residuales se realiza de forma simultánea, siendo una tecnología renovable.

Desde el punto de vista del ingeniero de tratamiento de aguas residuales, es posible evaluar la tasa de conversión de sustrato de una CCM's, en términos de demanda química de oxígeno (DQO), a través de la determinación de la eficiencia de remoción de DQO o, mejor, de su tasa de eliminación (teniendo en cuenta el tiempo de retención celular).

De acuerdo con *Hatzell et al. (2014)* la cámara y el área catódica de las CCM's son el diseño más prometedor para las aplicaciones prácticas debido a que utilizan el transporte de oxígeno pasivo transfiriéndolo al cátodo como un aceptador de electrones y el diseño de una cámara evita la necesidad de una membrana.

Los diseños de una CCM que son compactas (anchura estrecha de la cámara) y que tiene múltiples ánodos son esenciales para lograr la generación de energía eficiente y tiempos de retención hidráulicos más cortos.

El tipo y la separación de los electrodos son factores críticos para lograr CCM's compactas y escalables. La disminución de la distancia entre los electrodos puede mejorar la producción de energía. Se ha demostrado que la disminución del rendimiento de una CCM, a pesar de una reducción en la resistencia óhmica es debido al oxígeno de cruce desde el ánodo hacia el cátodo. Sin embargo, es posible evitar descensos en la producción de energía con electrodos estrechamente espaciados mediante el uso de un ánodo de cepillo de fibra de grafito en lugar de un ánodo de forma plana (*Hatzell et al., 2014*).

La producción de energía de una CCM puede ser limitada por el sobrepotencial del oxígeno en una reacción de reducción en el cátodo. El Pt y el Pb son utilizados como catalizadores para reducir este sobrepotencial, pero es muy costoso.

Se han probado varios tipos de catalizadores para su uso en CCM, incluyendo el metal no noble, óxidos metálicos y carbono. De éstos, los materiales de carbono son especialmente prometedores como catalizadores, ya que son ambientalmente sostenibles (*Ahn et al., 2014*).

Aunque la producción de energía sobre la base del área de superficie del electrodo en una CCM se ha incrementado sustancialmente en los últimos años, se necesitan mejores densidades de potencia volumétricas. Por lo tanto, es importante crear diseños de reactores que puedan permitir configuraciones más compactas, con el fin de hacer que las CCM's sean menos costosas y eficientes para el tratamiento de aguas residuales. Un parámetro importante para la evaluación de los rendimiento de la CCM es su eficiencia de Coulomb, definida como la relación de la carga eléctrica transferida real y su máximo valor que se puede obtener, la remoción del sustrato debe producir una corriente (*Capodaglio*

et al., 2013). La eficiencia coulombica es un parámetro que permite obtener la fracción de energía eléctrica que se puede generar en la CCM a partir de un sustrato determinado. Su medición es importante porque posibilita comparar el desempeño de diferentes CCM's (*Revelo et al., 2013*). Mediante este parámetro se puede realizar una comparación de la energía producida como lo es la eficiencia coulombica, la energía teórica y la energía experimental como resultados de las CCM's.

1.7.3. MATERIALES CATÓDICOS EN CCM's

La aplicación industrial de las membranas se inició después de la invención de las membranas artificiales en 1950, las membranas de intercambio iónico son ahora una de las tecnologías básicas para la desalinización del agua.

Las membranas de intercambio iónico tienen muchos campos de aplicación como la desmineralización y la reutilización de las aguas residuales o residuos industriales. Además, se aplican las membranas a la tecnología de ósmosis tales como inversión de electrodiálisis, electrodiálisis de membrana bipolar, electrodesionización, la electrolisis, diálisis por difusión, celdas de combustible microbianas, entre otros. (*Tanaka et al., 2012*)

Las membranas de intercambio de protones son utilizadas comúnmente en las celdas de combustible microbianas, estas separan el líquido en las cámaras del ánodo y del cátodo mientras que permite el flujo de protones entre ambas cámaras. (*Kim et al., 2012*).

Las membranas de intercambio catiónico son empleadas en las CCM's como material catódico para la generación de electricidad. Una de las membranas más utilizadas para el estudio con CCM's es la membrana de Nafion la cual está constituida por ionómeros perfluorados. La membrana de Nafion ha sido utilizada debido a su alta conductividad protónica en su estado hidratado. Una de las desventajas de este material es el costo elevado, estas membranas hacen que su uso sea prohibido en aplicaciones a mayor escala, otra de las desventajas es la pérdida de sustrato en la cámara anódica debido a la activación del proceso de respiración aerobia a través de la membrana, el transporte y la acumulación de cationes en la cámara catiónica y el ensuciamiento de la membrana debido a microorganismos encapsulados. Las especies catiónicas presentes en el anolito, tales como Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , y Mg^{2+} son rápidamente transportadas a través de las membranas de intercambio catiónico hacia el comportamiento catódico, ocupando las cargas negativas de los grupos sulfonados de la membrana. El balance de cargas través de la membrana del ánodo y al cátodo se realiza preferencialmente a través de los cationes metálicos, lo que lleva asociado una acumulación de protones en el compartimiento anódico, disminuyendo el pH en el compartimiento catódico, al acumularse en él los cationes. Este fenómeno conlleva consecuencias; una de las más importantes es que el gradiente de pH conduce a una considerable disminución del potencial termodinámico de la celda debido a la disminución del potencial catódico y en el caso de los biocatalizadores, una desviación elevada de pH conduce a la disminución de la actividad biocatalítica de microorganismos y puede causar la desactivación total. La disminución de pH en las CCM's es un problema importante por lo que se han propuesto varias estrategias para evitarlo. Una de las estrategias requiere de la adición controlada de bases en el ánodo y de ácidos en el cátodo para el control de pH.

En la actualidad se han realizado estudios en los que adicionan nanopartículas, especialmente nanofibras a las membranas protónicas. De acuerdo con *Rahimnejad et al. (2014)* sintetizaron membranas de Nafion con nanocompuestos que generaban más

energía, debido a la mayor conductividad y más baja rugosidad de la membrana. *Ghasemi et al. (2012)*, fabricaron membranas con nanofibras de carbono y carbono activado sobre Nafion de forma que disminuían el tamaño de poro y bajaban la rugosidad, consiguiendo un bloqueo en la transferencia de oxígeno del cátodo al ánodo y una disminución de la migración de microorganismos y otros elementos del ánodo al cátodo. También disminuía el ensuciamiento de la membrana, aumentando la conductividad.

Una alternativa eficiente al transporte de intercambio de protones dentro de las membranas ionoméricas son las membranas de intercambio iónico. A este tipo de membranas se le adicionan aniones fosfato o carbonato para actuar como portadores de protones en la cámara anódica de la celda, gracias a ello se mejora la densidad electrónica respecto a las membranas de intercambio iónico, contribuyendo a un mejor equilibrio en el pH de la celda de combustible ya que actúan como amortiguadores. Estas membranas están constituidas por dos membranas monopolares, una catiónica y una aniónica.

Las membranas bipolares transportan simultáneamente protones e iones hidróxido (producido por disociación del agua en la interfase de ambas membranas). Esta migración de electrolitos en la interfase presenta un importante flujo de iones para mantener el equilibrio de pH entre las dos cámaras.

La disociación del agua da lugar a una elevada resistencia interna que convierte a este tipo de membranas en un medio apto únicamente para determinadas condiciones como son bajas densidades de corriente o aguas altamente salinas donde se convierten en la alternativa más beneficiosa ya que favorece el transporte de iones (*Bernal et al., 2012*).

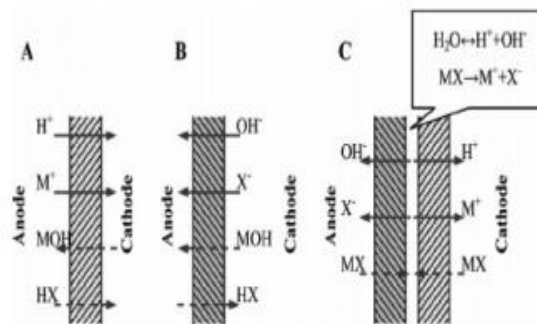


Figura 1.2. Transferencia de iones en membranas ionoméricas.

- a) Membrana de intercambio catiónico, b) Membrana de intercambio aniónico, c) Membranas bipolares.

Los materiales poliméricos como membranas de intercambio aniónico desempeñan un papel esencial en el campo de la energía y medio ambiente. En la actualidad se realizan investigaciones con CCM's que utilizan membranas de intercambio aniónico. Para alcanzar una alta eficiencia de la CCM, la membrana debe satisfacer los siguientes criterios: alta conductividad iónica, buena resistencia mecánica, estabilidad química y electroquímica en condiciones de funcionamiento, humedad adecuada, tener permeabilidad oxidante para maximizar la eficiencia coulombica, y costo-efectividad.

Se ha demostrado que el grosor de la membrana tiene un gran impacto en el rendimiento de las CCM's, esta influencia es bastante compleja, como las membranas son más gruesas se ha estudiado que se reducen los reactivos de cruce, es decir, menor penetrabilidad de iones en la membrana, también una mayor resistencia iónica. (Šljukić *et al.*, 2012).

Como se explicó anteriormente la membrana más utilizada en las CCM's es la de Nafion, que es una membrana polimérica de entre 75 y 150 micras, fabricado por Dupont, que es un derivado del Teflón cuya estructura se muestra en la Figura 1.3.

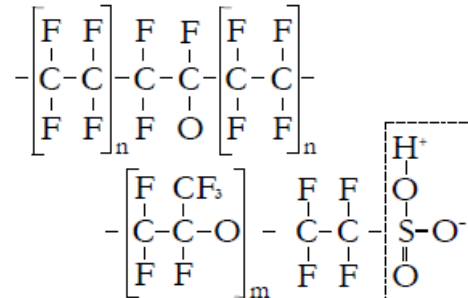


Figura 1.3. Estructura química de la membrana Nafion.

Las membranas de Nafion cuentan con una buena estabilidad química y térmica, y soportan la acción de agentes oxidantes o reductores, también este material es capaz de resistir temperaturas hasta de 80 °C.

Las membranas de intercambio protónico deben mantenerse humedecida en todo momento, ya que el agua es absorbida por la membrana para que los iones negativos queden retenidos dentro de él, mientras que solo los iones positivos contenidos en la membrana son móviles y libres para llevar carga positiva desde el ánodo hasta el cátodo de la CCM.

Las membranas poliméricas son es un polímero orgánico compuesto por ácido poli-perfluorosulfónico, y en el caso particular la membrana de Nafion consta de tres zonas diferenciadas: (Figura 1.4).

- Una cadena de fluorocarbonos (Teflon), repetida cientos de veces.
- Cadenas laterales que conectan la cadena.
- Grupos iónicos formados por grupos sulfónicos.

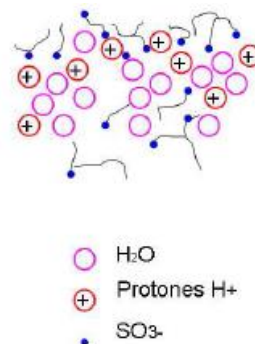


Figura 1.4. Circulación de los protones a través de la membrana de Nafion.

Por lo tanto, puede resumirse que las membranas de Nafion son un material con alta resistencia mecánica y química, de manera que permite a los protones moverse dentro de él con cierto grado de libertad (Mayandía, 2009).

CARACTERIZACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS

El desempeño y resultados de las CCM's para la caracterización se relacionan con diversos factores, los cuales son evaluados mediante los siguientes parámetros de medición:

Intensidad de corriente eléctrica: es la cantidad de electricidad o carga eléctrica que circula por un circuito en unidades de Amperes.

$$I = V/R \quad \text{Ec(1.9)}$$

Dónde:

I= Intensidad de corriente eléctrica

V= Voltaje

R= Resistencia externa (R_{ext})

Potencia eléctrica: se considera como la cantidad de energía producida en forma de potencia en unidades de Watts por las CCM's en un tiempo determinado.

$$P = I * V$$

$$\text{Ec(1.10)}$$

Dónde:

P= Potencia eléctrica (W)

I= Intensidad de corriente eléctrica (Amperes)

V= Voltaje (Volts)

Densidad de corriente: se define como una magnitud que tiene unidades de corriente eléctrica por unidad de superficie.

$$I/A_{electrodo} \quad \text{Ec(1.11)}$$

Dónde:

I= Intensidad de corriente eléctrica (Amperes)

A_{electrodo}= Área del electrodo (m^2)

Densidad de potencia (P/A_{electrodo}): se define como la potencia eléctrica producida por unidad de superficie.

$$W/A_{electrodo} \quad \text{Ec(1.12)}$$

Dónde:

W= Potencia eléctrica (W)

A_{electrodo}= Área del electrodo (m^2)

Potencia Volumétrica: se define como la energía en forma de potencia por unidad de volumen.

$$P/Volumen \quad \text{Ec(1.13)}$$

Dónde:

P= Potencia eléctrica (W)

V= Volumen de la CCM (m^3)

Con los parámetros mencionados se puede caracterizar la eficiencia de generación de electricidad, se espera obtener altos valores de voltaje, de densidad de potencia y potencia volumétrica debido a las altas concentraciones de materia orgánica, además de los materiales catódicos, la resistencia utilizada y tomando en cuenta el volumen de la

celda. Otro parámetro importante es eficiencia coulombica que se define como la relación entre el número de coulombios realmente transferidos al ánodo desde el sustrato y el número máximo posible de coulombios transferidos si todo el sustrato fuera capaz de producir corriente.

CURVAS DE POLARIZACIÓN

De acuerdo con *Capodaglio et al. (2013)* las curvas de polarización son un método para analizar el comportamiento de la generación de voltaje de una CCM. Este tipo de curvas en particular se utilizan para encontrar los puntos máximos de potencia (PCCM en mW), voltaje (VCCM en V) con respecto a la corriente eléctrica (ICCM en mA).

La forma para obtener una curva de polarización para las CCM's, es mediante la medición de voltaje utilizando diferentes resistencias externas (R_{ext}), ya sea en aumento o decremento. Es necesario operar la CCM sin resistencia alguna para medir el voltaje a circuito abierto analizando su comportamiento esperando a que la medición del voltaje permanezca constante. Posteriormente la CCM se somete a una resistencia externa midiendo el voltaje en cada una de las resistencias utilizadas. Se debe ir variando la resistencia externa hasta obtener una curva que permita conocer el punto máximo y mínimo de voltaje.

UTILIZACIÓN DE DIFERENTES MATERIALES EN EL ÁREA CATÓDICA EN CCM's

El diseño arquitectónico de las celdas de combustible microbiana es uno de los factores más importantes para la producción de energía eléctrica y degradación de materia orgánica, debido a que las membranas de intercambio permiten el paso de los protones los cuales generan electricidad. El presente trabajo consistió en evaluar el funcionamiento dentro de la caracterización de las CCM's utilizando diferentes materiales en el área catódica con distintos procesos de alimentación, sin embargo falta mucho por estudiar este factor así como falta mucho por investigar al aplicar una variedad de materiales en el estudio de las CCM's. Otro factor importante es el acondicionamiento de los electrodos en este caso el cátodo, en este estudio se realizó la técnica de electrodeposición a las telas grafito con PbO_2 , aunado a la tela grafito una membrana de intercambio catiónico, iónico, aniónico, una membrana de teflón y una placa de carbón. No se han reportado estudios en los que se hayan acondicionado las telas de grafito mediante la técnica de electrodeposición.

En las CCM's con diferente material catódico se evaluó la generación de electricidad mediante procesos de alimentación de forma continua y batch.

2. Metodología

2.1 Biodegradación de compuestos emergentes

Evaluación de la remoción del ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol mediante diferentes consorcios microbianos (amonio oxidante, nitrito oxidante y bacterias heterótrofas).

Se evaluará la remoción de una mezcla de ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol por diferentes consorcios microbianos (amonio oxidante, nitrito oxidante y bacterias heterótrofas). Para cada tipo de biomasa se utilizarán botellas ámbar con 450 mL de medio mineral estéril, este medio debe proporcionar los nutrientes necesarios para el mantenimiento de la biomasa, esto con la finalidad de asegurar que la degradación sea limitada sólo por la habilidad de los microorganismos para usar los compuestos farmacéuticos, cada fármaco será agregado a una concentración inicial de 10 µg/L. La biomasa utilizada será precondicionada a las condiciones experimentales como la alimentación, pero no debe ser preadaptada a la sustancia de prueba como los fármacos. Se utilizó una concentración de SSV de 400 mg/L. El pH del medio debe ser mantenido entre 7.0-7.5 con aire suficiente para mantener oxígeno disuelto en el medio.

Se preparan tres controles para cada tipo de biomasa: 1) medio mineral y los compuestos farmacéuticos, 2) medio mineral y biomasa para asegurar la actividad microbiana, 3) biomasa inactivada y los compuestos farmacéuticos (controles de sorción). Las botellas serán agitadas bajo incubación a 30°C para facilitar la transferencia de oxígeno en el líquido. La degradación será seguida a intervalos lo suficientemente frecuentes para permitir la identificación del principio y final de la prueba. Se evaluarán 10 tiempos para el análisis cada 48 horas los primeros doce días, posteriormente cada 96 horas para un periodo total de 28 días. Las determinaciones de los compuestos farmacéuticos se llevarán a cabo por duplicado, considerando que en cada muestreo dos botellas deben ser extraídas y sacrificadas para el análisis. Se determinará la concentración de los fármacos en la fase líquida y sólida.

Normalmente, las pruebas duran 28 días, sin embargo pueden terminar antes, tan pronto como la curva haya alcanzado una meseta al menos por tres determinaciones. Las pruebas pueden también prolongarse más de 28 días, cuando la curva muestra que la biodegradación ha comenzado pero que la meseta no se ha alcanzado (EPA 712-C-98-076). Además del seguimiento a las concentraciones de los compuestos farmacéuticos, el consumo de nitrógeno amoniacal y nitritos, así como la producción de nitritos y nitratos serán evaluadas para determinar la actividad de las bacterias amonio y nitrito oxidantes. En el caso de las bacterias heterótrofas se medirá la demanda química de oxígeno.

Cinéticas de remoción

Se aplicarán los modelos de orden cero, primer orden y pseudo primer orden para determinar el orden de reacción de los compuestos. El término orden cero indica que la velocidad de reacción es independiente de la concentración del contaminante, primer orden se refiere a que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del compuesto. Los compuestos pueden también sorberse al lodo y la transformación biológica de los compuestos farmacéuticos puede ser descrita por una cinética de pseudo-primer orden que se refiere a la proporcionalidad de la concentración del contaminante con la concentración de la biomasa. De acuerdo a los estudios, se

espera una reacción de pseudo primer orden para la remoción de los compuestos farmacéuticos (Joss *et al.*, 2006; Maurer *et al.*, 2007; Suarez *et al.*, 2010).

Determinación del equilibrio de sorción

Para evaluar la relevancia de la sorción en la remoción, se evaluará la sorción de los fármacos con cada tipo de biomasa, para ello se determina el equilibrio de sorción (cantidad de soluto sorbido por unidad de lodo en el estado de equilibrio) ya que después de cierto tiempo de contacto, se alcanza una distribución definida del sorbente entre la fase sólida y líquida. El equilibrio de sorción es alcanzado, cuando las tasas de sorción y desorción son iguales. Se realizan experimentos para determinar el tiempo necesario en establecer un equilibrio entre la fase líquida y sólida. La biomasa fue inactivada adicionando una solución de 200 mg/L de Hg_2SO_4 . Después de 24 horas, se enjuagó varias veces nuevamente con agua para eliminar el compuesto tóxico.

Las pruebas se realizarán en frascos ámbar. Se empleará CaCl_2 0.01 M como fase líquida con una concentración de mg/L de cada compuesto farmacéutico y 1000 mg/L SST de biomasa, los frascos serán mantenidos en agitación a 120 rpm con un agitador orbital a una temperatura constante de 30°C. Las concentraciones serán medidas en la fase líquida y sólida para asegurar la ausencia de biodegradación después de tiempos de exposición definidos (1, 3, 6, 12, 24 y 48 h) hasta llegar al equilibrio. El equilibrio es indicado por valores constantes de compuesto con respecto al tiempo.

Isotermas de sorción

Una vez determinado el tiempo de equilibrio, se determinarán las isotermas de sorción utilizando biomasa inactivada. Se usarán frascos ámbar, el medio contendrá CaCl_2 0.01M y seis diferentes concentraciones de los fármacos (0.5, 1, 2.5, 5, 7.5 y 10 $\mu\text{g/L}$) añadidos a una concentración fija de biomasa inactivada (1000 mg/L SST). Los frascos serán mezclados a 120 rpm con un agitador orbital. Después del tiempo de equilibrio, se tomarán muestras duplicadas para el análisis. La cantidad de la sustancia sorbida en la biomasa se calculará como la diferencia entre la cantidad de compuesto inicialmente presente en solución y la cantidad restante al final del experimento.

Se realizarán las isotermas de sorción empleando el modelo de Freundlich y un modelo lineal para determinar el coeficiente de distribución sólido-agua K_d . La isoterma lineal es válida para especies disueltas que están presentes a una concentración menor que la mitad de su solubilidad como es el caso de los compuestos farmacéuticos en estudio (Ternes y Joss, 2006).

2.2 Oxidación avanzada

•Determinación de la remoción de metformina presente en aguas residuales a través del proceso de fotocatalisis heterogénea, foto-Fenton y ferrioxalato.

- Desarrollar un método de cuantificación de metformina.
- Determinar el mejor proceso de oxidación avanzada para la remoción de metformina presente en aguas residuales.
- Determinar las condiciones óptimas de remoción de metformina presente en aguas residuales a través de los procesos de oxidación avanzada.

Sistema y procedimiento experimental

Diseño experimental

Se empleó la metodología de superficie de respuesta para realizar la experimentación, la cual consiste en un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por varias y el objetivo es optimizar dicha respuesta. Se seleccionó el diseño Box Behnken, para la optimización de los experimentos. El diseño experimental se realizó a través del software Statgraphics Centurion XV.II. En la Tabla 3.1 se muestran las variables involucradas en el diseño y los niveles en que se trabajó.

Tabla 3.1: Variables empleadas en el diseño experimental

Variable	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
pH	4.0	5.5	7.0
Concentración de catalizador (mg/L)	10.0	30.0	50.0
Concentración de H ₂ O ₂ (mg/L)	25.0	137.5	250.0
Tiempo de reacción (min)	10.0	35.0	60.0

El diseño fue planteado para medir la influencia de la cantidad de catalizador, cantidad de agente oxidante, pH y tiempo de reacción sobre la remoción de metformina presente en el agua. Se obtuvo una matriz (Tabla 3.2) a partir del software antes mencionado, en el cual se obtuvieron un total de 27 experimentos, en la que se involucran las combinaciones de las variables mencionadas en la Tabla 3.1. El catalizador a utilizar varió dependiendo del proceso de oxidación avanzada a utilizar:

- para fotocatalisis heterogénea fue dióxido de titanio (TiO₂),
- para foto-Fenton fue cloruro férrico (FeCl₃).
- para ferrioxalato la sal de oxalato férrico de sodio.

Tabla 3.2: Matriz de experimentos generados por el software Statgraphics Centurion XV.II

Experimentos	pH	Concentración de H ₂ O ₂ mg/L	Concentración de catalizador mg/L	Tiempo de reacción min
1	5.5	250.0	30.0	10.0
2	5.5	25.0	10.0	35.0

3	5.5	137.5	50.0	60.0
4	4.0	137.5	50.0	35.0
5	7.0	25.0	30.0	35.0
6	5.5	137.5	30.0	35.0
7	7.0	137.5	30.0	60.0
8	5.5	250.0	30.0	60.0
9	7.0	137.5	10.0	35.0
10	4.0	250.0	30.0	35.0
11	5.5	250.0	10.0	35.0
12	5.5	137.5	50.0	10.0
13	4.0	137.5	30.0	60.0
14	7.0	250.0	30.0	35.0
15	5.5	137.5	30.0	35.0
16	5.5	25.0	30.0	10.0
17	4.0	137.5	30.0	10.0
18	5.5	25.0	50.0	35.0
19	5.5	137.5	30.0	35.0
20	7.0	137.5	30.0	10.0
21	7.0	137.5	50.0	35.0
22	5.5	25.0	30.0	60.0
23	5.5	137.5	10.0	60.0
24	5.5	250.0	50.0	35.0
25	4.0	25.0	30.0	35.0
26	4.0	137.5	10.0	35.0
27	5.5	137.5	10.0	10.0

Desarrollo del método de cuantificación de metformina por espectrofotometría

Se desarrolló un método espectrofotométrico para la cuantificación de metformina presente en el agua, inicialmente se basó en la metodología descrita por Rahman (2012), sin embargo no se logró determinar la metformina en las concentraciones que el manejo (10-100 µg/L), se optó por modificar el procedimiento, incrementando la concentración del fármaco hasta obtener el límite de cuantificación. A continuación se describe el procedimiento realizado para la detección de metformina presente en el agua.

- I. Se prepararon soluciones de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3×10^{-2} M, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 0.2M y NaOH 1N, posteriormente se pesaron y pulverizaron 10 tabletas de meformina en presentación de 850 mg. Se pesó una cantidad equivalente a 300 mg de meformina y se colocó en un vaso de precipitados de 500 mL adicionando 200 mL de agua desionizada, llevando la solución a un baño ultrasónico marca AS5150B durante de 10 minuto para disolver el fármaco y los excipientes presentes en las tabletas, posteriormente la solución se pasó a un matraz volumétrico de 1 L hasta el aforo.

- II. Se tomaron alícuotas de 15 mL de la solución de metformina, 0.5 mL de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3×10^{-2} M, 0.5 mL de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 0.2M y 2 mL de NaOH 1N en un matraz volumétrico de 25 mL dando como resultado una solución color violeta.
- III. Se realizó un barrido espectral de la solución utilizando un espectrofotómetro UV-visible marca Hewlett-Packard - HP 8452A, el cual cuenta con una longitud de onda que va desde 180 a 810 nm, encontrando el pico máximo a 246 nm. Se trazó una curva de calibración (0-300 mg/L) en intervalos de 30 mg/L para determinar la concentración de metformina con una longitud de onda de 246 nm como lo muestra la Figura 3.1, esto para cuantificar la concentración de metformina que se tendrá al inicio y al final de cada prueba.

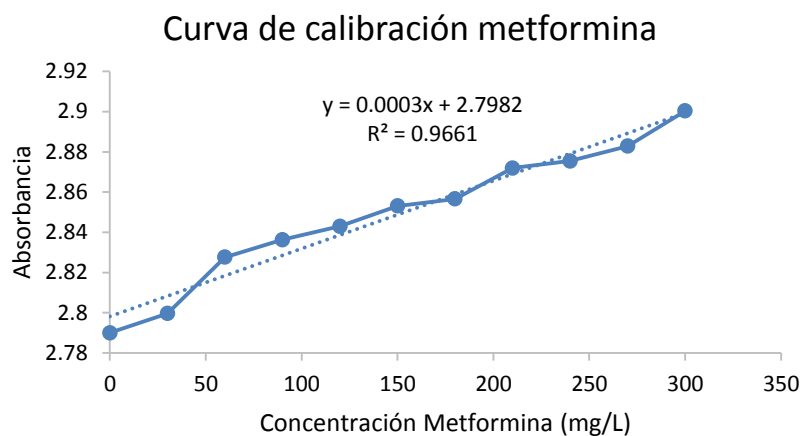


Figura 3.1: Curva de calibración para la determinación de metformina por el método espectrofotométrico

Pruebas de oxidación avanzada

Las pruebas de Oxidación Avanzada se realizaron en un fotoreactor marca JIMAJA, el cual tiene fuente de luz UV aportada por 2 lámparas de 30 W de potencia, que irradian en su interior, el equipo posee 2 tubos de plástico de una pulgada de diámetro externo y 100 cm de longitud, por donde circula el agua a tratar (Figura 3.2). Los procesos de oxidación avanzada que fueron utilizados para la remoción de metformina presente en el agua, fueron fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), foto-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) y ferrioxalato ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$).

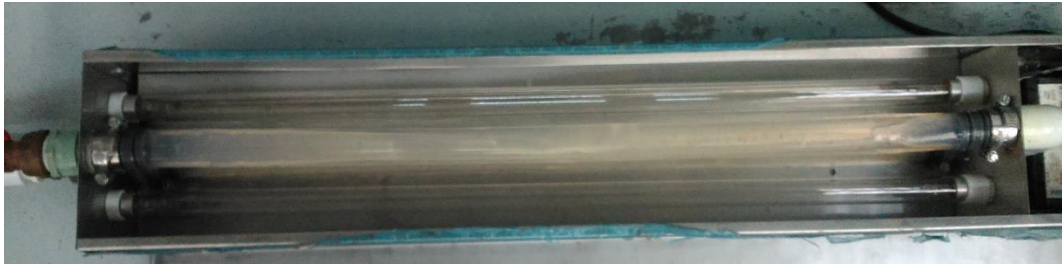


Figura 3.2: Fotoreactor empleado para las pruebas de los procesos de oxidación avanzada.

Para la aplicación de los procesos se preparó agua sintética en una concentración de 300 mg/L de metformina (ver anexos), la cual se mantenía en un frasco ámbar con agitación y en constante recirculación hacia al fotoreactor con ayuda de una bomba peristáltica, con un caudal de 0.41 L/min y un volumen iluminado de 1.5 litros durante cada prueba realizada (Figura 3.3). Para la fotocatalisis heterogénea se utilizó TiO_2 grado analítico como catalizador, además se preparó una solución madre de FeCl_3 de 2,500 mg/L de Fe^{3+} para foto-Fenton y para el proceso de ferrioxalato se preparó la sal de oxalato férrico de sodio (ver anexos). El peróxido de hidrógeno que se utilizó para las pruebas es del 50% grado industrial. Las pruebas se realizaron de acuerdo a las condiciones que muestra la Tabla 3.2, en donde el ajuste de pH se realizó con la adición de H_2SO_4 1M o NaOH 1N según el valor requerido.

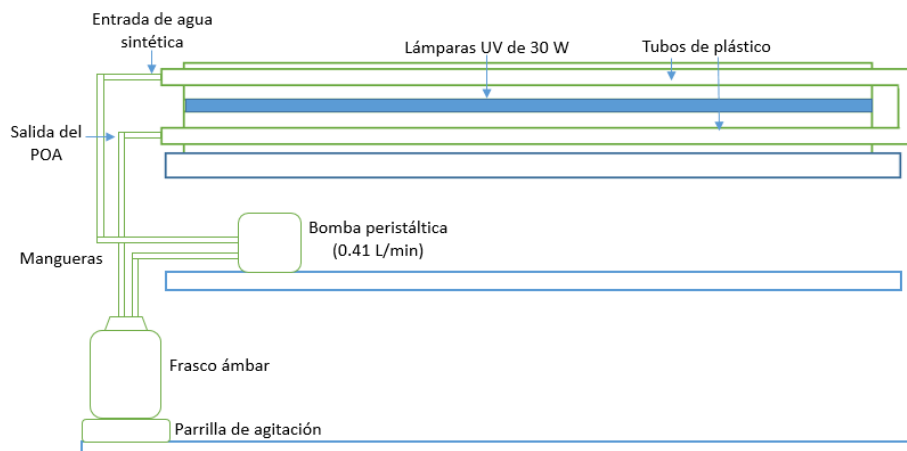


Figura 3.3: Sistema del tratamiento de agua sintética con metformina a través de un fotoreactor por POA.

Caracterización del agua en estudio

Se realizó la caracterización fisicoquímica del agua sintética en estudio con la finalidad de conocer las concentraciones iniciales que permitirán determinar las mejores condiciones de los procesos de oxidación avanzada. En las pruebas de oxidación avanzada se realizó la determinación de los siguientes parámetros, al inicio y al final de cada prueba.

- I. La determinación de parámetros fisicoquímicos como turbiedad, color, conductividad, pH, SST y el ion férrico (solo para foto-Fenton y ferrioxalato) fueron analizados por método espectrofotométrico (Hach).
- II. La determinación de metformina presente en el agua se realizó por el método espectrofotométrico descrito en el punto 3.1.2 a través de la curva de calibración, cabe mencionar que para las pruebas de ferrioxalato se trazó una nueva curva de calibración (Figura 3.4) en un espectrofotómetro marca Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis con rango de longitud de onda de 180 a 1100nm.

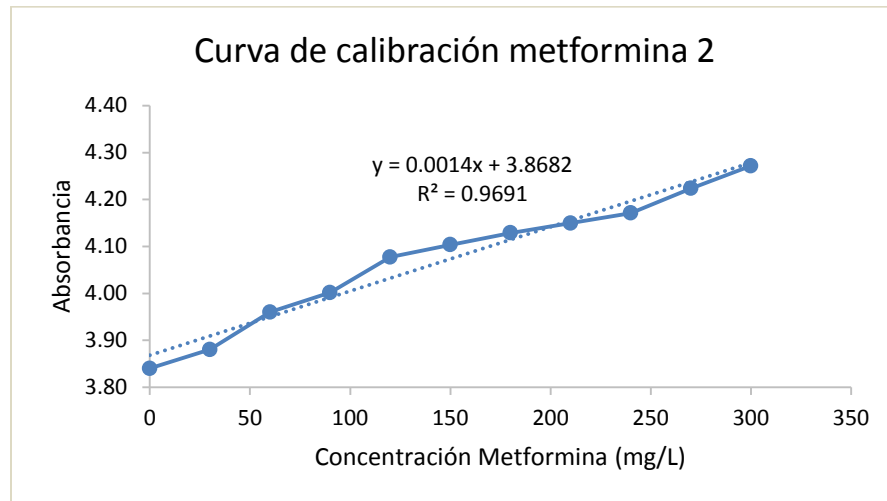


Figura 3.4: Segunda curva de calibración para la determinación de metformina por el método espectrofotométrico

Cinéticas químicas para la remoción de metformina con los POA en estudio

Con las mejores condiciones de cada uno de los POA en estudio se trazaron cinéticas de remoción de orden cero, primer orden, segundo orden y el modelo desarrollado por Chan-Chu (Riaza., 2003). A continuación se explica cada modelo cinético de acuerdo a las ecuaciones representativas.

a) *Reacción de orden cero*

$$-\frac{d[A]}{dt} = k ; d[A] = -k dt ; \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt ; [A]_t - [A]_0 = -k(t-0) \quad (27)$$

$$[A] = [A]_0 - k t \quad (28)$$

Las ecuaciones explican que la velocidad de reacción es independiente de la concentración de las sustancias reaccionantes.

Donde:

A corresponde a la concentración (mg/L)

A₀ corresponde a la concentración inicial (mg/L)

K corresponde a la constante de velocidad (mg/L.min)

t corresponde al tiempo de reacción (min)

El gráfico de la concentración-tiempo es una recta de pendiente negativa, el valor absoluto de la pendiente es la constante de velocidad (Figura 3.5).

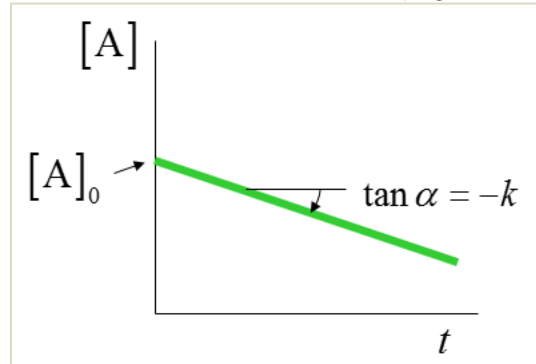


Figura 3.5: Representación gráfica del modelo cinético de orden cero

b) *Reacción de primer orden*

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]; \frac{1}{[A]} d[A] = -k dt; \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt; \ln[A]_t - \ln[A]_0 = -k(t-0); \quad (29)$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k t \quad (30)$$

Las ecuaciones explican que la reacción depende de las concentraciones de las sustancias reaccionantes, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de las sustancias.

Donde:

A corresponde a la concentración (mg/L)

A_0 corresponde a la concentración inicial (mg/L)

K corresponde a la constante de velocidad (mg/L.min)

t corresponde al tiempo de reacción (min)

El gráfico de logaritmo natural de concentración-tiempo es una recta de pendiente negativa, el valor absoluto de la pendiente es la constante de velocidad (Figura 3.6).

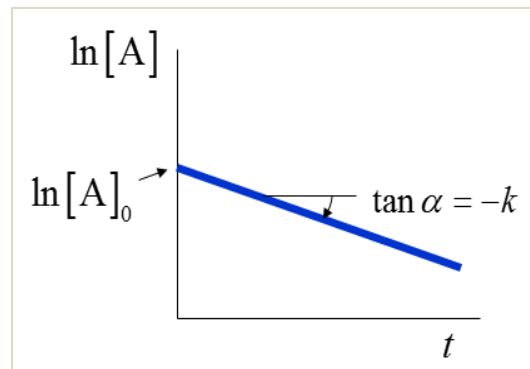


Figura 3.6: Representación gráfica del modelo cinético de primer orden

c) *Reacción de segundo orden*

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2; \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k dt; \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt; -\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -k(t-0); \quad (31)$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t \quad (32)$$

Las ecuaciones explican que la velocidad de reacción depende de la concentración de dos sustancias o reactivos. Cuando uno de las sustancias o reactivos está presente en exceso, en comparación con el otro, entonces la velocidad de reacción es determinada por una sola sustancia o reactivo.

Donde:

A corresponde a la concentración (mg/L)

A₀ corresponde a la concentración inicial (mg/L)

K corresponde a la constante de velocidad (mg/L.min)

t corresponde al tiempo de reacción (min)

El gráfico inverso de concentración-tiempo es una recta de pendiente positiva, la pendiente es la constante de velocidad (Figura 3.7).

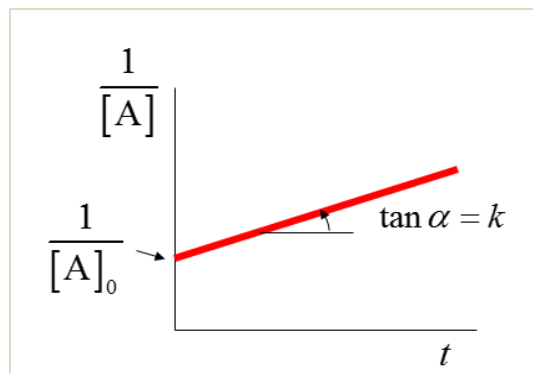


Figura 3.7: Representación gráfica del modelo cinético de segundo orden

d) *Modelo Chan-Chu*

Originalmente este modelo se aplicó a la degradación de disoluciones homogéneas de atrazina con el reactivo Fenton, describe las dos etapas de la reacción a través de dos parámetros críticos: la pendiente inicial o velocidad inicial del proceso de oxidación (-1/r) y la capacidad final de oxidación del proceso de oxidación (1/ε).

Las ecuaciones representativas del modelo se presentan a continuación y la representación gráfica en la Figura 3.8.

Ecuación general:

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (33)$$

Ecuación final:

$$\frac{t}{1 - A/A_0} = \rho + \sigma t \quad (34)$$

Donde:

A corresponde a la concentración (mg/L)

A_0 corresponde a la concentración inicial (mg/L)

t corresponde al tiempo de reacción (min)

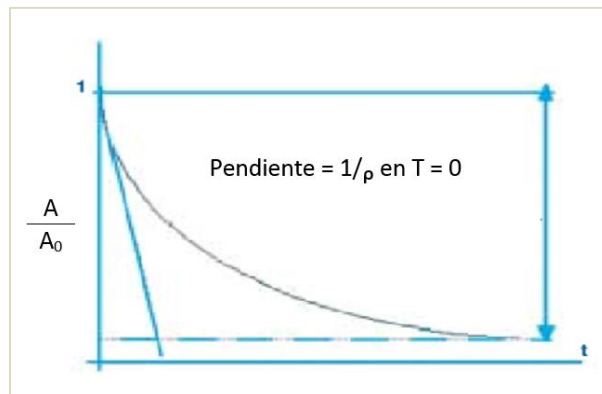


Figura 3.8: Representación gráfica del modelo cinético desarrollado por Chan-Chu

Electrooxidación

Las pruebas preliminares para conocer la influencia de pH y la intensidad de corriente en la remoción de los fármacos de manera independiente a altas concentraciones (~ 10 mg/L) se realizarán en un sistema cerrado, tipo batch con recirculación. Un reactor electroquímico de 1.5 L, una bomba peristáltica con un flujo de recirculación de 1800 L/min, válvulas y tubería conforman el sistema. Dentro del reactor, tres electrodos, dos cátodos de Ti y un ánodo de Ti/PbO₂ en medio de ellos, serán colocados de manera concéntrica. Los electrodos son cilíndricos tipo malla con una distancia entre sí de 5 mm. El esquema conceptual de este reactor se presenta en la figura 7.

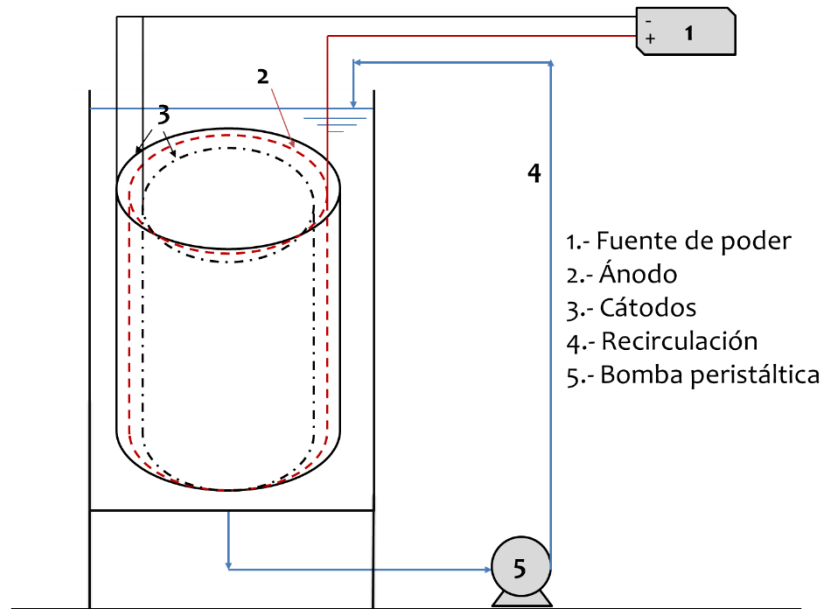


Figura 14. Esquema del sistema experimental 1.

La solución de CBZ se preparó disolviendo 0.01 g del reactivo grado analítico en 1 mL de metanol. Una vez totalmente disuelto el compuesto, en un matraz volumétrico se aforó la solución a 1 L, se agregó 1 g/L de Na_2SO_4 con la finalidad de incrementar la conductividad de la solución y se dejó en agitación por dos horas. La concentración residual del fármaco se determinó por medio del cambio en la absorbancia a una longitud de onda de 285 nm. De la una curva de calibración a 2, 4, 6, 8, 10 y 12 mg/L se obtuvo un factor de correlación (R^2) de 0.9999. Para analizar la influencia de la intensidad de corriente en la degradación del compuesto, se eligieron 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 A, se tomaron alícuotas cada 5, 20, 40, 60 y 90 min para determinar el cambio de la concentración de la CBZ a través del tiempo. Estas pruebas se realizaron sin modificar el pH inicial.

2.3 Generación de energía

Caracterización de Celdas de Combustible Microbianas durante el tratamiento de aguas residuales y producción de energía eléctrica utilizando diferentes materiales en el área catódica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.- Evaluar la intensidad de corriente eléctrica, densidad de potencia, densidad de corriente, potencia eléctrica y potencia volumétrica utilizando diferentes materiales en el área catódica.
- 2.- Comparar la producción de electricidad utilizando agua residual municipal bajo condiciones de alimentación en continuo y batch en las celdas de combustible microbianas con diferentes materiales en el área catódica.
- 3.- Evaluar la remoción de materia orgánica bajo condiciones de alimentación en continuo y batch utilizando diferentes materiales en el área catódica en las celdas de combustible microbiana.

4.- Caracterizar la biopelícula formada en la cámara anódica de la celda de combustible microbiana.

ESTRUCTURA DE LAS CCM's

En este estudio se utilizaron dos celdas de combustible microbianas de una sola cámara formada de material acrílico, las celdas tienen forma de cubo, en el interior cuentan con una cámara anaeróbica con un volumen de 168 mL.

En la Figura 3.1 se observa la estructura de una CCM, la cual tiene diferentes tubos para la entrada y salida del agua residual en el proceso de alimentación, en la parte superior de la celda cuenta con un tubo para la liberación del gas producido en la cámara de la celda.

En un extremo cuenta con una cubierta que cubre completamente al ánodo, mientras que en el otro extremo la cubierta cubre parcialmente al cátodo permitiendo que este electrodo esté expuesto al ambiente. En la parte anódica de la celda se utilizó un disco de grafito como electrodo y en la parte catódica el cátodo está conformado por una membrana de intercambio de protones y una tela de grafito.

La distancia entre los electrodos fue de 10.4 cm con un área superficial de 0.00166 m² cada uno. Para poder conectar el circuito externo se colocaron tornillos de latón atravesando la tela de grafito en los cuales se colocaron caimanos junto a una resistencia externa de 1,000 Ω.

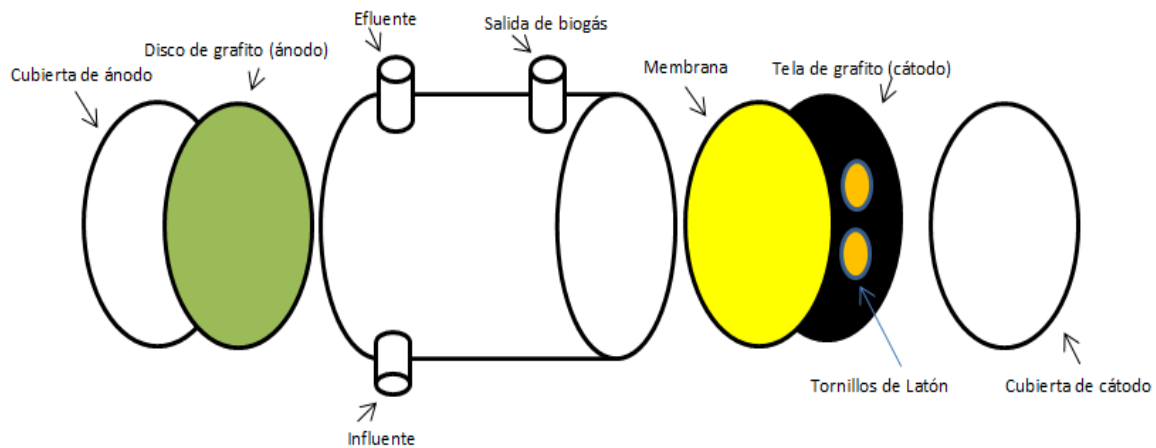


Figura 3.1. Estructura de las CCM´s.

MATERIALES UTILIZADOS EN EL ÁREA CATÓDICA EN LAS CCM'S

En el área catódica de las CCM´s se utilizaron membranas de intercambio iónico, aniónico y catiónico además de una membrana de teflón y una placa de carbón (Figura 3.2) con un área superficial de 0.00166 m². Las membranas se lavaron con de agua desionizada.

Para cada CCM el cátodo fue distinto, las telas de grafito y la placa de carbón fueron penetradas con dos tornillos de latón que es un material apto debido a su alta conductividad eléctrica.

Junto a las membranas de intercambio de protones se colocó la tela de grafito con Pb impregnado mediante la técnica de electrodeposición. Posteriormente se realizó una técnica de prensado en caliente, la cual consistió en adherir la membrana a la tela de grafito utilizando una plancha caliente.

En el área del cátodo de la CCM1 se utilizó una membrana de intercambio catiónico, en la CCM2 se utilizó una membrana de intercambio iónico, en la CCM3 se utilizó una membrana de intercambio aniónico, en la CCM4 se utilizó una membrana de teflón, en todas las celdas se colocó la membrana junto a una tela de grafito a excepción de la CCM5, en ésta se utilizó solo una placa de carbón.

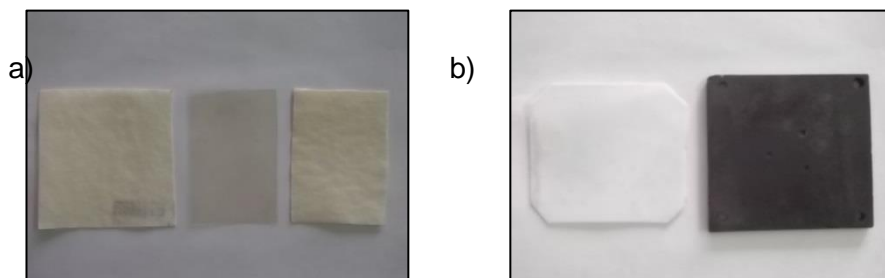


Figura 3.2. a) Membranas de intercambio catiónico, iónico y aniónico. b) Membrana de teflón y placa de carbón.

Se experimentó con 5 diferentes materiales, en la tabla 3.1 se muestra el diseño experimental de este trabajo.

Tabla 3.1. Diseño experimental en la operación de las CCM´s

CCM	Material utilizado	Alimentación	Resistencia
-----	--------------------	--------------	-------------

			(Ω)
1	Membrana de intercambio catiónico	Continuo y Batch	1,000
2	Membrana de intercambio iónico	Continuo y Batch	1,000
3	Membrana de intercambio aniónico	Continuo y Batch	1,000
4	Membrana de teflón	Continuo y Batch	1,000
5	Placa de carbón	Continuo y Batch	1,000

ÁNODO

El ánodo consistió en un disco de grafito con un área superficial de 0.00166 m^2 el cual contuvo adherida una biopelícula de microorganismos formada sobre las paredes del ánodo en forma de biomasa, dentro del disco de grafito se encuentra un orificio en el cual se introdujo un alambre de cobre del número 16 nominal.

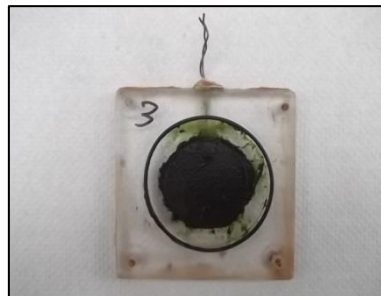


Figura 3.3. Disco de grafito (Ánodo).

ACONDICIONAMIENTO DEL CÁTODO (CATALIZADOR)

Como electrodos catódicos se utilizaron cuatro telas de grafito, una para cada CCM a excepción de una en la cual se utilizó una placa de carbón. Los electrodos cuentan con un área superficial de 0.00166 m^2 y se lavaron previamente para quitar las impurezas que tenían impregnadas (Figura 3.4). Las telas de grafito fueron sumergidas en una solución 1N de HCl durante un tiempo de 2 horas, transcurrido el tiempo se sacaron de la solución ácida para ser lavadas con agua desionizada para retirar la solución ácida, posteriormente se sumergieron las telas de grafito en una solución 1N de NaOH durante 2 horas. Transcurrido el tiempo se lavaron perfectamente con agua desionizada para retirar la solución de NaOH, después fueron llevadas a la estufa a 110°C durante 2 horas para secar los electrodos.

a)



b)



Figura 3.4. a) Tela de grafito utilizada en las CCM´s,
b) Telas de grafito sumergidas en solución 1N de HCl y 1N de NaOH.

Después de haber secado las telas de grafito y la placa de carbón, se llevó a cabo la técnica de electrodeposición con dióxido de plomo, este procedimiento se realizó para acelerar las semireacciones que ocurren en la cámara de la CCM ya que el Pb funciona como catalizador. Una vez que el combustible (hidrógeno), atraviesa la capa de difusión de la celda y llega al cátodo, este se encuentra con una fina capa de Pb obtenida por la electrodeposición, el cual cataliza la disociación de la molécula de combustible en dos átomos de hidrógeno enlazados con dos átomos de plomo. En este momento, cada átomo de hidrógeno libera un electrón para formar un ión hidrógeno H^+ . Una vez disociado el hidrógeno, los electrones son conducidos a través de un circuito externo para alimentar una carga, mientras que los iones de hidrógeno atraviesan la membrana de intercambio de protones hasta llegar al cátodo, donde reaccionan con los electrones del circuito externo y el oxígeno para generar vapor de agua. Para ello se preparó una solución electrolítica en la cual se disolvieron 0.032 g de PbO_2 , se ajustó el pH a 2.7 con ácido sulfúrico al 98%, se agitó la solución electrolítica en una parrilla marca CORNING durante 30 minutos para homogenizar completamente la solución. Posteriormente se colocaron los electrodos dentro del vaso de precipitados. Se conectó el ánodo y el cátodo en forma paralela manteniendo una distancia de aproximadamente 3 cm entre los electrodos, se conectó el ánodo (lámina de aluminio) y el cátodo (telas de grafito y placa de carbón) a los polos de la fuente de poder marca SORENSEN. En el equipo se seleccionó una corriente eléctrica de 0.3 Volts y 0.6 amperes durante 20 minutos que es la energía y el tiempo necesario para electrodepositar Pb formando una fina película de este metal en la pared de las telas de grafito y en la placa de carbón.

Posteriormente se introdujo la solución con la tela de grafito a la estufa a una temperatura de $110^{\circ}C$ para secar el electrodo durante un tiempo de 72 horas. En la Figura 3.5 se observa la tela de grafito después de haber sido sometida a la técnica de electrodeposición.



Figura 3.5. a) Preparación de la solución Electrolítica, b) Técnica de Electrodeposición con PbO_2 , c) Tela de grafito después de la técnica de electrodeposición con PbO_2 .

En la ecuación 3.1 se muestra el cálculo con el que se determinó la cantidad de PbO_2 necesario para realizar la electrodeposición, con esta cantidad se impregnó 0.5 g/cm^2 , se puede observar que con 0.032 g de PbO_2 la cantidad teórica electrodepositada con plomo es de 0.0279 g para cada una de las telas de grafito tomando en cuenta que la pureza del reactivo de PbO_2 es del 99% .

$$0.032 \text{ g de } PbO_2 = \left(\frac{1 \text{ mol } PbO_2}{239.2 \text{ g } PbO_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } Pb}{1 \text{ mol } PbO_2} \right) \left(\frac{207.2 \text{ g } Pb}{1 \text{ mol } Pb} \right) \left(\frac{100 \%}{99 \%} \right) = 0.0279 \text{ g Pb} \quad \text{Ec(3.1)}$$

PROCESO DE ALIMENTACIÓN Y EXPERIMENTACIÓN DE LAS CCM's

Con cada material utilizado, las CCM's fueron operadas en proceso continuo y en batch (Figura 3.6), en ambos procesos la alimentación de las celdas fue con agua residual municipal con el objeto de comparar la capacidad de producir electricidad y tratamiento de aguas residuales en ambos procesos con diferentes materiales en el cátodo. Para la alimentación de las CCM's tanto en proceso continuo como en batch se utilizó una bomba peristáltica MASTERFLEX de doble cabezal la cual transportaba agua residual con un caudal de 0.52 mL/min y un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 5.37 h en el caso de la alimentación continua. En alimentación batch la CCM1 y la CCM2 tuvieron un tiempo de reacción de 3.14 d , en la CCM3 fue de 14.54 d , en la CCM4 fue de 2.12 d y en la CCM5 el tiempo de reacción fue de 14.52 d .

Al inicio de la operación de las CCM's el ánodo contenía adherida una biopelícula que se formó durante experimentos anteriores con las celdas. En el caso de los materiales catódicos estos se encontraban completamente limpios después de su acondicionamiento.

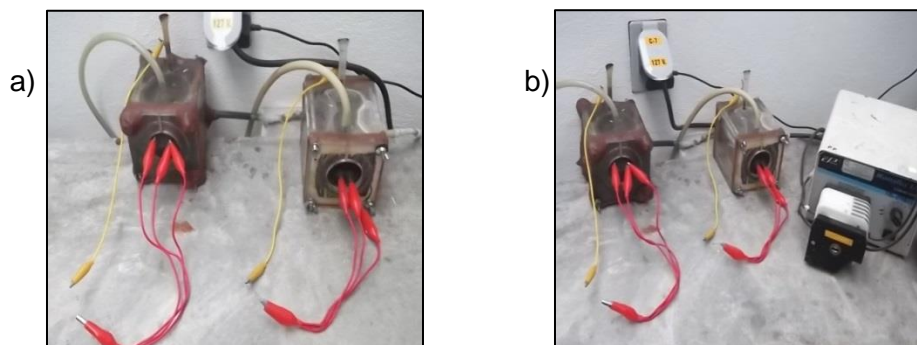


Figura 3.6. a) CCM's utilizadas para la producción de electricidad, b) Bomba peristáltica utilizada para la alimentación de las celdas.

Los electrodos de las CCM's se conectaron a través de una resistencia externa de $1,000 \Omega$ en ambos procesos de alimentación, la medición del voltaje se realizó cada 30 minutos

con un multímetro marca STEREN. El periodo de operación de las CCM's se determinó de acuerdo a la respuesta del voltaje máximo registrado. Para este trabajo se dejó que la caída de voltaje fuera del 80% aproximadamente respecto al voltaje máximo generado, llegando a ese nivel de decaimiento se realizó el cambio de condiciones en la CCM, se cambió el agua residual y la membrana. A fin de cada periodo de operación de la celda se realizó la estabilización del voltaje a circuito abierto en proceso continuo y batch para realizar las respectivas curvas de polarización.

AGUA RESIDUAL MUNICIPAL

Las CCM's durante su operación fueron alimentadas con agua residual municipal proveniente del influente de una planta de tratamiento de aguas residuales "El TEXCAL" (Figura 3.7) ubicada en el municipio de Jiutepec en Morelos, México.



Figura 3.7. Muestreo de Agua Residual Municipal.

MONITOREO DE LAS CCM's

Durante la operación de las CCM's se monitoreó el voltaje y se realizó un análisis de los contaminantes de los influentes y efluentes de las celdas para posteriormente comparar los resultados.

En las celdas de combustible microbiana se evaluaron diferentes parámetros de medición para su caracterización, tales como: la intensidad de corriente eléctrica ($I=V/R$), la potencia eléctrica ($P=I*V$), la densidad de corriente ($J=I/A_{electrodo}$), la densidad de potencia ($J=P/A_{electrodo}$) y la potencia volumétrica ($PV=P/Vol$), ya que con estos parámetros se analizó y evaluó la potencia generada en las CCM's tomando en cuenta el área de los electrodos utilizados y el volumen de la celda.

El parámetro de densidad de potencia es muy importante debido a que cuando se observan altos valores de densidad de potencia indica que la electricidad se está aprovechando de una forma eficiente sobre la superficie del material utilizado.

El tiempo de monitoreo de voltaje y operación de cada CCM se muestra en la Tabla 3.2, el cual fue determinado mediante la disminución de voltaje del 80 % de la cantidad máxima generada por cada celda.

Tabla 3.2. Tiempo de operación y monitoreo de las CCM's en proceso continuo y batch.

CCM's	Tiempo de monitoreo (h) en proceso de alimentación continua.	Tiempo de monitoreo (h) en proceso de alimentación batch.
CCM1 (Membrana catiónica)	720	75.5
CCM2 (Membrana iónica)	720	75.5
CCM3 (Membrana aniónica)	891	349
CCM4 (Membrana de teflón)	74.5	51
CCM5 (Placa de carbón)	696.5	349

CURVAS DE POLARIZACIÓN

Las curvas de polarización fueron realizadas al término de operación de cada CCM, el objetivo de realizar las curvas de polarización es para analizar el comportamiento de la generación de voltaje de una CCM (*Capodaglio., et al 2013*). Para el trazo de las curvas primero fue necesario medir los voltajes de las celdas a circuito abierto, es decir sin ninguna resistencia externa. Las mediciones a circuito abierto se realizaron en un periodo de tiempo de 1 h aproximadamente hasta obtener un voltaje constante. Posteriormente para el trazo de las curvas de polarización con los diferentes materiales utilizados, a las CCM's se les conectó y se varió la resistencia externa, la lectura del voltaje de cada resistencia externa se tomó cada 15 min.

Para este estudio se probaron 10 diferentes resistencias, las cuales fueron de valores de 7.2, 15, 33, 68, 180, 330, 470, 680, 820 y 1,000 Ω . Esto con la finalidad de obtener un punto máximo de densidad de potencia de la CCM.

Al finalizar la curva de polarización, se colocó nuevamente la resistencia externa de 1,000 Ω , para ello se esperó un tiempo aproximado de 1 h con el fin de llegar a una estabilización de voltaje.

MÉTODOS ANALÍTICOS DE CONTAMINANTES

En la caracterización del agua residual se analizaron los siguientes parámetros: demanda química de oxígeno (DQO), pH, conductividad, y potencial oxido-reducción (Potencial redox). Todas las pruebas se realizaron sin ninguna dilución, a excepción de DQO, las muestras fueron cuantificadas directamente del agua residual en tanto el influente como en el efluente en proceso continuo y batch.

DQO

La concentración de materia orgánica se cuantificó a través de la técnica de DQO, la cual se determinó por absorbancia en un espectrofotómetro Hach DR/2000. Primero se

preparó dos soluciones una solución ácida y otra solución digestora como lo marca la NMX-AA-030-SCFI-2001 en materia de análisis de agua. Se prepararon los viales con las soluciones correspondientes en el siguiente orden: 3.5 mL de solución ácida, 1.5 mL de solución digestora finalmente 2.5 mL de muestra (agua residual para analizar).

Una vez preparados los viales con las soluciones correspondientes se agitaron con mucho cuidado para colocarlos en un digestor de DQO marca HACH DRB 200 durante un tiempo de 2 h a 150°C, transcurrido el tiempo se sacaron los tubos se colocaron en un gradilla y se dejaron enfriar a temperatura ambiente un lugar oscuro. Posteriormente los viales se introdujeron al espectrofotómetro con una absorbancia de 600nm obteniendo como resultado la concentración de DQO de la muestra en mg/L.

Conductividad y pH

La medición de conductividad y pH se determinaron mediante un potenciómetro marca Hach sension 156. Ambos parámetros se determinaron de forma directa a la muestra obteniendo como resultado la concentración en $\mu\text{s/cm}$ para conductividad y unidad adimensional para pH.

Potencial de óxido-reducción

La medición del potencial redox se determinó mediante un potenciómetro marca Hach sension 156. Se obtuvo resultados negativos en mV debido al proceso anaerobio que se manejó.

CARACTERIZACIÓN Y OBSERVACIÓN MORFOLÓGICA DE COLONIAS BACTERIANAS MEDIANTE UN MICROSCOPIO ÓPTICO

Con la probeta, se midió 100 mL de agua destilada y se añadió al matraz con los ingredientes para el medio de cultivo, 3.9 g para el medio PDA (Papa Dextrosa Agar) y 5 g para el medio Mc Conkey. Se mezcló homogéneamente y se tapó con tapones de gasa con algodón. Se introdujeron los matraces en el interior de la autoclave a una temperatura de 121°C y una presión de 18 lb/in² durante un tiempo de 15 minutos.

Posteriormente se sacaron los matraces de la autoclave, se vació el medio en las cajas petri estériles siguiendo la técnica aséptica. Después de vaciarlas se etiquetaron y se guardaron en el refrigerador durante 48 h. Transcurrido ese tiempo se realizó la inoculación de microorganismos sobre las cajas petri con los medios de cultivo, el inóculo se extrajo de la biopelícula (lodo-microorganismos) producida en el ánodo de una de las CCM's.

El inóculo consistió en 1 g de lodo y 10 mL de agua desionizada y con una varilla de vidrio de sembraron las bacterias de una forma aséptica. Posteriormente las cajas se sometieron a una temperatura de 37°C a la incubadora durante 48 h para fomentar el crecimiento microbiano. Después del tiempo transcurrido se estudió la morfología de los microorganismos.

Se realizó la técnica de tinción Gram para conocer algunas de las bacterias involucradas en la generación de energía eléctrica dentro de la cámara anaerobia de las celdas de combustible microbiana.

Se depositó suavemente una colonia bacteriana con un asa bacteriológica sobre la superficie de un cubreobjetos, se agregó agua destilada y se flameo hasta que secará y fijará. Posteriormente se añadió 1 gota de cristal violeta a la preparación, se dejó actuar el colorante durante 1 min. Después se lavó la preparación con la piseta. Posteriormente se agregó 1 gota de la solución lugol a la preparación, se dejó actuar 1 minuto. Transcurrido el tiempo, se lavó y con cuidado, se añadió gota a gota el alcohol-acetona lavando la preparación durante 10 segundos, se añadió el colorante de contraste (safranina) se dejó actuar durante 30 segundo y se roció la muestra con la piseta. Se dejó secar la muestra al aire durante 15 minutos y posteriormente se observó al microscopio óptico.

3. Resultados

3.1 Biodegradación de emergentes

El reactor enriquecido con bacterias heterótrofas fue operado 42 días, durante los últimos 15 días se obtuvieron tasas de remoción de materia orgánica medida como DQO de $0.665 \pm 0.095 \text{ gDQO gSSV} \cdot \text{d}^{-1}$, representando remociones mayores al 95%, con valores en el efluente de alrededor de $30 \text{ mg L}^{-1} \text{ DQO}$ (Figura 7.1 y Tabla 7.1).

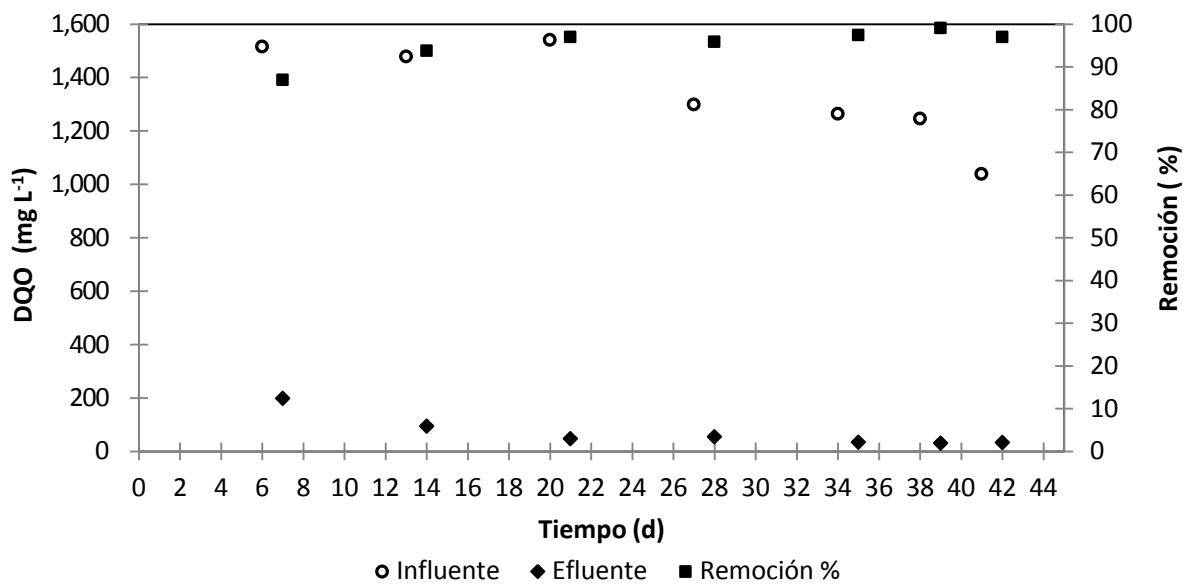


Figura 7.1. Remoción de materia orgánica medida como DQO

Tabla 7.1. Seguimiento del reactor enriquecido con bacterias heterótrofas

Día	DQO (mg L ⁻¹)			A/M (gDQO gSSV ⁻¹ d ⁻¹)	Tasa de remoción (gDQO gSSV ⁻¹ d ⁻¹)
	Influyente	Efluente	%remoción		
6	1515.0	198.0	86.9	1.24	1.08
13	1478.0	93.4	93.7	1.14	1.07
20	1540.0	47.2	96.9	1.31	1.27
27	1297.8	54.0	95.8	0.78	0.75
34	1263.0	33.3	97.4	0.74	0.72
38	1245.0	30.0	97.6	0.67	0.65
42	1038.2	32.0	96.9	0.56	0.54

El pH en la alimentación estuvo en el rango de 6.5-7.2, al finalizar el ciclo de 24 horas el pH tuvo una ligera disminución en el intervalo de 6.4-6.9 (Figura 7.2), debido a la ausencia de alcalinidad en forma de bicarbonatos en la alimentación.

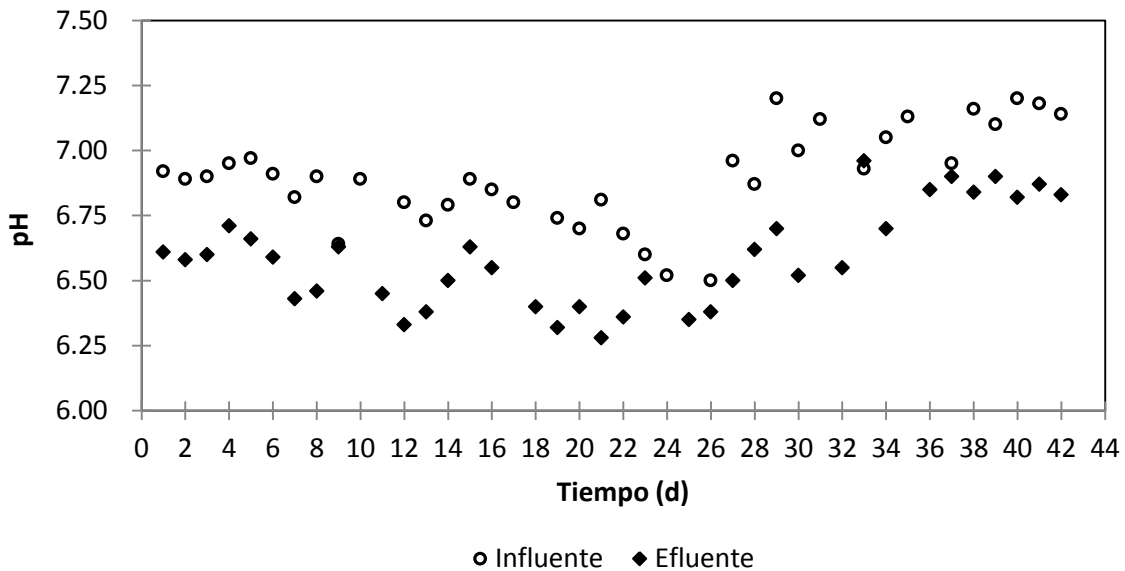


Figura 7.2. Seguimiento del pH en el reactor enriquecido con bacterias heterótrofas

Reactor enriquecido con bacterias nitrito oxidantes

La Figura 7.3 y Tabla 7.2 presentan el seguimiento del reactor nitrito oxidante durante 76 días, en los últimos 17 días de operación se alcanzó un consumo de nitritos de $0.384 \pm .033 \text{ gN-NO}_2 \text{ gSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$, representando remociones mayores al 90 %, con una tasa de producción de nitratos de $0.287 \pm 0.016 \text{ gN-NO}_3 \text{ gSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

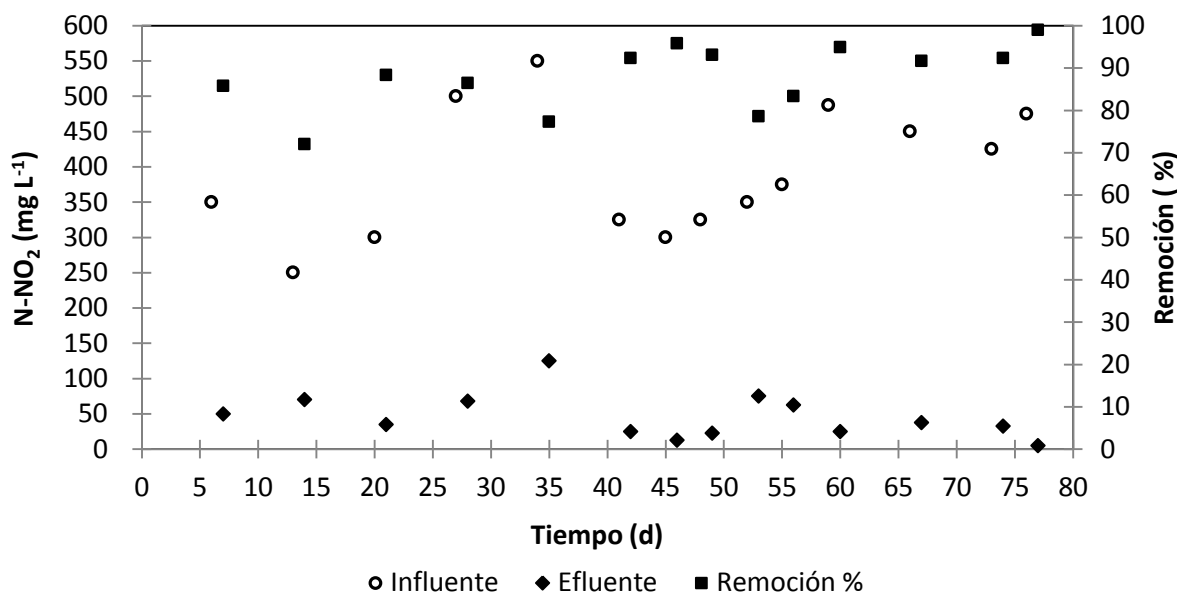


Figura 7.3. Remoción de N-NO₂ en el reactor nitrito oxidante

Tabla 7.2. Seguimiento del reactor nitrito oxidante

Día	N-NO ₂ (mg L ⁻¹)			Tasa de remoción (gN-NO ₂ gSSV ⁻¹ d ⁻¹)	N-NO ₃ (mg L ⁻¹) Efluente	Tasa de producción de nitratos (gN-NO ₃ gSSV ⁻¹ d ⁻¹)
	Influyente	Efluente	%remoción			
6	350	50	85.7	0.18	100	0.06
13	250	70	72.0	0.11	129	0.08
20	300	35	88.3	0.17	190	0.12
27	500	68	86.4	0.27	265	0.17
34	550	125	77.3	0.30	275	0.20
41	325	25	92.3	0.28	250	0.24
45	300	12.5	95.8	0.25	195	0.17

48	325	22.5	93.1	0.26	200	0.17
52	350	75	78.6	0.26	210	0.20
55	375	62.5	83.3	0.29	200	0.19
59	487.5	25	94.9	0.41	310	0.27
66	450	37.5	91.7	0.37	345	0.31
73	425	32.5	92.4	0.35	310	0.27
76	475	5	98.9	0.42	335	0.30

En la Figura 7.4 se muestran los nitratos formados durante el tratamiento, indicando un proceso de nitrificación. Se observa que a partir del día 59 hubo mayor concentración de nitratos en el efluente tras aumentar la concentración de nitritos en el influente.

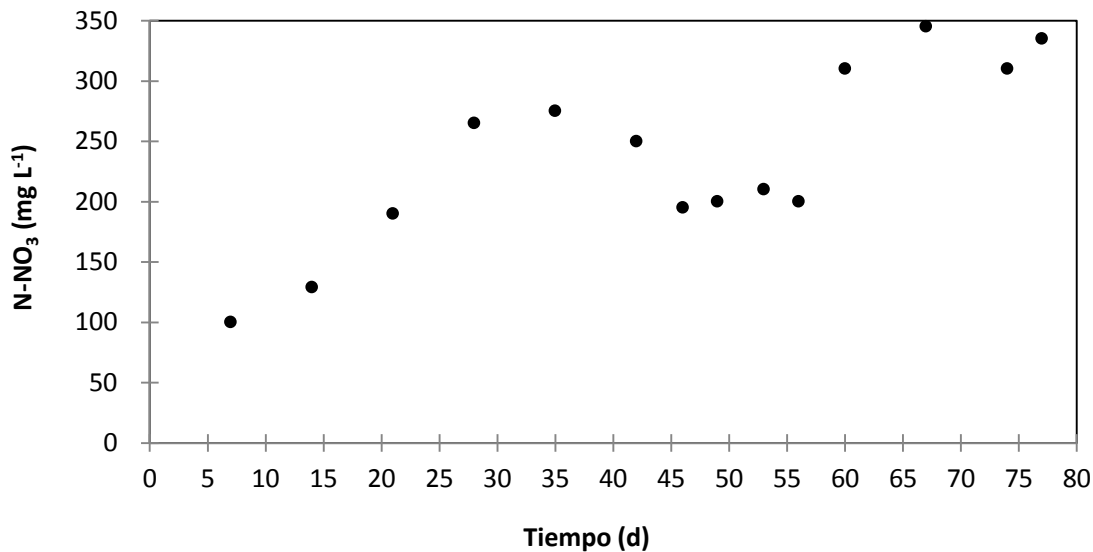


Figura 7.4. Producción de N-NO₃ en el reactor nitrito oxidante

El rango de pH óptimo para las bacterias nitrito oxidantes es de 7.5 a 8.0 (Gerardi, 2002; EPA, 2002). El pH en la alimentación estuvo en el rango de 7.0-7.8, al finalizar el lote de 24 horas el pH se incrementó en el intervalo de 7.7-8.4 debido a la adición de bicarbonato de sodio como fuente inorgánica de carbono (Figura 7.5).

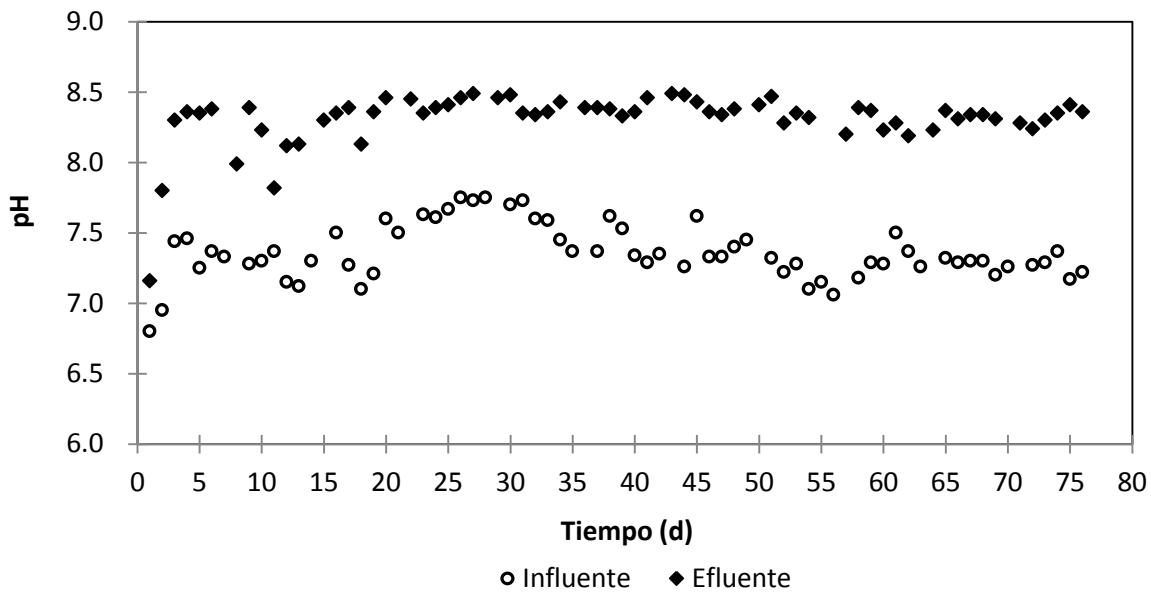


Figura 7.5. Seguimiento del pH en el reactor nitrito oxidante

Reactor amonio oxidante

La Figura 7.6 y Tabla 7.3 presentan el seguimiento del reactor amonio oxidante durante 85 días, en los últimos 15 días de operación se alcanzó un consumo de nitrógeno amoniacal de $0.21 \pm 0.052 \text{ gN-NH}_4 \text{ gSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$, representando remociones mayores al 87 % con una tasa de producción de nitratos de $0.117 \pm 0.062 \text{ gN-NO}_3 \text{ gSSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$

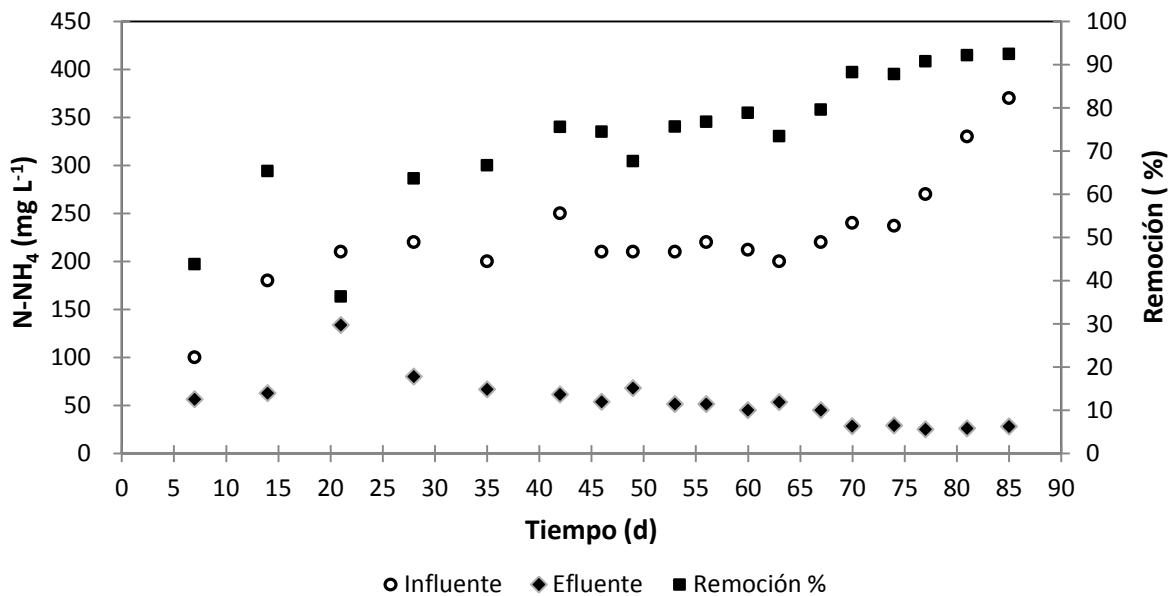


Figura 7.3. Remoción de N-NH₄ en el reactor amonio oxidante

Tabla 7.3. Seguimiento del reactor amonio oxidante

Día	N-NH ₄ (mg L ⁻¹)			Tasa de remoción (gN-NH ₄ gSSV ⁻¹ d ⁻¹)	N-NO ₂	N-NO ₃	Tasa de producción de nitratos (gN-NO ₃ gSSV ⁻¹ d ⁻¹)
	Influyente	Efluente	%remoción		(mg L ⁻¹) Efluente	(mg L ⁻¹) Efluente	
7	100	56.25	43.8	0.03	25	25	0.01
14	180	62.5	65.3	0.07	25	57.5	0.04
21	210	133.75	36.3	0.05	50	40	0.03
28	220	80	63.6	0.09	50	30	0.02
35	200	66.75	66.6	0.09	25	70	0.05
42	250	61.25	75.5	0.13	62.5	65	0.04
46	210	53.75	74.4	0.12	100	122.5	0.10
49	210	68	67.6	0.11	100	120	0.09
53	210	51.25	75.6	0.13	50	50	0.04
56	220	51.25	76.7	0.14	25	85	0.07
60	212	45	78.8	0.13	25	62.5	0.05
63	200	53.25	73.4	0.11	25	80	0.06
67	220	45	79.5	0.13	25	62.5	0.05
70	240	28.25	88.2	0.16	50	70	0.05
74	237	29	87.8	0.17	25	105	0.08
77	270	25	90.7	0.19	37	102.5	0.08
81	330	26	92.1	0.25	51	210	0.17
85	370	28	92.4	0.28	67.5	235	0.19

En la Figura 7.7 se muestran los nitritos y nitratos formados durante el tratamiento, mostrando un proceso de nitrificación. Se observa que a partir del día 81 hubo mayor concentración de nitratos en el efluente tras aumentar la concentración de nitrógeno amoniacal en el influente.

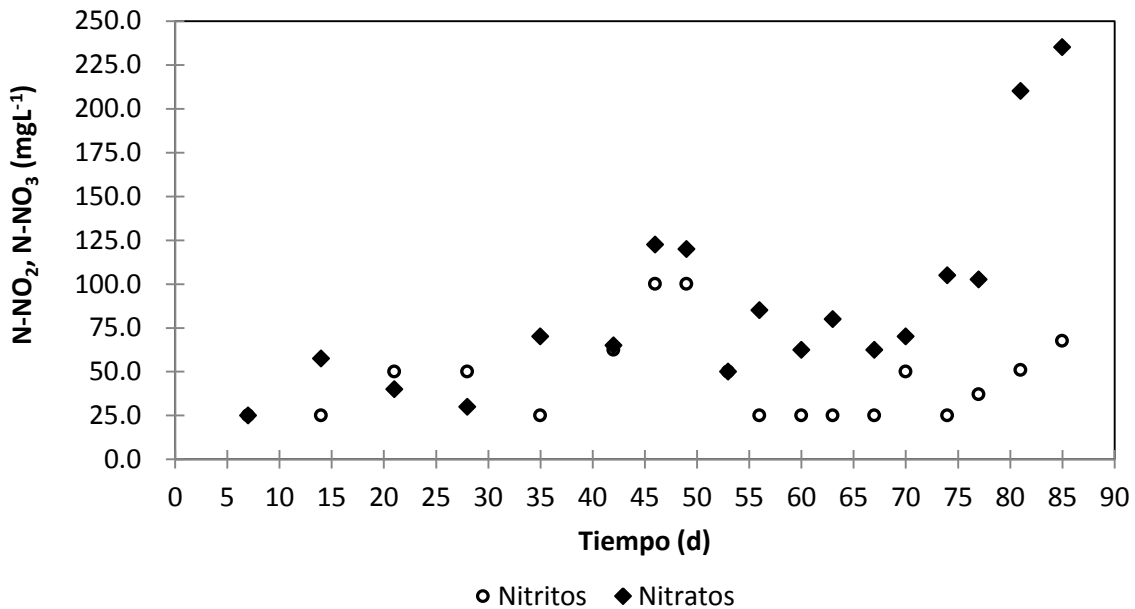


Figura 7.7. Producción de N-NO₂ y N-NO₃ en el reactor amonio oxidante

El rango de pH óptimo para las bacterias amonio oxidantes es de 7.0 a 8.0 (Gerardi, 2002; EPA, 2002). El pH en la alimentación estuvo en el rango de 7.0-8.5, al finalizar el lote de 24 horas el pH disminuyó en el intervalo de 5.0-7.0 debido a la reducción del pH durante la oxidación del nitrógeno amoniacal, esto ocurrió a pesar de la adición bicarbonato de sodio para contrarrestar la tendencia a acidificarse (Figura 7.8).

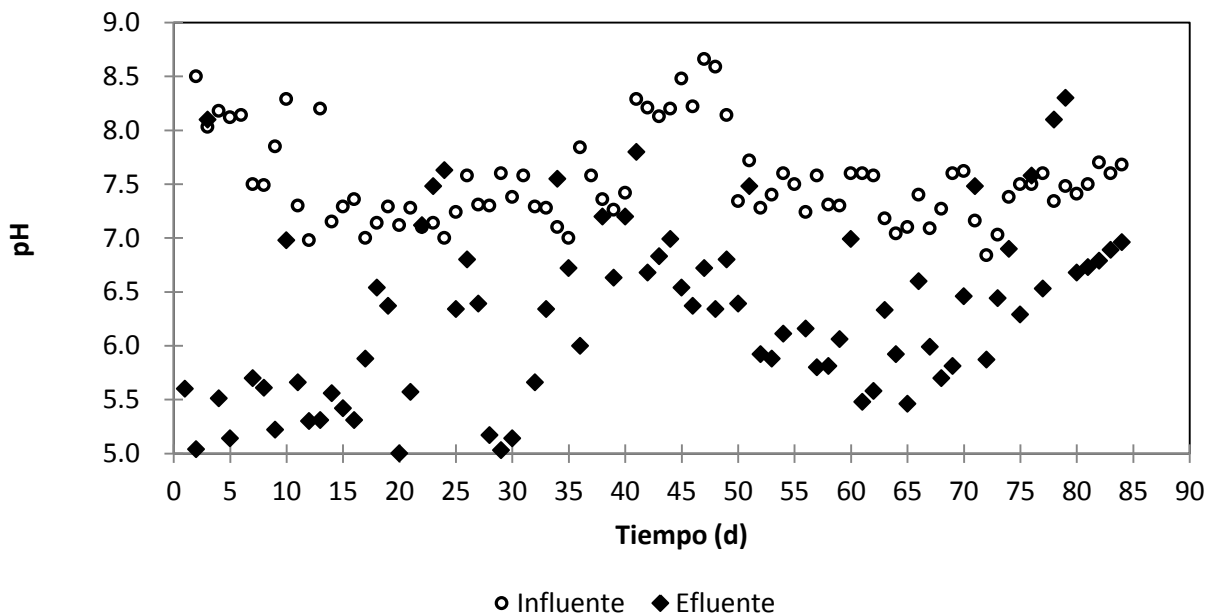


Figura 7.8. Seguimiento del pH en el reactor amonio oxidante

La Figura 7.9 muestra las biomasas después del enriquecimiento de los tres diferentes consorcios microbianos.

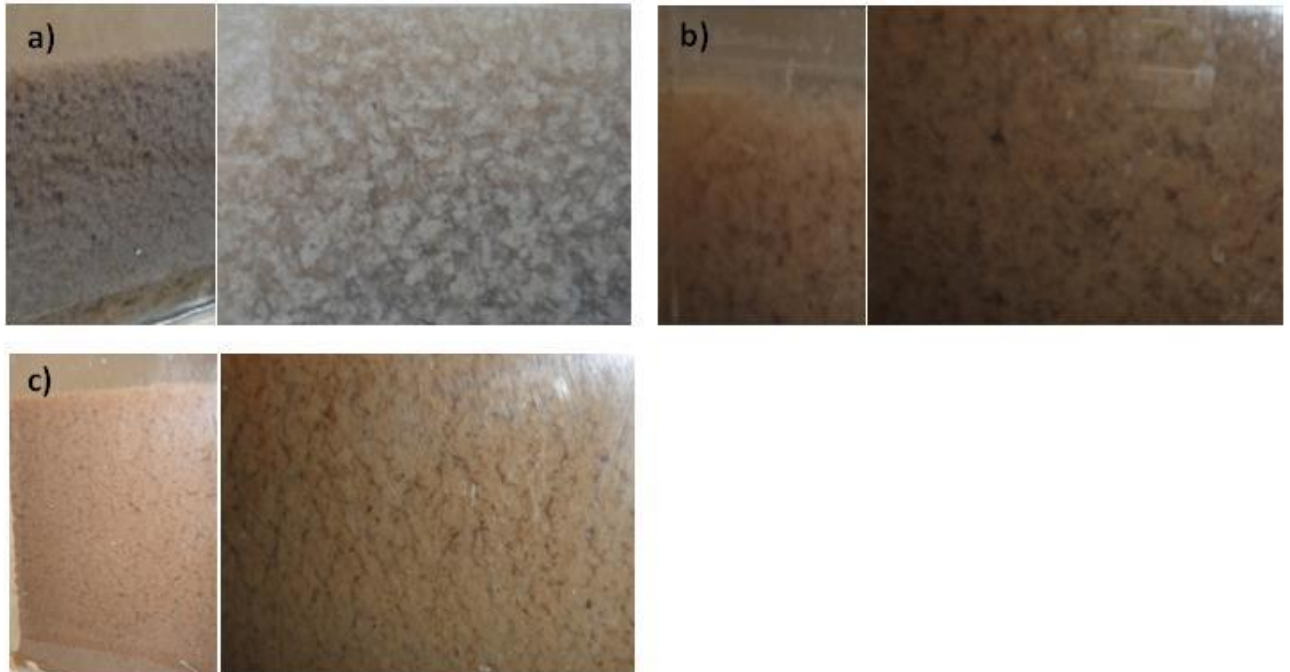


Figura 7.9. Fotografías de las biomasas: (a) Nitrito oxidante; (b) Bacterias heterótrofas; (c) Amonio oxidante.

Remoción de los compuestos farmacéuticos mediante tres consorcios microbianos

Bacterias heterótrofas

En las Figuras 7.10 y 7.11 se muestra la evolución de los fármacos a través del tiempo durante los experimentos con biomasa enriquecida de bacterias heterótrofas. Se observó que después de 576 horas se removieron $17.332 \mu\text{g gSSV}^{-1}$ de ácido mefenámico, $20.373 \mu\text{g gSSV}^{-1}$ fluoxetina y $13.26 \mu\text{g gSSV}^{-1}$ metoprolol, así la fluoxetina fue removida en mayor cantidad seguida del ácido mefenámico y por último el metoprolol (Figura 7.10 y Tabla 7.4).

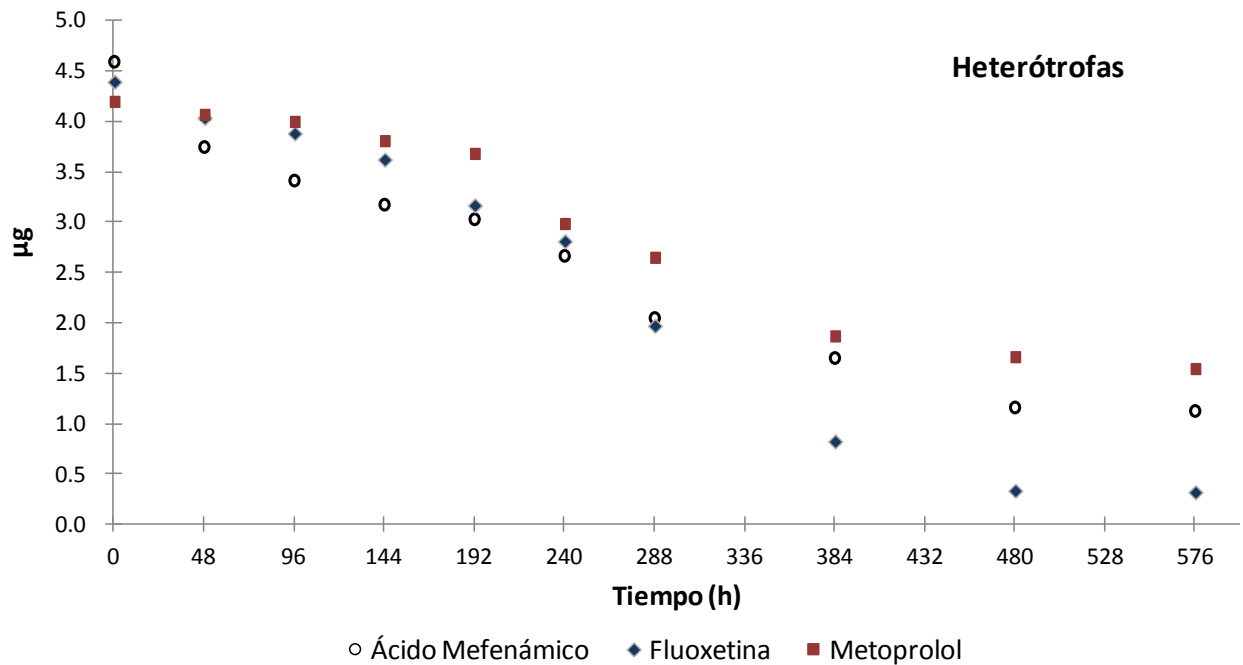


Figura 7.10. Evolución de los fármacos en función del tiempo para la fase líquida en la biomasa enriquecida con bacterias heterótrofas

Se debe considerar que los fármacos también pueden ser removidos por sorción en la biomasa. Un decremento en la concentración de los compuestos considerando las concentraciones en la biomasa (sorción) es evidencia de biodegradación. Tomando en cuenta que los compuestos también pueden sorberse al lodo, se realizó la cuantificación de los fármacos en la fase sólida. La Tabla 4. contiene los datos de los fármacos cuantificados en la fase líquida y sólida para la biomasa enriquecida con bacterias heterótrofas, de esta forma se determinó la biodegradación de los compuestos. El ácido mefenámico fue el compuesto encontrado en mayor cantidad en la fase sólida, seguido de la fluoxetina y finalmente el metoprolol. En el Anexo 1 se encuentran los resultados de los duplicados de cada experimento.

Tabla 7.4. Evolución de los fármacos en función del tiempo para la fase líquida y sólida en la biomasa enriquecida con bacterias heterótrofas

Heterótrofas							
Tiempo (h)	Á. Mefenámico		Fluoxetina		Metoprolol		DQO mg L ⁻¹
	µg Fase líquida	µg Fase sólida	µg Fase líquida	µg Fase sólida	µg Fase líquida	µg Fase sólida	
0	4.5909		4.3941		4.2003		593
48	3.7446	0.5184	4.0357	0.2811	4.0709	0.1243	328

96	3.4117	0.6481	3.8818	0.4006	4.0015	0.1625	189
144	3.1725	0.6354	3.6223	0.5070	3.8104	0.1598	151
192	3.0276	0.6851	3.1674	0.5761	3.6838	0.1919	93
249	2.6646	0.7614	2.8113	0.4897	2.9877	0.2453	87
288	2.0472	0.8102	1.9720	0.5028	2.6525	0.2655	48
384	1.6504	0.7487	0.8243	0.5443	1.8724	0.2863	41
480	1.1596	0.8204	0.3354	0.5280	1.6658	0.3053	38
576	1.1246	0.8376	0.3197	0.5864	1.5483	0.3582	29

La Figura 7.11 muestra la contribución de la biodegradación en la remoción de los fármacos. Además del seguimiento a las concentraciones de los compuestos farmacéuticos, se midió la demanda química de oxígeno para verificar la actividad de las bacterias heterótrofas (Figura 7.12). En la Figura 7.11 se observan eliminaciones significativas de los fármacos a partir de las 240 horas, al mismo tiempo en la Figura 7.12 puede observarse que después de las 288 horas no existió remoción adicional significativa de la materia orgánica medida como DQO, esto puede explicar el incremento en la biodegradación de los fármacos una vez que los microorganismos eliminaron la materia orgánica. Finalmente, después de 576 horas fueron biodegradados $13.144 \mu\text{g gSSV}^{-1}$ de ácido mefenámico, $17.44 \mu\text{g gSSV}^{-1}$ fluoxetina y $11.468 \mu\text{g gSSV}^{-1}$ metoprolol. La Tabla 7.7 contiene las tasas de biodegradación de los fármacos con cada consorcio microbiano.

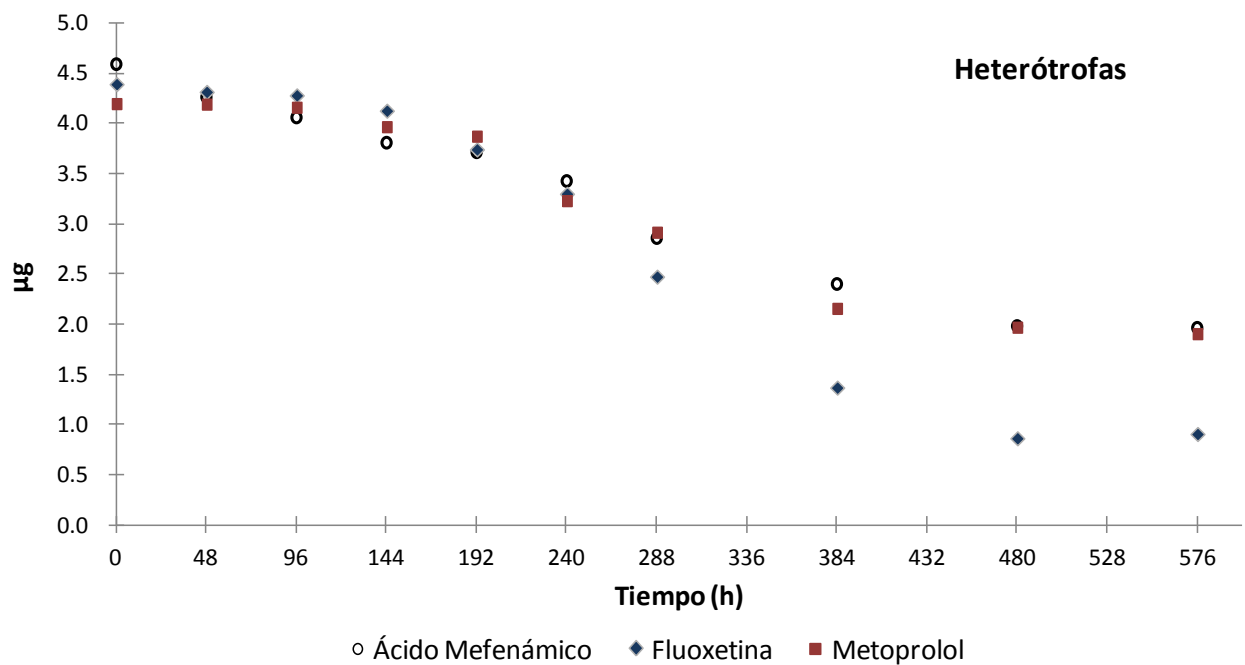


Figura 7.11. Evolución de los fármacos en función del tiempo considerando la fase líquida y sólida en la biomasa enriquecida con bacterias heterótrofas

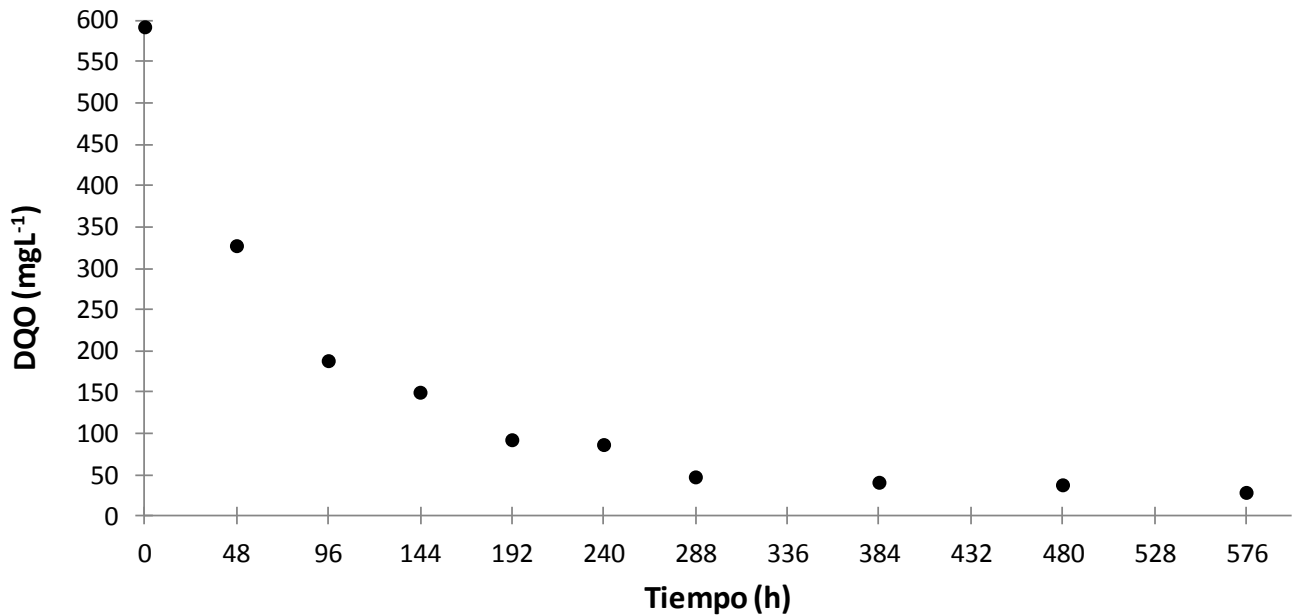


Figura 7.12. Remoción de materia orgánica medida como DQO en función del tiempo en la biomasa enriquecida con bacterias heterótrofas

Consorcio nitrato oxidante

En los experimentos con biomasa nitrato oxidante, se encontró que después de 576 horas se removieron $12.5 \mu\text{g gSSV}^{-1}$ de ácido mefenámico, $7.45 \mu\text{g gSSV}^{-1}$ fluoxetina y $9.873 \mu\text{g gSSV}^{-1}$ metoprolol, por lo tanto a diferencia de las bacterias heterótrofas, la fluoxetina fue el compuesto con una menor remoción después del experimento, mientras que el ácido mefenámico presentó la mayor eliminación (Figura 7.13 y Tabla 7.5).

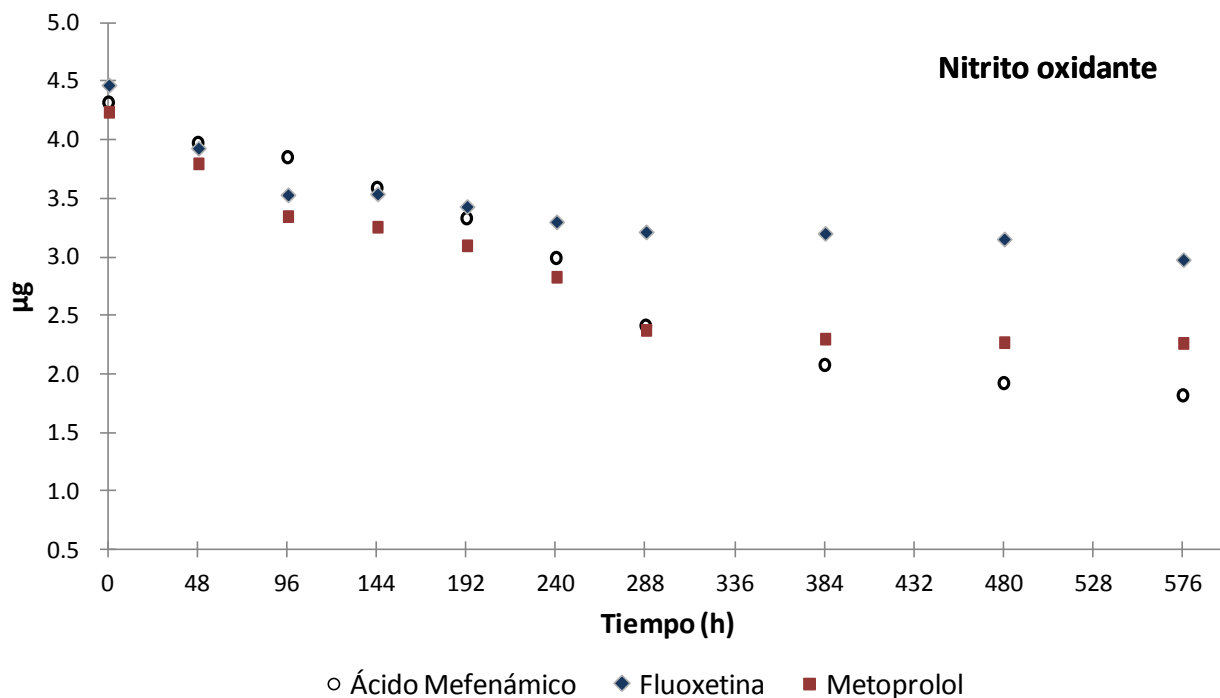


Figura 7.13. Evolución de los fármacos en función del tiempo para la fase líquida en la biomasa nitrito oxidante

Tabla 7.5. Evolución de los fármacos en función del tiempo para la fase líquida y sólida en la biomasa nitrito oxidante

Nitrito oxidante								
Tiempo (h)	Á. Mefenámico		Fluoxetina		Metoprolol		N-NO ₂ mg L ⁻¹	N-NO ₃ mg L ⁻¹
	µg Fase líquida	µg Fase sólida	µg Fase líquida	µg Fase sólida	µg Fase líquida	µg Fase sólida		
0	4.3187		4.4701		4.2425		400	
48	3.9741	0.3184	3.9315	0.5107	3.8021	0.3223	368	25
96	3.8520	0.3600	3.5328	0.8887	3.3515	0.3174	306	64
144	3.5900	0.5846	3.5406	0.8781	3.2608	0.3269	250	78
192	3.3303	0.7430	3.4326	0.9098	3.1020	0.3318	225	90
249	2.9913	0.7852	3.3024	0.9508	2.8335	0.3225	180	141
288	2.4130	0.7848	3.2164	1.0202	2.3798	0.3685	150	173
384	2.0781	0.8419	3.2035	0.9805	2.3048	0.3324	150	231
480	1.9228	0.9570	3.1555	0.9554	2.2749	0.3601	125	254
576	1.8184	0.7977	2.9796	0.9610	2.2680	0.3280	100	283

Tomando en cuenta la contribución de la sorción, se ve que el consorcio nitrito oxidante no fue capaz de biodegradar la fluoxetina de manera considerable, se obtuvo una tasa de biodegradación de solo $2.648 \mu\text{g gSSV}^{-1}$, en comparación con $8.513 \mu\text{g gSSV}^{-1}$ para el ácido mefenámico y $8.233 \mu\text{g gSSV}^{-1}$ para el metoprolol (Figura 7.14). En la Tabla 7.5 puede verse que la fluoxetina fue el compuesto sorbido en mayor cantidad, enseguida el ácido mefenámico y después el metoprolol.

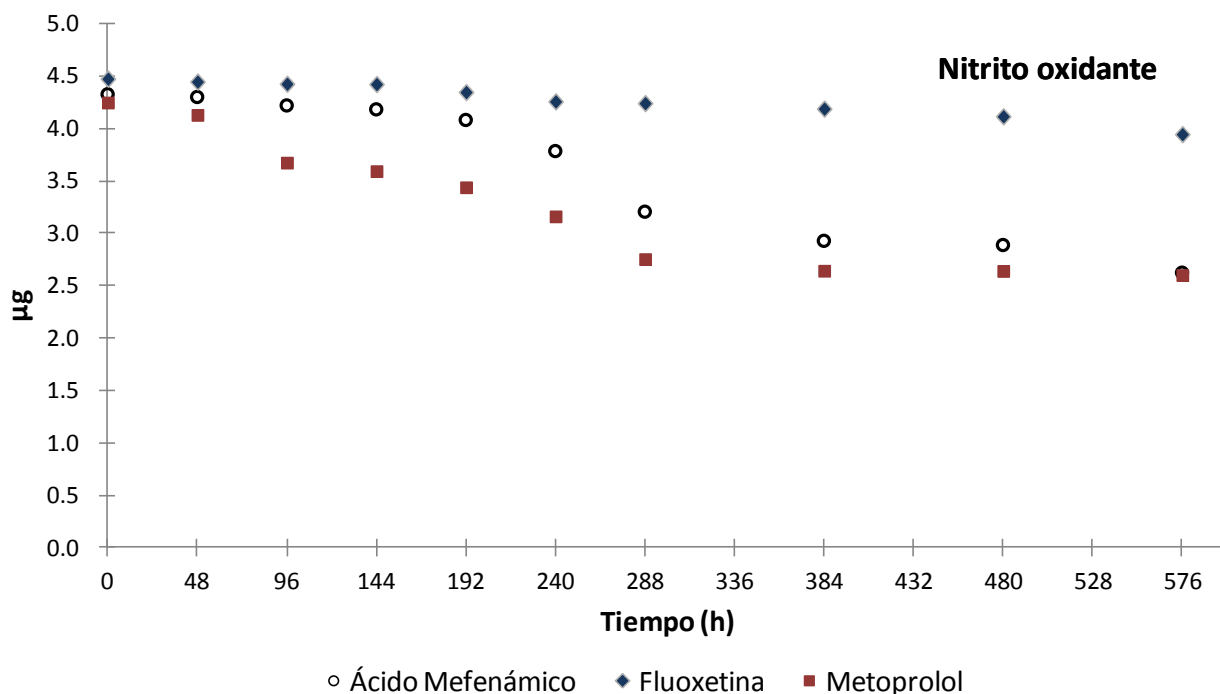


Figura 7.14. Evolución de los fármacos en función del tiempo considerando la fase líquida y sólida en la biomasa nitrito oxidante

Además del seguimiento a las concentraciones de los compuestos farmacéuticos, se midió el consumo de nitritos para verificar la actividad de las bacterias nitrito oxidantes. En la Figura 7.15 se ve un decremento gradual de la concentración de nitritos hasta las 288 horas de experimentación, a diferencia de las bacterias heterótrofas, se observó que a partir de las 288 horas, cuando ya no existió una remoción adicional considerable de N-NO_2 , la eliminación de los fármacos dejó también de ser significativa, principalmente para el caso del metoprolol y en un menor grado para el ácido mefenámico.

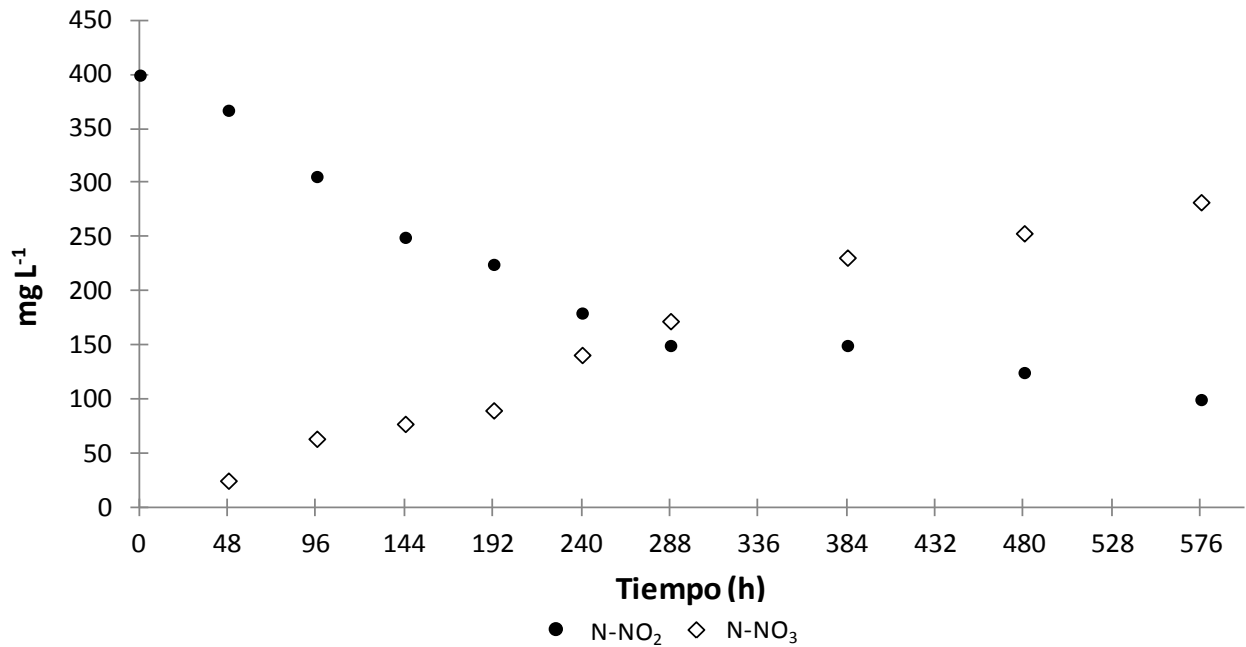


Figura 7.15. Remoción de N-NO₂ en función del tiempo en la biomasa nitrito oxidante

Consorcio amonio oxidante

En los experimentos con biomasa amonio oxidante, se encontró que después de 576 horas se removieron 19.773 $\mu\text{g gSSV}^{-1}$ de ácido mefenámico, 19.988 $\mu\text{g gSSV}^{-1}$ fluoxetina y 14.41 $\mu\text{g gSSV}^{-1}$ metoprolol, por lo tanto la fluoxetina y el ácido mefenámico fueron los compuestos con mayores remociones (Figura 7.16 y Tabla 7.6).

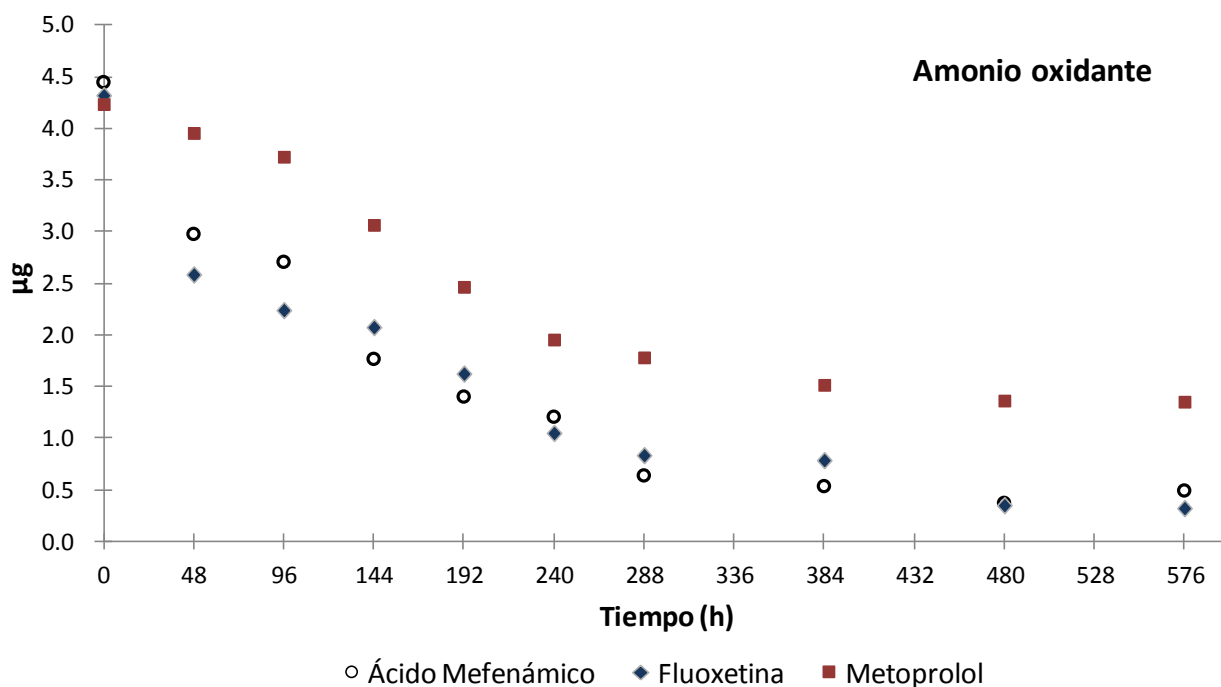


Figura 7.16. Evolución de los fármacos en función del tiempo para la fase líquida en la biomasa amonio oxidante

Tabla 7.6. Evolución de los fármacos en función del tiempo para la fase líquida y sólida en la biomasa amonio oxidante

Amonio oxidante									
Tiempo (h)	Á. Mefenámico		Fluoxetina		Metoprolol		N-NH ₄ mg L ⁻¹	N-NO ₂ mg L ⁻¹	N-NO ₃ mg L ⁻¹
	µg	µg	µg	µg	µg	µg			
	Fase líquida	Fase sólida	Fase líquida	Fase sólida	Fase líquida	Fase sólida			
0	4.4400		4.3150		4.2300		150.5		
48	2.9700	0.4982	2.5800	0.9713	3.9500	0.1536	123.75	10	15
96	2.7000	0.4766	2.2350	1.0350	3.7200	0.1688	117.5	13	24
144	1.7600	0.5036	2.0700	0.9750	3.0600	0.1991	109.37	25	29
192	1.3950	0.4725	1.6200	0.8858	2.4600	0.2453	94.37	25	30
249	1.2000	0.3686	1.0450	0.8858	1.9500	0.1721	88.75	25	34
288	0.6315	0.4658	0.8300	0.9840	1.7770	0.3259	76.87	25	38
384	0.5280	0.4766	0.7820	0.9570	1.5110	0.2655	75.5	25	41
480	0.3655	0.4023	0.3460	0.9150	1.3590	0.2453	67	13	53
576	0.4855	0.3983	0.3175	0.9533	1.3480	0.2391	56	13	60

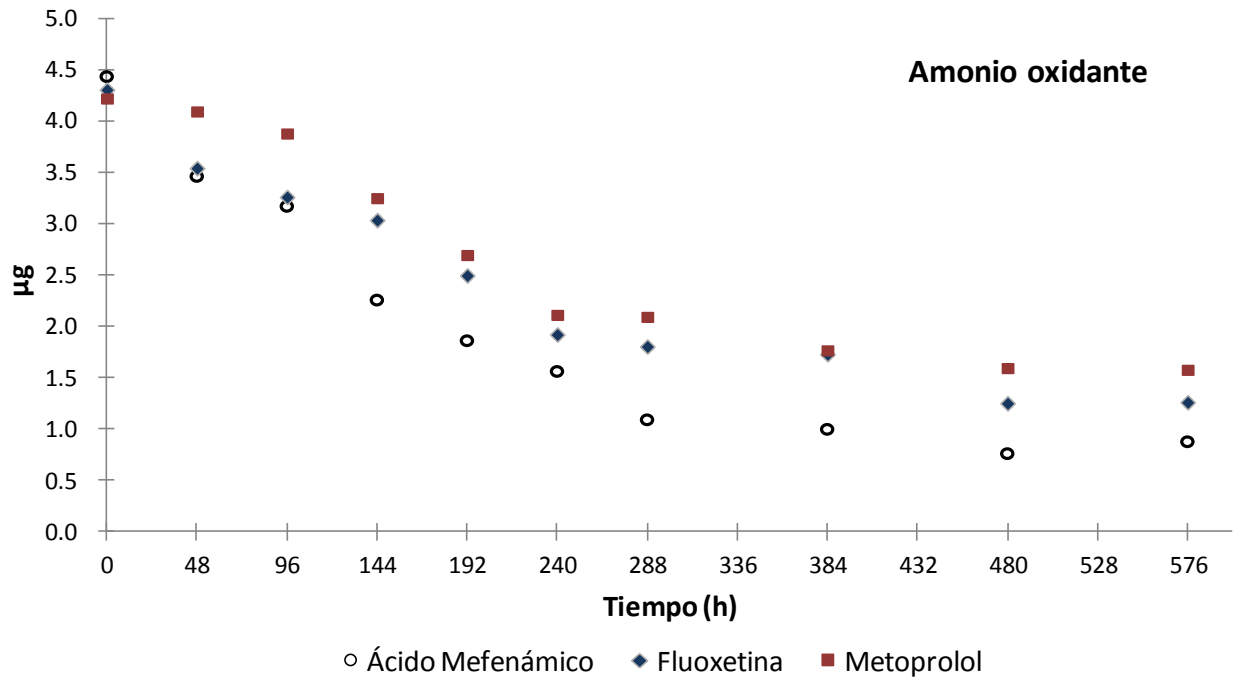


Figura 7.17. Evolución de los fármacos en función del tiempo considerando la fase líquida y sólida en la biomasa amonio oxidante

Al considerar el papel de la sorción en la remoción, se observa que ahora es el ácido mefenámico el compuesto que presenta mayor biodegradación, seguido de la fluoxetina y por último el metoprolol (17.781 $\mu\text{g gSSV}^{-1}$ de ácido mefenámico, 15.221 $\mu\text{g gSSV}^{-1}$ fluoxetina y 13.215 $\mu\text{g gSSV}^{-1}$ metoprolol).

Nuevamente al igual que con el consorcio nitrito oxidante, a partir de las 288 horas cuando la remoción de N-NH_4 dejó de ser considerable, la biodegradación de los tres fármacos también dejó de ser significativa.

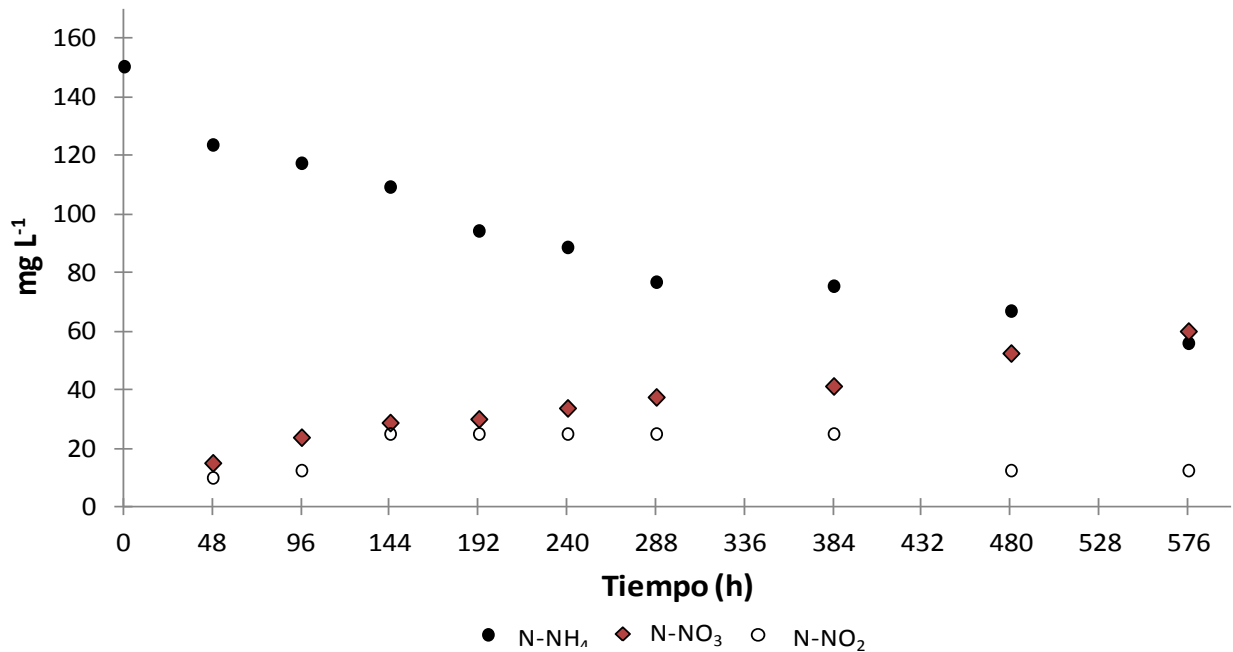


Figura 7.18. Remoción de N-NH₄, producción de N-NO₂ y N-NO₃ en función del tiempo en la biomasa nitrito oxidante

Las Figuras 7.19, 7.20 y 7.21 muestran la biodegradación de cada compuesto farmacéutico con cada uno de los consorcios microbianos, lo cual permite visualizar el mejor consorcio para la biodegradación de cada compuesto. De acuerdo a los resultados, el ácido mefenámico es claramente mejor biodegradado por el consorcio amonio oxidante, después por las bacterias heterótrofas y al último el consorcio nitrito oxidante. La Tabla 7.7 contiene las tasas de biodegradación de cada compuesto con cada consorcio microbiano.

La fluoxetina fue mejor biodegradada al término de las 576 horas por las bacterias heterótrofas, pero esto solo ocurrió una vez que la materia orgánica fue consumida, antes de esto la biomasa amonio oxidante tuvo una mayor capacidad de eliminación de la fluoxetina, mientras que el consorcio nitrito oxidante no logró su biodegradación.

El metoprolol tuvo mayor eliminación mediante el consorcio amonio oxidante, posteriormente por las bacterias heterótrofas después el consumo de la materia orgánica y por último el consorcio nitrito oxidante. De manera general el metoprolol fue el compuesto que presentó menores eliminaciones en los tres consorcios microbianos, igualmente el metoprolol fue el fármaco que mostró menores porcentajes de sorción en los tres consorcios (entre 5 y 8%).

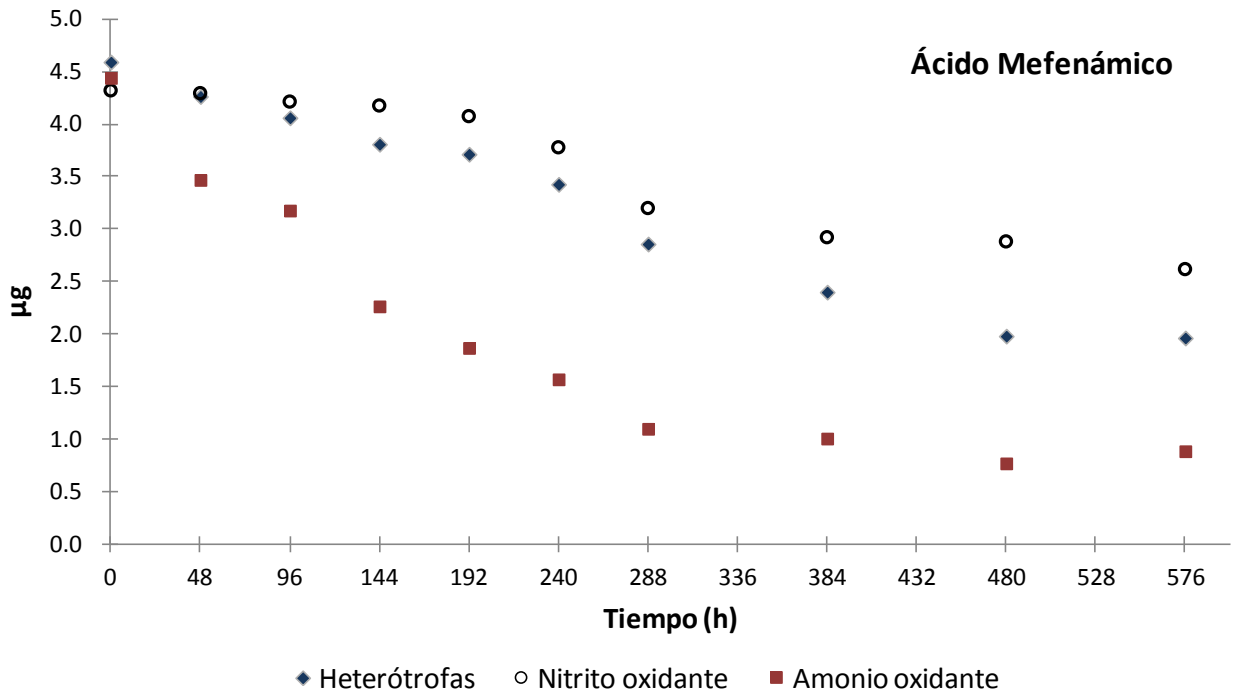


Figura 7.19. Evolución del ácido mefenámico en función del tiempo considerando la fase líquida y sólida

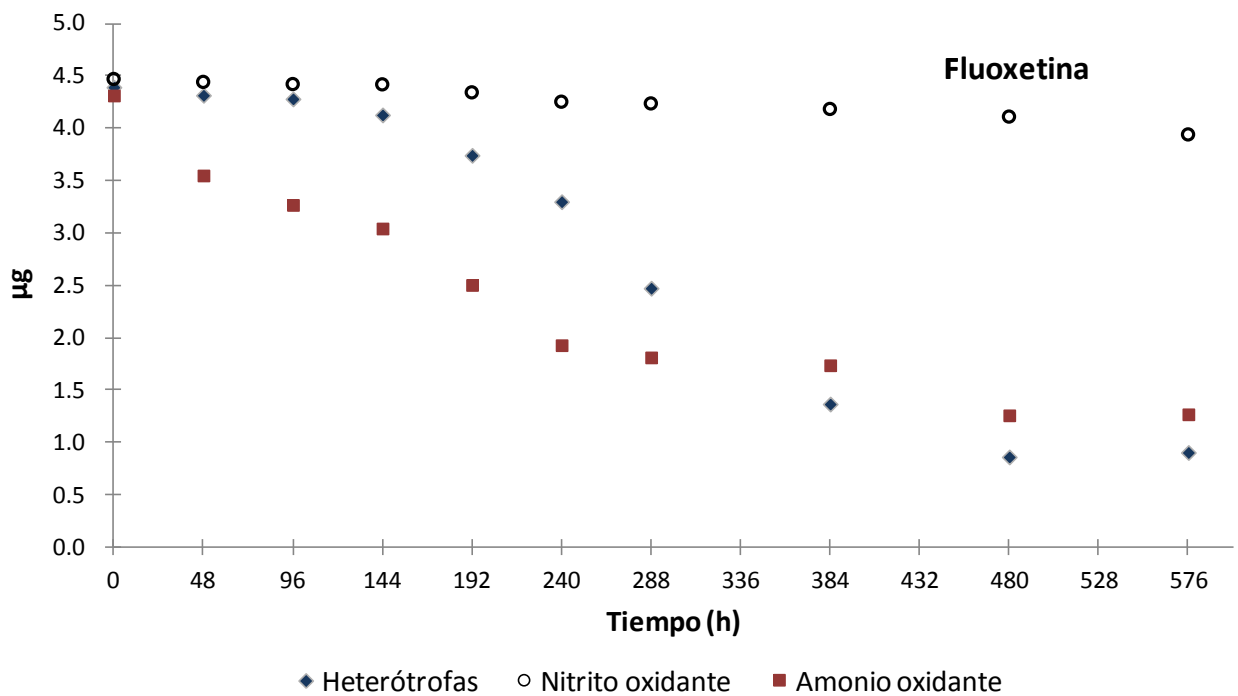


Figura 7.20. Evolución de la fluoxetina en función del tiempo considerando la fase líquida y sólida

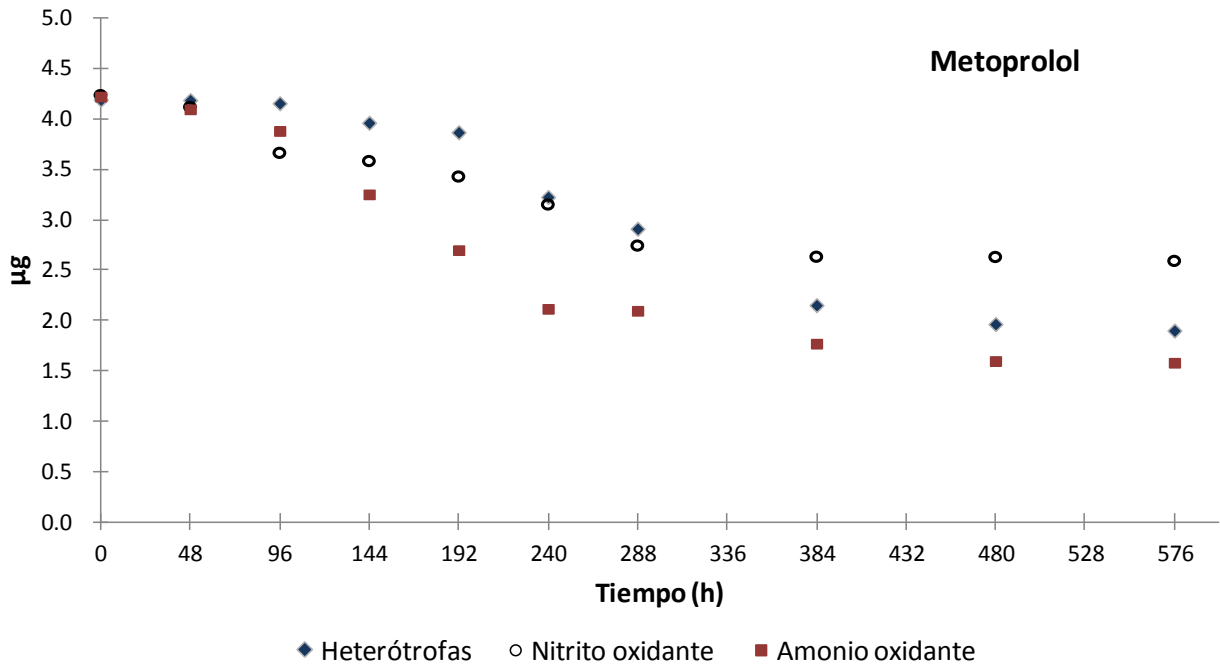


Figura 7.21. Evolución del metoprolol en función del tiempo considerando la fase líquida y sólida

Tabla 7.7. Tasas de biodegradación de los compuestos farmacéuticos en los consorcios microbianos

Tiempo (h)	ÁCIDO MEFENÁMICO			FLUOXETINA			METOPROLOL		
	Heterótofas	Nitrito oxidante	Amonio oxidante	Heterótofas	Nitrito oxidante	Amonio oxidante	Heterótofas	Nitrito oxidante	Amonio oxidante
	$\mu\text{g gSSV}^{-1}$			$\mu\text{g gSSV}^{-1}$			$\mu\text{g gSSV}^{-1}$		
48	1.6395	0.1311	4.8593	0.3865	0.1394	3.8188	0.0254	0.5906	0.6322
96	2.6556	0.5334	6.3173	0.5590	0.2431	5.2250	0.1812	2.8677	1.7063
144	3.9150	0.7204	10.8823	1.3239	0.2570	6.3500	1.1507	3.2739	4.8544
192	4.3908	1.2268	12.8625	3.2530	0.6385	9.0463	1.6230	4.0439	7.6238
240	5.8246	2.7109	14.3573	5.4660	1.0848	11.9213	4.8363	5.4327	10.5394
288	8.6675	5.6045	16.7138	9.5968	1.1673	12.5050	6.4114	7.4714	0.0962
384	10.9588	6.9938	17.1773	15.1275	1.4308	12.8800	10.2079	8.0261	12.2675
480	13.0543	7.1944	18.3610	17.6537	1.7960	15.2700	11.1457	8.0375	13.1288
576	13.1435	8.5129	17.7813	17.4404	2.6476	15.2213	11.4684	8.2326	13.2147

Tabla 7.8. Porcentajes de biodegradación de los compuestos farmacéuticos en los consorcios microbianos

Tiempo (h)	ÁCIDO MEFENÁMICO			FLUOXETINA			METOPROLOL		
	Heterótofas	Nitrito oxidante	Amonio oxidante	Heterótofas	Nitrito oxidante	Amonio oxidante	Heterótofas	Nitrito oxidante	Amonio oxidante
	% Biodegradación			% Biodegradación			% Biodegradación		
48	7.1423	0.6072	21.8885	1.7590	0.6235	17.6999	0.1211	2.7844	2.9891
96	11.5691	2.4702	28.4561	2.5442	1.0875	24.2178	0.8627	13.5187	8.0674
144	17.0553	3.3361	49.0191	6.0260	1.1500	29.4322	5.4793	15.4340	22.9521
192	19.1282	5.6815	57.9392	14.8063	2.8569	41.9293	7.7279	19.0639	36.0461
240	25.3745	12.5544	64.6723	24.8787	4.8536	55.2549	23.0284	25.6107	49.8316
288	37.7596	25.9544	75.2872	43.6800	5.2227	57.9606	30.5284	35.2217	50.2866
384	47.7415	32.3884	77.3750	68.8535	6.4017	59.6987	48.6060	37.8367	58.0024
480	56.8701	33.3172	82.7072	80.3516	8.0355	70.7764	53.0713	37.8905	62.0745
576	57.2589	39.4236	80.0957	79.3807	11.8457	70.5504	54.6079	38.8103	62.4808

Determinación del equilibrio de sorción

El equilibrio de sorción es alcanzado cuando las tasas de sorción y desorción son iguales. Los experimentos para la determinación del tiempo necesario en establecer un equilibrio entre las fases líquida y sólida indicaron que el equilibrio para el ácido mefenámico, la fluoxetina y el metoprolol puede ser alcanzado después de 24 horas. Las Figuras 7.22, 7.23 y 7.24 exhiben las disminuciones de los fármacos en las fases líquidas debidas a la sorción.

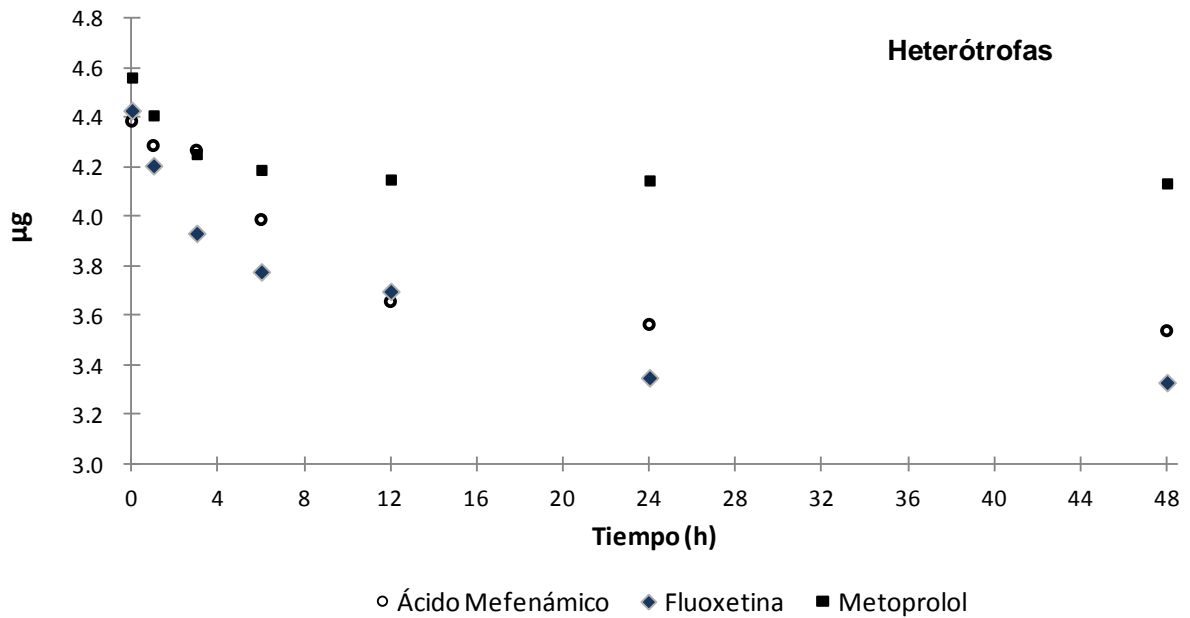


Figura 7.22. Evolución de los fármacos en función del tiempo en la fase líquida en la biomasa heterótrofa inactiva

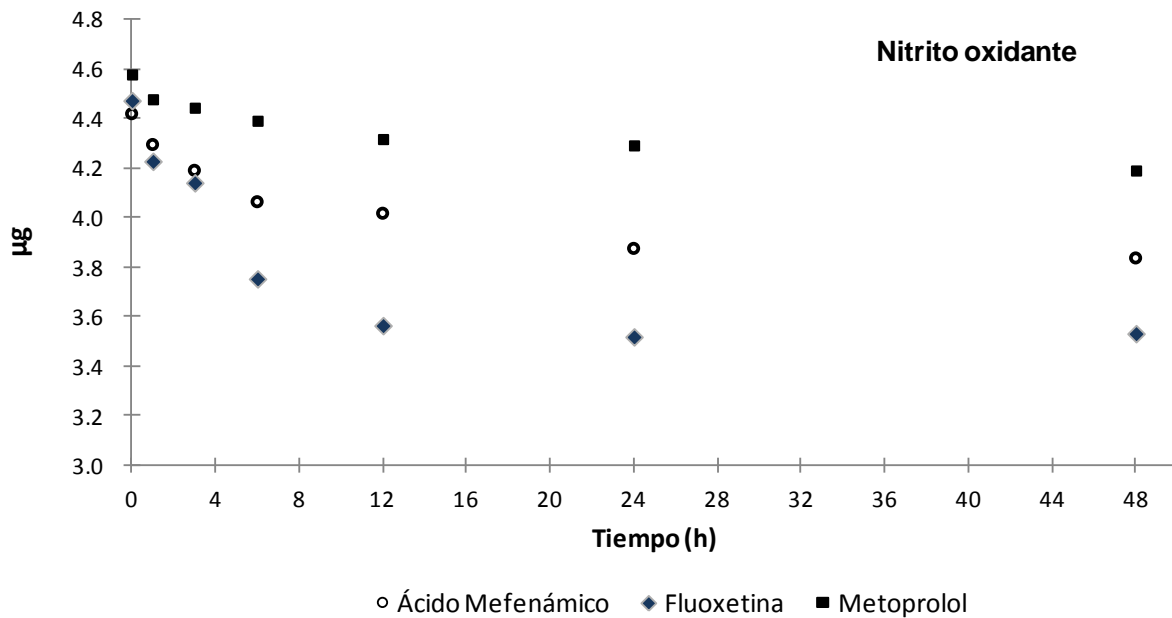


Figura 7.23. Evolución de los fármacos en función del tiempo en la fase líquida en la biomasa nitrito oxidante inactiva

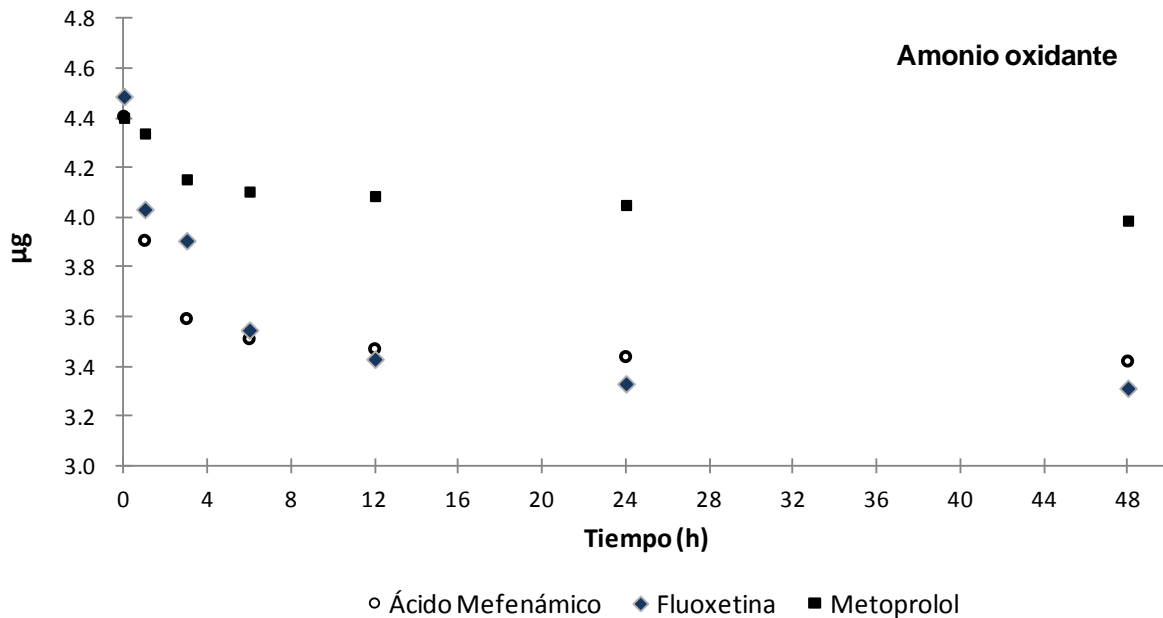


Figura 7.24. Evolución de los fármacos en función del tiempo en la fase líquida en la biomasa amonio oxidante inactiva

Tabla 7.9. Evolución de los fármacos en función del tiempo para la fase líquida en la biomasa inactiva

Tiempo (h)	Heterótrofas			Nitrito oxidante			Amonio oxidante		
	µg ÁMefenámico	µg Fluoxetina	µg Metoprolol	µg ÁMefenámico	µg Fluoxetina	µg Metoprolol	µg ÁMefenámico	µg Fluoxetina	µg Metoprolol
0	4.3839	4.4281	4.5617	4.4188	4.4732	4.5789	4.4055	4.4865	4.4010
1	4.2853	4.2056	4.4089	4.2945	4.2281	4.4788	3.9060	4.0320	4.3380
3	4.2665	3.9324	4.2525	4.1902	4.1413	4.4446	3.5910	3.9060	4.1535
6	3.9866	3.7770	4.1887	4.0635	3.7537	4.3920	3.5100	3.5460	4.1040
12	3.6557	3.6981	4.1499	4.0170	3.5651	4.3181	3.4695	3.4290	4.0860
24	3.5633	3.3495	4.1461	3.8751	3.5195	4.2926	3.4380	3.3300	4.0500
48	3.5379	3.3301	4.1343	3.8365	3.5325	4.1912	3.4200	3.3120	3.9870

Determinación del coeficiente de distribución sólido-agua (K_d)

La expresión más simple del equilibrio de sorción es la isoterma de sorción lineal, una forma especial de la isoterma de Freundlich que ocurre cuando el valor de n es 1. Cuando el valor de n es la unidad, el modelo de Freundlich se convierte en un modelo de sorción lineal simple el cual describe la sorción como la partición entre las fases líquida y sólida (Zhao *et al.*, 2008). La isoterma lineal es válida para especies disueltas que están presentes a una concentración menor que la mitad de su solubilidad como es el caso de los compuestos farmacéuticos en estudio (Ternes y Joss, 2006).

En las Figuras 7.25, 7.26 y 7.27 se muestran las isotermas de sorción obtenidas. La pendiente representa el coeficiente K_D en $L g^{-1}$. La Tabla 7.10, contiene los coeficientes de sorción obtenidos para cada biomasa inactivada y los coeficientes encontrados en la bibliografía estudiada.

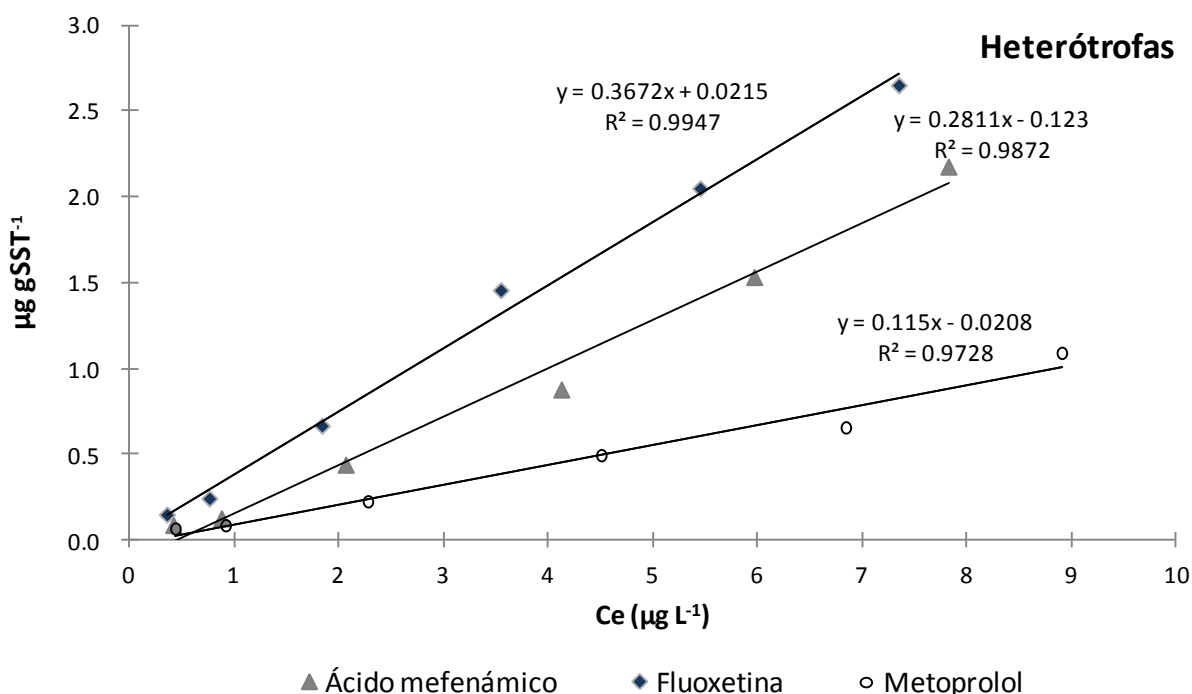


Figura 7.25. Isotermas de sorción de los fármacos en la biomasa heterótrofa inactiva

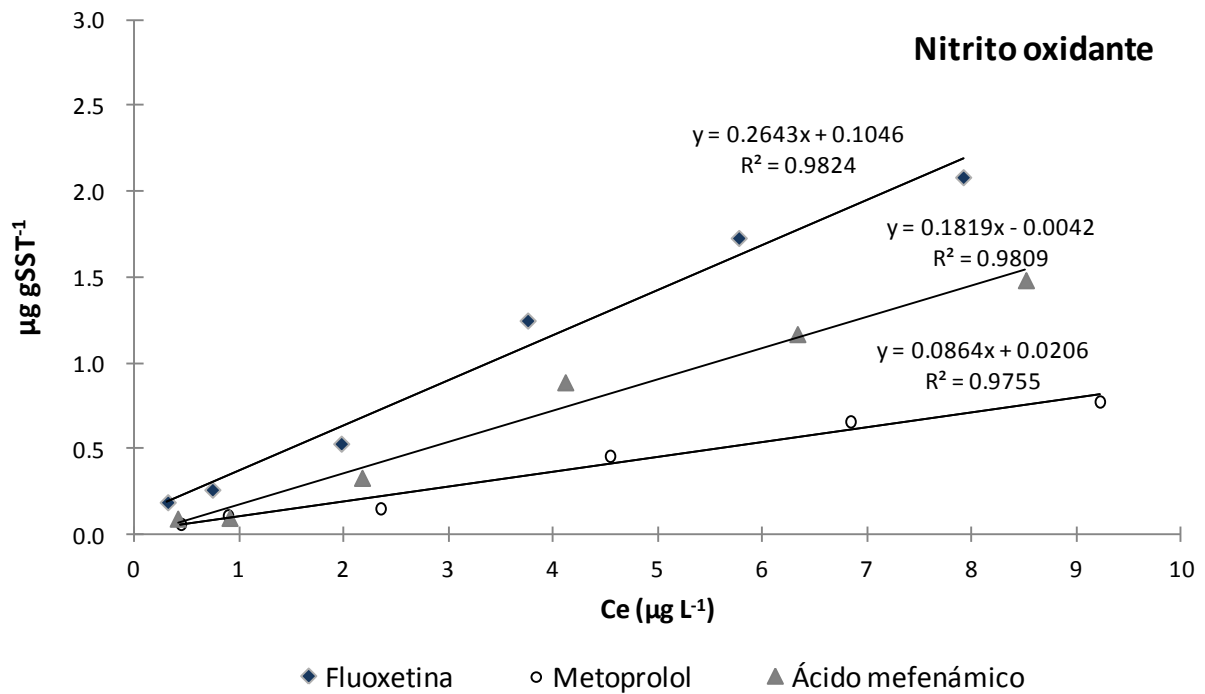


Figura 7.26. Isothermas de sorción de los fármacos en la biomasa nitrito oxidante inactiva

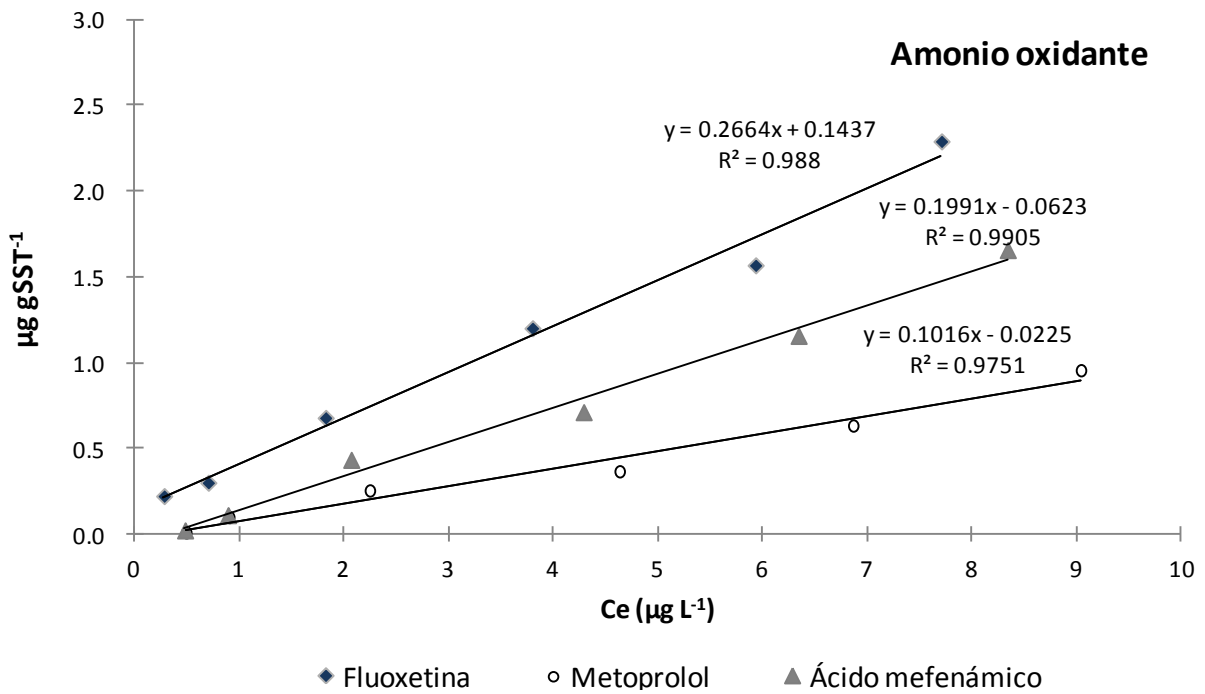


Figura 7.27. Isothermas de sorción de los fármacos en la biomasa amonio oxidante inactiva

Tabla 7.10. Coeficientes de sorción de los compuestos farmacéuticos

Compuesto	$\log K_d$ ($L\ kg_{SS}^{-1}$)	$\log K_d$ ($L\ kg_{SST}^{-1}$) biomasa heterótrofa	$\log K_d$ ($L\ kg_{SST}^{-1}$) biomasa nitrito oxidante	$\log K_d$ ($L\ kg_{SST}^{-1}$) biomasa amonio oxidante
Ácido mefenámico	2.4-4.27 ^a	2.45	2.26	2.3
Fluoxetina	2.9-4.1 ^d 3.77-4.0 ^c	2.56	2.42	2.43
Metoprolol	0.2-0.9 ^d 1.8 ^b	2.06	1.94	2.00

Referencias: ^a Radjenovic *et al.*, 2009; ^b Wick *et al.*, 2009; ^c Mendez *et al.*, 2011; ^d Lahti, 2012

Los compuestos con $K_d > 500\ L\ kg^{-1}$ ($\log K_d > 2.7$) tienden a sorberse al lodo y a las partículas. La mayoría de los compuestos farmacéuticos poseen un $\log K_d < 2.7$ como puede observarse en el caso del ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol en este estudio, por lo que la sorción no se considera significativa. Una alta constante de sorción ($\log K_d > 4$), confirmaría una buena tendencia a la sorción (Verlicchi *et al.*, 2012).

Tabla 7.11. Concentraciones de los fármacos en las pruebas de sorción

Biomasa:		Heterótrofa			Nitrito oxidante			Amonio oxidante		
$\mu g\ L^{-1}$	$\mu g\ L^{-1}$	$\mu g\ L^{-1}$	$\mu g\ L^{-1}$	$\mu g\ L^{-1}$	$\mu g\ L^{-1}$	$\mu g\ L^{-1}$	$\mu g\ L^{-1}$	$\mu g\ L^{-1}$	$\mu g\ L^{-1}$	
Á.Mefenámico	Fluoxetina	Metoprolol	Á.Mefenámico	Fluoxetina	Metoprolol	Á.Mefenámico	Fluoxetina	Metoprolol		
0.4127	0.3517	0.4332	0.4073	0.3117	0.4377	0.4778	0.2778	0.4889		
0.8733	0.7578	0.9137	0.9029	0.7386	0.8882	0.8889	0.7000	0.9000		
2.0608	1.8340	2.2744	2.1696	1.9706	2.3472	2.0667	1.8222	2.2449		
4.1231	3.5444	4.5054	4.1127	3.7531	4.5411	4.2889	3.8000	4.6333		
5.9675	5.4510	6.8437	6.3321	5.7719	6.8405	6.3444	5.9333	6.8667		
7.8243	7.3498	8.9094	8.5179	7.9178	9.2247	8.3444	7.7111	9.0444		

Cantidades cuantificadas de los duplicados de los compuestos farmacéuticos, para cada tiempo de muestreo en la fase líquida y sólida, en las diferentes biomasa durante las pruebas de biodegradabilidad.

ÁCIDO MEFENÁMICO

Tiempo (h)	Heterótrofas		Nitrito oxidante		Amonio oxidante	
	µg Fase líquida	µg Fase sólida	µg Fase líquida	µg Fase sólida	µg Fase líquida	µg Fase sólida
0	4.5667		4.3421		4.4700	
	4.6151		4.2953		4.4100	
48	3.7411	0.5191	3.9495	0.3149	2.7300	0.4860
	3.7481	0.5178	3.9986	0.3220	3.2100	0.5103
96	3.5242	0.6520	3.8331	0.3788	2.6700	0.4941
	3.2992	0.6442	3.8710	0.3413	2.7300	0.4590
144	3.1150	0.6415	3.5435	0.5739	1.8300	0.4941
	3.2300	0.6293	3.6366	0.5953	1.6900	0.5130
192	2.9970	0.6433	3.3433	0.7443	1.4100	0.5157
	3.0583	0.7269	3.3174	0.7417	1.3800	0.4293
240	2.5015	0.7203	2.9452	0.7736	1.1700	0.4887
	2.8276	0.8026	3.0374	0.7968	1.2300	0.2484
288	2.0674	0.8232	2.4322	0.7945	0.6230	0.4401
	2.0270	0.7972	2.3939	0.7751	0.6400	0.4914
384	1.7975	0.7637	2.0861	0.8507	0.5370	0.4968
	1.5033	0.7338	2.0701	0.8330	0.5190	0.4563
480	1.1546	0.8364	1.9232	1.0290	0.2150	0.3564
	1.1646	0.8045	1.9225	0.8850	0.5160	0.4482
576	1.1146	0.8220	1.8223	0.7646	0.4810	0.3780
	1.1346	0.8532	1.8145	0.8309	0.4900	0.4185

FLUOXETINA

Tiempo (h)	Heterótrofas		Nitrito oxidante		Amonio oxidante	
	µg	µg	µg	µg	µg	µg
	Fase líquida	Fase sólida	Fase líquida	Fase sólida	Fase líquida	Fase sólida
0	4.3048		4.5404		4.2600	
	4.4834		4.3998		4.3700	
48	4.0812	0.2843	3.9516	0.5123	2.8200	0.9300
	3.9902	0.2780	3.9114	0.5092	2.3400	1.0125
96	3.9695	0.4262	3.4944	0.8570	2.3100	0.9900
	3.7940	0.3750	3.5712	0.9204	2.1600	1.0800
144	3.6720	0.4456	3.5154	0.8630	2.0400	0.9885
	3.5727	0.5684	3.5658	0.8932	2.1000	0.9615
192	3.2056	0.5459	3.4602	0.8765	1.6800	0.8115
	3.1293	0.6063	3.4050	0.9431	1.5600	0.9600
240	2.8411	0.4998	3.3330	0.9647	1.0200	1.0140
	2.7814	0.4795	3.2718	0.9368	1.0700	0.7575
288	1.9038	0.5148	3.3042	1.0091	0.8320	0.9840
	2.0401	0.4908	3.1286	1.0314	0.8280	0.9840
384	0.7897	0.5199	3.1886	0.9940	0.7850	1.0035
	0.8590	0.5687	3.2184	0.9670	0.7790	0.9105
480	0.3255	0.5419	3.1824	1.0354	0.3310	1.0215
	0.3453	0.5141	3.1286	0.8754	0.3610	0.8085
576	0.3162	0.5985	2.9676	1.0710	0.3210	1.0170
	0.3232	0.5742	2.9916	0.8510	0.3140	0.8895

METOPROLOL

Tiempo (h)	Heterótrofas		Nitrito oxidante		Amonio oxidante	
	µg	µg	µg	µg	µg	µg

	Fase líquida	Fase sólida	Fase líquida	Fase sólida	Fase líquida	Fase sólida
0	4.2550		4.2924		4.3500	
	4.1455		4.1927		4.1100	
48	4.1044	0.1338	3.9054	0.3198	3.9900	0.1418
	4.0374	0.1147	3.6987	0.3249	3.9100	0.1654
96	4.0129	0.1642	3.3593	0.3274	3.8100	0.1350
	3.9901	0.1608	3.3438	0.3075	3.6300	0.2025
144	3.8115	0.1668	3.3186	0.3326	3.0900	0.1890
	3.8092	0.1527	3.2029	0.3213	3.0300	0.2093
192	3.6879	0.1978	3.0344	0.3281	2.3700	0.2363
	3.6797	0.1861	3.1696	0.3354	2.5500	0.2543
240	3.0564	0.2092	2.8282	0.3303	2.0100	0.1845
	2.9191	0.2813	2.8388	0.3146	1.8900	0.1598
288	2.5337	0.2915	2.3781	0.3588	1.8100	0.3188
	2.7713	0.2395	2.3815	0.3781	1.7440	0.3330
384	1.8976	0.2701	2.3012	0.3432	1.4850	0.3128
	1.8473	0.3025	2.3085	0.3217	1.5370	0.2183
480	1.6130	0.2791	2.2841	0.3410	1.3680	0.2678
	1.7186	0.3315	2.2658	0.3791	1.3500	0.2228
576	1.5000	0.3509	2.2717	0.3390	1.3360	0.2351
	1.5967	0.3656	2.2642	0.3171	1.3600	0.2430

3.2 Remoción de compuestos emergentes mediante oxidación avanzada

La matriz experimental y los resultados de la remoción de metformina obtenidos en cada proceso se presentan en la Tabla 4.1, en la cual se puede observar que la mayor remoción del fármaco, fue de 56.74% en fotocatalisis heterogénea con un pH de 7, una

concentración de H_2O_2 de 137.5 mg/L, una concentración de dióxido de titanio (TiO_2) de 30 mg/L en un tiempo de reacción de 60 minutos.

La remoción de metformina por foto-Fenton se observa una remoción máxima de 36.59% bajo un pH de 5.5, una concentración de H_2O_2 de 250 mg/L, una concentración de catalizador (Fe^{3+}) de 30 mg/L y un tiempo de reacción de 60 minutos, lo cual pone en manifiesto la efectividad del proceso en la remoción del fármaco, condiciones parecidas fueron reportadas por De la Cruz et al., (2012) en el que evaluó la relación entre concentración de catalizador y H_2O_2 sobre la remoción de diversos fármacos entre ellos la metformina, reportando la mayor remoción en una relación de 1:10 (catalizador: H_2O_2), con un pH próximo a 7.

En cuanto a la remoción de metformina por ferrioxalato se obtuvo una remoción máxima de 22.34%, con un pH de 5.5, una concentración de H_2O_2 de 250 mg/L, una concentración de oxalato férrico de 10 mg/L y un tiempo de reacción de 35 minutos, siendo este el proceso con más baja remoción de metformina con respecto a fotocátalisis heterogénea y foto-Fenton.

Para cada proceso, fotocátalisis heterogénea, foto-Fenton y ferrioxalato, se realizó un análisis estadístico, empleando el software Statgraphics Centurion XV.II, donde se incluyen: Tabla ANOVA, diagrama de Pareto, gráfica de superficie de respuesta, coeficiente de correlación, grafica de efectos principales y valor óptimo de las variables.

Tabla 4.1: Resultados obtenidos a partir del diseño experimental utilizado.

Experimentos	pH	Conc. de H_2O_2 (mg/L)	Conc. de catalizador (mg/L)	Tiempo de reacción (min)	% Remoción de metformina por Fotocátalisis Heterogénea	% Remoción de metformina por Foto-Fenton	% Remoción de metformina por Ferrioxalato
1	5.5	250.0	30	10	8.27	6.83	3.94
2	5.5	25.0	10	35	4.85	10.85	9.95
3	5.5	137.5	50	60	32.56	8.99	0.45
4	4.0	137.5	50	35	23.11	0.12	22.50
5	7.0	25.0	30	35	9.94	33.94	2.79
6	5.5	137.5	30	35	5.15	6.96	6.19
7	7.0	137.5	30	60	56.74	32.61	6.91
8	5.5	250.0	30	60	1.37	36.59	4.00
9	7.0	137.5	10	35	2.86	4.47	21.63
10	4.0	250.0	30	35	6.11	3.72	18.25
11	5.5	250.0	10	35	16.76	3.51	22.34
12	5.5	137.5	50	10	24.91	6.74	5.12
13	4.0	137.5	30	60	8.30	1.56	4.73
14	7.0	250.0	30	35	6.14	16.23	2.73
15	5.5	137.5	30	35	3.41	1.69	1.41
16	5.5	25.0	30	10	17.44	6.16	0.65
17	4.0	137.5	30	10	2.83	7.31	4.33

18	5.5	25.0	50	35	14.75	2.78	3.05
19	5.5	137.5	30	35	12.33	1.55	8.60
20	7.0	137.5	30	10	2.91	1.60	8.97
21	7.0	137.5	50	35	20.16	4.08	3.00
22	5.5	25.0	30	60	32.81	10.22	8.31
23	5.5	137.5	10	60	32.17	31.91	12.84
24	5.5	250.0	50	35	17.46	20.63	7.79
25	4.0	25.0	30	35	9.99	19.01	9.65
26	4.0	137.5	10	35	19.82	23.42	12.21
27	5.5	137.5	10	10	8.41	1.49	8.96

Análisis de varianza para la remoción de metformina por fotocátalisis heterogénea

En la Tabla 4.2 se presenta el análisis de varianza aplicado a los resultados de los experimentos de Fotocátalisis heterogénea. Se compara el valor-P de cada factor y de sus interacciones con el valor del nivel de significancia prefijado para el análisis ($\alpha=0.05$). Si el valor-P es menor a 0.05, se concluye que el efecto correspondiente es estadísticamente diferente de cero, es decir, tal efecto está activo o influye de manera significativa sobre el parámetro de respuesta (% de remoción de metformina). Además mientras más pequeño sea el valor-P de un efecto, este último es más importante. Se determinó que el factor más significativo y que tiene mayor influencia en el proceso es:

- **D: Tiempo de reacción**

Tabla 4.2: ANOVA del diseño Box Benken en la remoción de metformina a través del proceso de fotocátalisis heterogénea

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	68.1157	1	68.1157	0.4500	0.5161
B:Concentración de H ₂ O ₂	94.4724	1	94.4724	0.6300	0.4463
C:Concentración de catalizador	192.641	1	192.641	1.2800	0.284
D:Tiempo de reacción	819.7230	1	819.7230	5.4500	0.0417
AA	7.9707	1	7.9707	0.0500	0.8225
AB	0.0016	1	0.0016	0	0.9975
AC	49.0700	1	49.0700	0.3300	0.5803
AD	584.6720	1	584.6720	3.8900	0.0768
BB	89.6533	1	89.6533	0.6000	0.4578
BC	21.1600	1	21.1600	0.1400	0.7153
;BD	123.9880	1	123.9880	0.8200	0.3851
CC	127.5960	1	127.5960	0.8500	0.3785
CD	64.8830	1	64.8830	0.4300	0.526
DD	208.5830	1	208.5830	1.3900	0.266
Bloques	36.1098	2	18.0549	0.1200	0.8881
Error total	1502.9700	10	150.2970	R ² = 63.8996	
Total (corr.)	4163.3100	26		R ² _{aj} = 6.1390	

Total (corr.)	2900.4100	26	
---------------	-----------	----	--

Los valores de R^2 y R^2_{aj} permiten comparar la variabilidad explicada por el modelo frente a la variación total y cuantificar el porcentaje de variabilidad presente en los datos y que es explicado por el modelo, el análisis de varianza para la remoción de metformina con el proceso de fotocatalisis heterogénea, que se muestra en la Tabla 4.2, indica los parámetros determinantes en el proceso, con un intervalo de confianza del 95%. Se obtiene una $R^2 = 63.8996$, lo cual permite definir que el modelo explica solo el 63.8996% de las variables que afectan la remoción de metformina.

En la Figura 4.1 se muestra el diagrama de Pareto, el cual también fue obtenido con el software estadístico. El diagrama de Pareto compara el valor absoluto de los efectos estandarizados contra el valor crítico de tablas de la distribución T de Student ($t_{\alpha/2, g.l.}$). En la Figura se puede observar la influencia (positiva o negativa) de cada factor y sus interacciones. Por lo cual, un incremento en las variables con efecto positivo aumentaría el porcentaje de remoción de metformina.

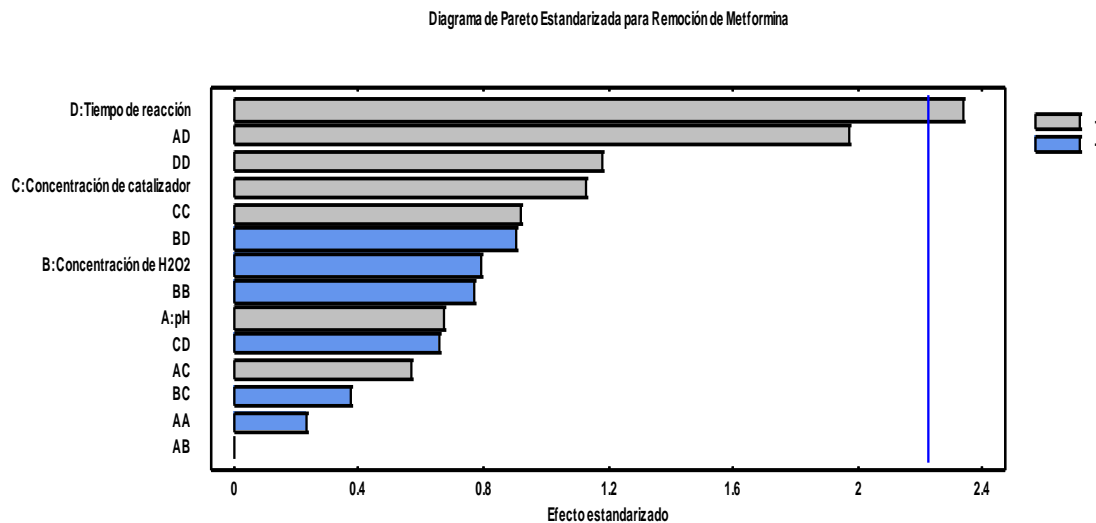


Figura 4.1: Diagrama de Pareto estandarizado para el diseño Box Behnken.

Efectos de las interacciones entre variables que afectan la remoción de metformina por fotocatalisis heterogénea

Efecto del pH

El pH es un parámetro complejo dado que está relacionado con el estado de ionización de la superficie del catalizador, así como el estado de ionización de los reactivos y productos, tales como ácidos y aminos (Sauer et al., 2002), con base en los resultados obtenidos (Figura 4.2) se puede observar que para este proceso, el pH en el que se tiene una mayor remoción de metformina es en 7 y a un pH de 4, la remoción del fármaco disminuye.

Efecto de la concentración de dióxido de titanio (TiO₂)

Con el objetivo de determinar la concentración óptima de catalizador, se realizaron los diferentes experimentos determinados por el software, el cual nos permite obtener las condiciones óptimas del proceso (Figura 4.2), en el que se observa que a concentraciones de 50 mg/L de dióxido de titanio (TiO₂) la remoción de meformina se ve favorecida.

Efecto de la concentración de peróxido de hidrogeno (H₂O₂)

La función del H₂O₂ es múltiple, en el proceso de fotocátalisis heterogénea es capaz de reaccionar tanto con huecos como electrones y generar en ambos procesos radicales OH[•], además es capaz de oxidar directamente algunos de los compuestos intermedios generando en el proceso radicales OH[•] adicionales, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Por lo tanto, la adición de H₂O₂ aumenta la velocidad de degradación fotocatalítica, sin embargo un exceso de H₂O₂ puede resultar perjudicial, inhibiendo el proceso, produciendo la recombinación de OH[•] (Pavas et al., 2007), como se aprecia en las siguientes ecuaciones:



En este caso se puede observar que un incremento en la concentración H₂O₂ disminuye la remoción de metformina en el proceso (Figura 4.2), por lo tanto es posible que exista una inhibición por exceso de H₂O₂ en el sistema (ecuaciones 36 y 37), para este proceso una concentración de 25 mg/L de H₂O₂ favorece la remoción del contaminante.

Efecto del tiempo de reacción

El tiempo es un factor determinante en todos los proceso ya que está relacionado con los costos de operación en los sistemas de tratamiento, en este proceso se obtuvo que a mayor tiempo de reacción la remoción de metformina incrementa.

En la Figura 4.2 se presenta el gráfico que ilustra los efectos principales. Se observa que los niveles con mayor peso en los factores principales son los siguientes:

- **pH:** nivel mayor (7)
- **Concentración de agente oxidante:** nivel menor (25 mg/L)
- **Concentración de catalizador:** nivel mayor (50 mg/L)
- **Tiempo de reacción:** nivel mayor (60 min)

Gráfica de Efectos Principales para Remoción de Metformina

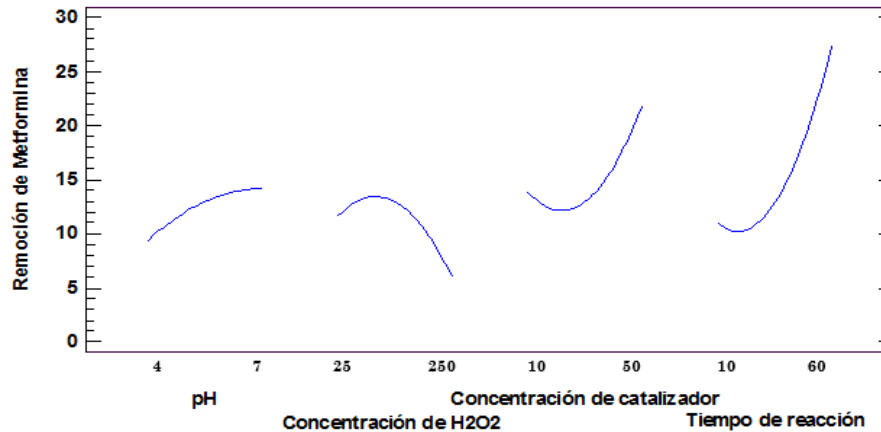


Figura 4.2: Gráfica de efectos principales para la remoción de metformina por Fotocatálisis Heterogénea

La ecuación de regresión o modelo matemático que se ha ajustado a los datos y se obtuvo a partir del software es la siguiente:

$$\begin{aligned} \text{Remoción de Metformina} = & 49.979 - 7.2378 \cdot \text{pH} + 0.163445 \cdot \text{Concentración de H}_2\text{O}_2 - \\ & 0.752999 \cdot \text{Concentración de catalizador} - 1.62918 \cdot \text{Tiempo de reacción} - 0.543333 \cdot \text{pH}^2 + \\ & 0.000118519 \cdot \text{pH} \cdot \text{Concentración de H}_2\text{O}_2 + 0.11675 \cdot \text{pH} \cdot \text{Concentración de catalizador} + \\ & 0.3224 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tiempo de reacción} - 0.000323951 \cdot \text{Concentración de H}_2\text{O}_2^2 - \\ & 0.00102222 \cdot \text{Concentración de H}_2\text{O}_2 \cdot \text{Concentración de catalizador} - \\ & 0.00197956 \cdot \text{Concentración de H}_2\text{O}_2 \cdot \text{Tiempo de reacción} + 0.0122281 \cdot \text{Concentración de} \\ & \text{catalizador}^2 - 0.008055 \cdot \text{Concentración de catalizador} \cdot \text{Tiempo de reacción} + \\ & 0.010006 \cdot \text{Tiempo de reacción}^2 \end{aligned}$$

La superficie de respuesta estimada del análisis de varianza se presenta en la Figura 4.3 ilustrando el efecto de la concentración de catalizador y tiempo de reacción sobre la remoción de metformina. Los mejores valores de los factores evaluados para obtener una máxima remoción de metformina se muestran en la Tabla 4.3.

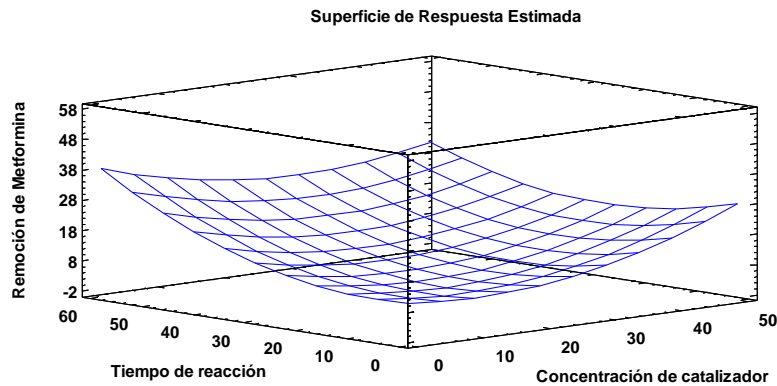


Figura 4.3: Superficie de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de metformina por fotocátalisis heterogénea.

Tabla 4.3: Mejores valores de los factores evaluados para lograr la mayor remoción de metformina por fotocátalisis heterogénea.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	4.0	7.0	7.0
Concentración de H ₂ O ₂	25.0	250.0	26.3639
Concentración de catalizador	10.0	50.0	50.0
Tiempo de reacción	10.0	60.0	58.0413
% remoción MTF = 52.9629			

Con base en los resultados obtenidos en este diseño experimental, se puede concluir que los factores más significativos en la remoción de metformina con fotocátalisis heterogénea fueron concentración de catalizador y tiempo de reacción.

Análisis de varianza para la remoción de metformina por foto-Fenton

El análisis de varianza en la remoción de metformina que se muestra en la Tabla 4.4, indica los parámetros más determinantes en el proceso, con un intervalo de confiabilidad del 95%. Se obtiene un $R^2 = 74.2245$, lo cual permite definir que el modelo explica el 74.2245% de las variables que afectan la remoción de metformina. Los factores que poseen un valor-P inferior a 0.05 se consideran como los más importantes a la hora de obtener la máxima eficiencia. Para este caso la variación en las concentraciones o niveles resultan los más relevantes en la remoción del contaminante.

El factor más significativo para la remoción de metformina en este proceso fue:

- **Tiempo de reacción**

Tabla 4.4: ANOVA del diseño Box Benken en la remoción de metformina a través del proceso foto-Fenton

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	119.0070	1	119.0070	1.4200	0.2613
B:Concentración de H ₂ O ₂	0.9240	1	0.9240	0.0100	0.9185
C:Concentración de catalizador	134.6030	1	134.6030	1.6000	0.2341
D:Tiempo de reacción	701.5050	1	701.5050	8.3600	0.0161
AA	125.7120	1	125.7120	1.5000	0.2491
AB	1.4641	1	1.4641	0.0200	0.8976
AC	131.2170	1	131.2170	1.5600	0.2397
AD	337.8240	1	337.8240	4.0200	0.0727
BB	237.2740	1	237.2740	2.8300	0.1237
BC	74.9090	1	74.9090	0.8900	0.3671
BD	165.1230	1	165.1230	1.9700	0.1911
CC	0.2945	1	0.2945	0	0.9539
CD	198.3870	1	198.3870	2.3600	0.1553
DD	152.5110	1	152.5110	1.8200	0.2075
Bloques	169.1940	2	84.5970	1.0100	0.3993
Error total	839.5520	10	83.9552	R ² = 74.2245	
				R ² _{aj} = 32.9838	
Total (corr.)	3257.1800	26			

En la Figura 4.4, se presenta el diagrama de Pareto, en el cual se puede observar la influencia positiva o negativa de los factores significativos en la variable de respuesta.

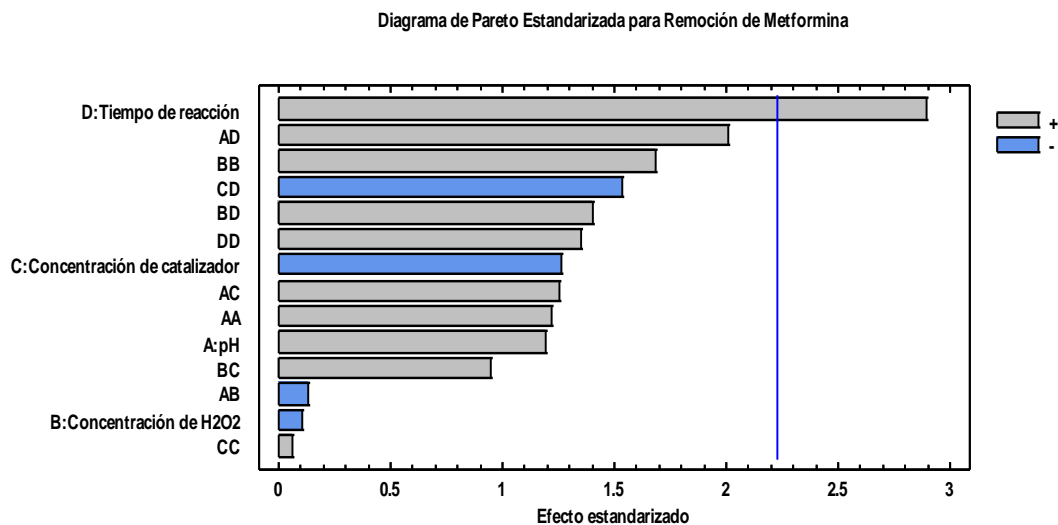


Figura 4.4: Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de metformina por foto-Fenton

Efectos de las interacciones entre variables que afectan la remoción de metformina por foto-Fenton

Efectos del pH

En la mayoría de los casos se ha observado que el pH óptimo en la reacción foto-Fenton es de 3 (Tang y Huang, 1996), sin embargo para este caso la remoción de metformina se vio favorecida a niveles cercanos a 7.

Efecto de la concentración de peróxido de hidrogeno (H₂O₂)

La velocidad de degradación del contaminante depende de la concentración de H₂O₂ presente en el sistema, a medida que la dosificación de H₂O₂ es mayor la generación de radicales OH[•], sin embargo la velocidad de reacción puede verse afectada negativamente debido posiblemente a la autodescomposición del H₂O₂ en oxígeno y agua. Para este caso la remoción de metformina se ve favorecida en concentraciones de 250 mg/L de H₂O₂.

Efecto de la concentración del ion férrico (Fe³⁺)

Al igual que sucede con el H₂O₂, la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de hierro empleada, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción. En este caso la remoción se ve afectada por el exceso de catalizador en el sistema, habiendo una mayor remoción de metformina a medida que la concentración del catalizador es menor (10 mg/L), esto posiblemente al incremento de la turbidez (Anexo D) en la disolución, lo que dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso foto-Fenton,

Efecto del tiempo de reacción

Para este proceso la remoción de metformina se ve favorecida a medida que el tiempo de reacción es mayor, encontrando la remoción máxima a 60 minutos de iniciar el proceso. En la Figura 4.5 se presenta el gráfico de efectos principales para la remoción de metformina a través del proceso foto-Fenton. Los niveles con mayor peso en la variable de respuesta son los siguientes:

- **pH:** nivel mayor (7)
- **Concentración de agente oxidante:** nivel mayor (250 mg/L)
- **Concentración de catalizador:** nivel menor (10 mg/L)
- **Tiempo de reacción:** nivel mayor (60 min)

Gráfica de Efectos Principales para Remoción de Metformina

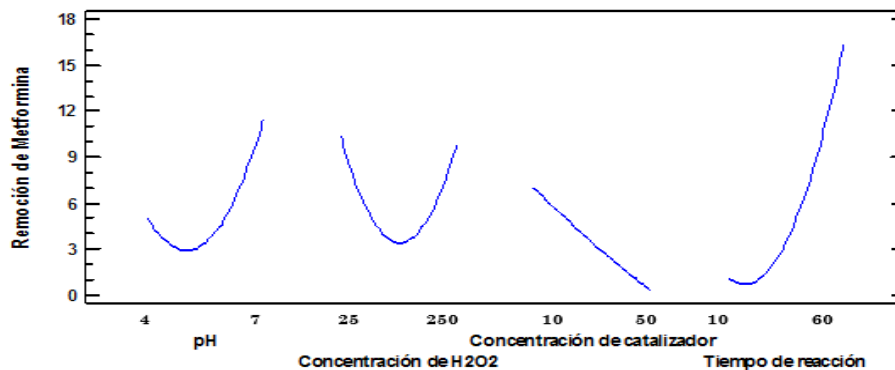


Figura 4.5: Gráfica de efectos principales para la remoción de meformina por foto-Fenton.

La ecuación de regresión o modelo matemático que se ha ajustado a los datos y se obtuvo a partir del software es la siguiente:

$$\begin{aligned} \text{Remoción de Metformina} = & 152.862 - 35.448 \cdot \text{pH} - 0.265332 \cdot \text{Concentración de H}_2\text{O}_2 - 1.02423 \cdot \text{Concentración de catalizador} \\ & - 1.53251 \cdot \text{Tiempo de reacción} + 2.15778 \cdot \text{pH}^2 - 0.00358519 \cdot \text{pH} \cdot \text{Concentración de H}_2\text{O}_2 \\ & + 0.190917 \cdot \text{pH} \cdot \text{Concentración de catalizador} + 0.245067 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tiempo de reacción} \\ & + 0.000527012 \cdot \text{Concentración de H}_2\text{O}_2^2 + 0.00192333 \cdot \text{Concentración de H}_2\text{O}_2 \cdot \text{Concentración de catalizador} \\ & + 0.00228444 \cdot \text{Concentración de H}_2\text{O}_2 \cdot \text{Tiempo de reacción} + 0.0005875 \cdot \text{Concentración de catalizador}^2 \\ & - 0.014085 \cdot \text{Concentración de catalizador} \cdot \text{Tiempo de reacción} + 0.008556 \cdot \text{Tiempo de reacción}^2 \end{aligned}$$

La superficie de respuesta estimada del análisis de varianza se presenta en la Figura 4.6 ilustrando el efecto de la concentración de catalizador y tiempo de reacción sobre la remoción de metformina. Los mejores valores de los factores evaluados para obtener una máxima remoción de metformina se muestran en la Tabla 4.5.

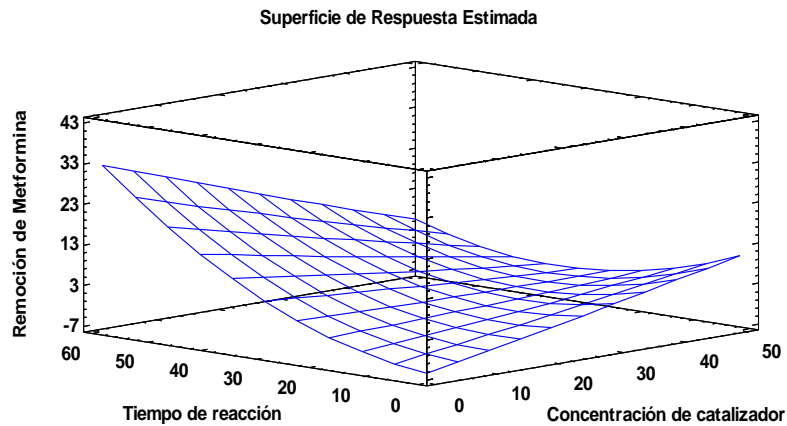


Figura 4.6: Superficie de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de metformina por foto-Fenton.

Tabla 4.5: Mejores valores de los factores evaluados para lograr la mayor remoción de metformina por foto-Fenton.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	4.0	7.0	6.9
Concentración de H ₂ O ₂	25.0	250.0	250.0
Concentración de catalizador	10.0	50.0	22.3
Tiempo de reacción	10.0	60.0	60.0
% remoción MTF = 45.4335			

Con base en los resultados obtenidos en este diseño experimental, se puede concluir que los factores más significativos en la remoción de metformina con foto-Fenton fueron concentración de catalizador y tiempo de reacción.

Análisis de varianza para la remoción de metformina por ferrioxalato

El análisis de varianza en la remoción de metformina que se muestra en la Tabla 4.5, indica los parámetros más determinantes en el proceso, con un intervalo de confiabilidad del 95%. Se obtiene un $R^2 = 81.1061$, lo cual permite definir que el modelo explica el 81.1061% de las variables que afectan la remoción de metformina. Los factores que poseen un valor-P inferior a 0.05 se consideran como los más importantes a la hora de obtener la máxima eficiencia. Se determinó que los factores significativos, de mayor a menor influencia son:

- **AC : interacción pH-concentración de catalizador**
- **C : Concentración de catalizador**
- **CC : interacción concentración de catalizador-concentración de catalizador.**

Tabla 4.6: ANOVA del diseño Box Benken en la remoción de metformina a través del proceso ferrioxalato

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	54.7841	1	54.7841	2.6700	0.1330
B:Concentración de H2O2	50.6352	1	50.6352	2.4700	0.1470
C:Concentración de catalizador	176.5630	1	176.5630	8.6200	0.0149
D:Tiempo de reacción	2.3232	1	2.3232	0.1100	0.7432
AA	64.1102	1	64.1102	3.1300	0.1073
AB	18.7489	1	18.7489	0.9200	0.3612
AC	209.0920	1	209.0920	10.2100	0.0096
AD	1.51290	1	1.51290	0.0700	0.7913
BB	1.0130	1	1.0130	0.0500	0.8285
BC	14.6306	1	14.6306	0.7100	0.4178
BD	14.4400	1	14.4400	0.7100	0.4207
CC	132.4460	1	132.4460	6.4700	0.0292
CD	18.2329	1	18.2329	0.8900	0.3677
DD	35.9263	1	35.9263	1.7500	0.2148
bloques	20.7988	2	10.3994	0.5100	0.6166
Error total	204.8210	10	20.4821	R ² = 81.1061 R ² _{aj} = 50.8758	
Total (corr.)	1084.0600	26			

En la Figura 4.7, se presenta el diagrama de Pareto, en el cual se puede observar la influencia positiva o negativa de los factores significativos en la variable de respuesta

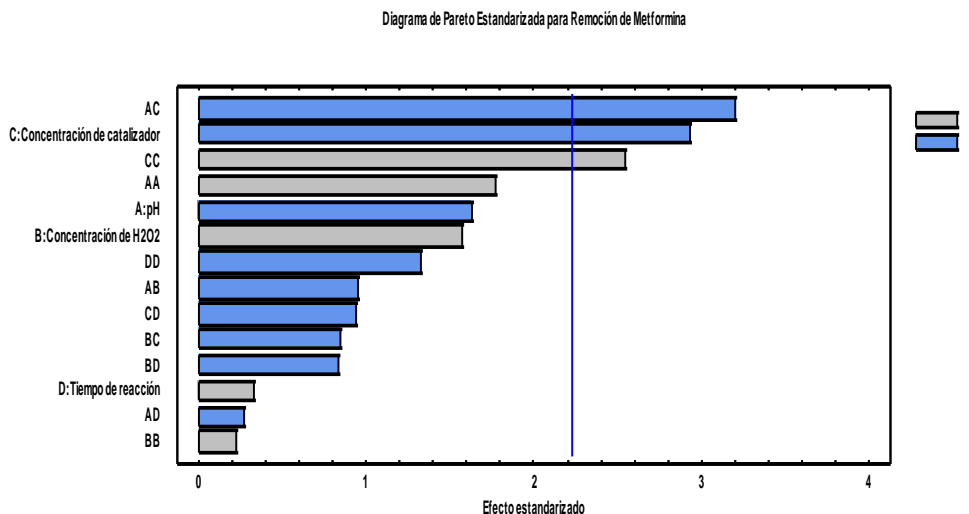
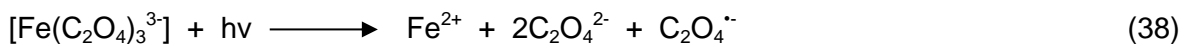


Figura 4.7: Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de metformina por ferrioxalato.

Efectos de las interacciones entre variables que afectan la remoción de metformina por ferrioxalato

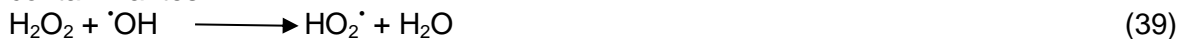
Efectos del pH

Para este proceso la influencia del pH sobre la remoción de metformina se ve favorecida a manera que se encuentra cercano a 4, tal y como lo marca Chen et al., (2007) en intervalos entre 2 y 4.5, las especies predominantes son $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ y $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, las cuales se fotocatalizan más eficiente mente que $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, y al ser irradiados con luz UV/solar el Fe^{3+} se convierte en Fe^{2+} según la ecuación 38 y además se genera una mayor concentración de radicales OH^\bullet por reacción entre el Fe^{2+} generado y el H_2O_2 .



Efecto de la concentración de peróxido de hidrogeno (H_2O_2)

Un exceso de H_2O_2 reduce la actividad catalítica ya que la reacción (ecuación 39) se favorece disminuyendo la cantidad de radicales OH^\bullet disponibles para degradar los contaminantes.



Sin embargo para este proceso la remoción del contaminante se ve favorecida por un incremento de la concentración (250 mg/L) de H_2O_2 en el sistema, lo que indica que el H_2O_2 se encuentra bajo las condiciones óptimas de remoción, en el que se generan la mayor cantidad de radicales OH^\bullet en el proceso.

Efecto de la concentración del oxalato férrico

Al igual que H_2O_2 un exceso de catalizador en el sistema disminuye la eficiencia del proceso, para este caso un incremento en la concentración del catalizador disminuye la remoción de metformina, por lo tanto este proceso trabaja mejor bajo concentraciones de catalizador menor (10 mg/L) ya que de esta manera la eficiencia del proceso incrementa.

Efecto del tiempo de reacción

El tiempo de reacción en que se llevó a cabo la mayor remoción de metformina fue en un punto medio (35 min), ya que en este punto se tiene la remoción máxima, sin embargo a medida que este aumenta la remoción del contaminante disminuye bruscamente.

En la Figura 4.8 se presenta el grafico de efectos principales para la remoción de metformina a través del proceso de ferrioxalato. Los niveles con mayor peso en la variable de respuesta son los siguientes:

- **pH:** nivel menor (4)
- **Concentración de agente oxidante:** nivel mayor (250 mg/L)
- **Concentración de catalizador:** nivel menor (10 mg/L)
- **Tiempo de reacción:** nivel medio (35 min)

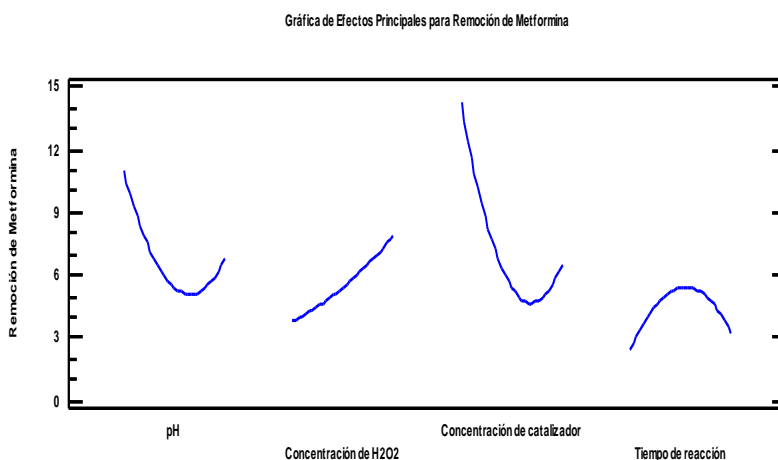


Figura 4.8: Gráfica de efectos principales para la remoción de metformina por ferrioxalato.

La ecuación de regresión o modelo matemático que se ha ajustado a los datos y se obtuvo a partir del software es la siguiente:

$$\begin{aligned} \text{Remoción de Metformina} = & 5.38583 - 8.80656 \cdot \text{pH} + 0.128497 \cdot \text{Concentración de } H_2O_2 + \\ & 0.652533 \cdot \text{Concentración de catalizador} + 0.619476 \cdot \text{Tiempo de reacción} + 1.54093 \cdot \text{pH}^2 - \\ & 0.0128296 \cdot \text{pH} \cdot \text{Concentración de } H_2O_2 - 0.241 \cdot \text{pH} \cdot \text{Concentración de catalizador} - \\ & 0.0164 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tiempo de reacción} + 0.0000344362 \cdot \text{Concentración de } H_2O_2^2 - \\ & 0.00085 \cdot \text{Concentración de } H_2O_2 \cdot \text{Concentración de catalizador} - \end{aligned}$$

$$0.000675556 * \text{Concentración de H}_2\text{O}_2 * \text{Tiempo de reacción} + 0.0124583 * \text{Concentración de catalizador}^2 - 0.00427 * \text{Concentración de catalizador} * \text{Tiempo de reacción} - 0.00415267 * \text{Tiempo de reacción}^2$$

La superficie de respuesta estimada del análisis de varianza se presenta en la Figura 4.9 ilustrando el efecto del pH y concentración de catalizador sobre la remoción de metformina. Los mejores valores de los factores evaluados para obtener una máxima remoción de metformina se muestran en la Tabla 4.7.

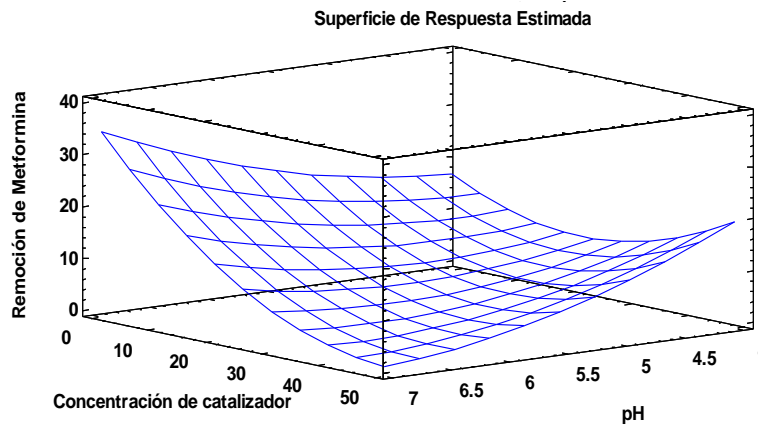


Figura 4.9: Superficie de respuesta estimada de los factores significativos en la remoción de metformina por ferrioxalato.

Tabla 4.7: Mejores valores de los factores evaluados para lograr la mayor remoción de metformina por ferrioxalato.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	4.0	7.0	7.0
Concentración de H ₂ O ₂	25.0	250.0	250.0
Concentración de catalizador	10.0	50.0	10.0
Tiempo de reacción	10.0	60.0	35.6
% remoción MTF = 24.9598			

Con base en los resultados obtenidos en este diseño experimental, se puede concluir que los factores más significativos en la remoción de metformina con ferrioxalato fueron pH y concentración de catalizador.

Cinéticas de remoción de metformina

En la Figura 4.10 se muestran la remoción de metformina a través del tiempo con las mejores condiciones del desarrollo experimental. La remoción de metformina fue del 54.34% a los 60 minutos para la fotocatalisis heterogénea, de 33% en 60 minutos para foto-Fenton y de 22.94% a los 36 minutos para ferrioxalato.

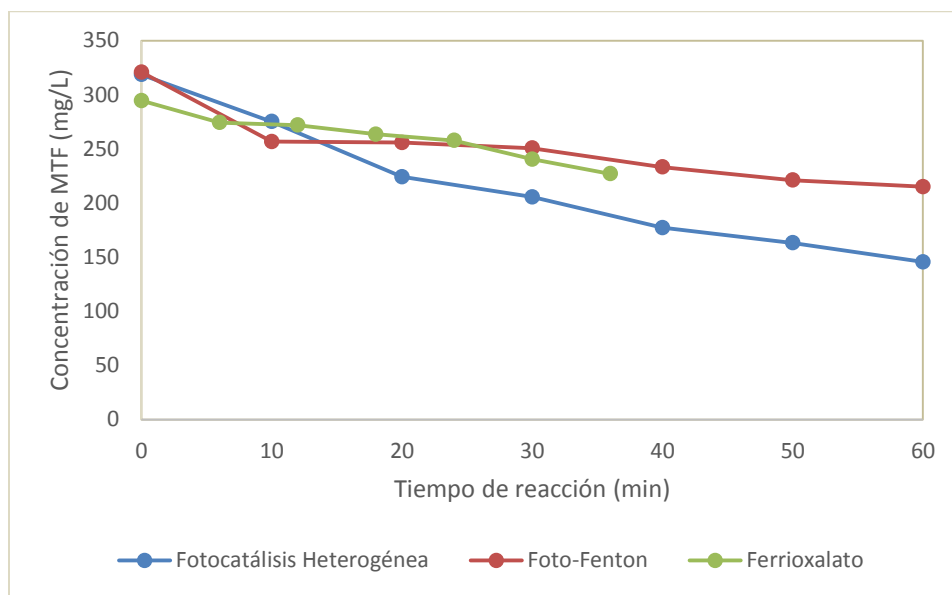


Figura 4.10: Remoción de metformina a través del tiempo con los POA estudiados.

Con los datos obtenidos en las pruebas se trazaron cinéticas de orden cero, primer orden, segundo orden y el modelo desarrollado por Chan-Chu, (Riaza., 2003), con la finalidad de determinar el orden de reacción en la remoción de metformina así como la velocidad específica máxima de remoción constante de velocidad (K). La representación gráfica se presentan en las Figura 4.11, 4.12 y 4.13.

Cinéticas de remoción de metformina para fotocatalisis heterogénea

De acuerdo a la Figura 4.11 al modelo cinético que mejor se ajusta para la remoción de metformina corresponde a la cinética de reacción de segundo orden con una correlación de 0.99. El valor de la pendiente corresponde a 6×10^{-5} mg/L.min.

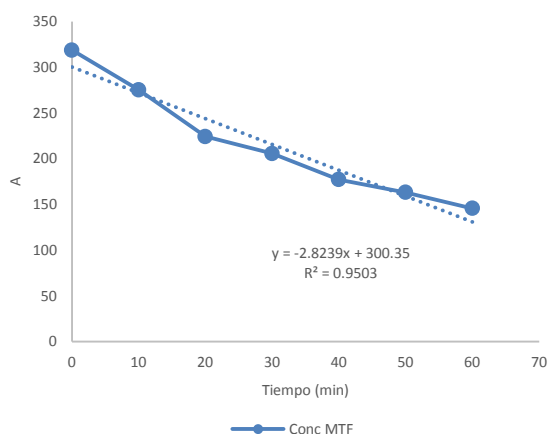


Figura 4.11a: Modelo cinético de orden cero

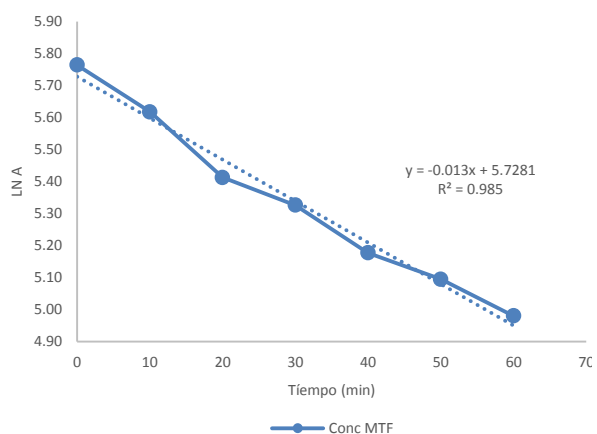


Figura 4.11b: Modelo cinético de primer orden

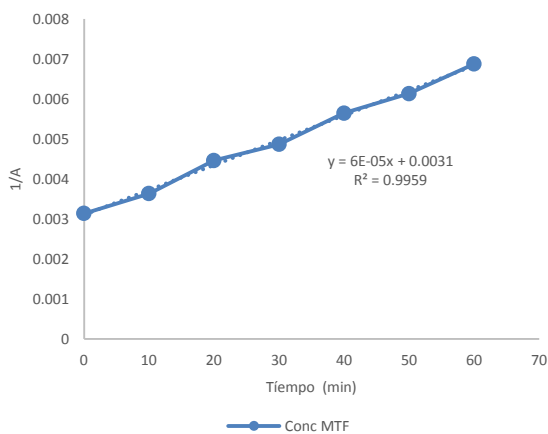


Figura 4.11c: Modelo cinético de segundo orden

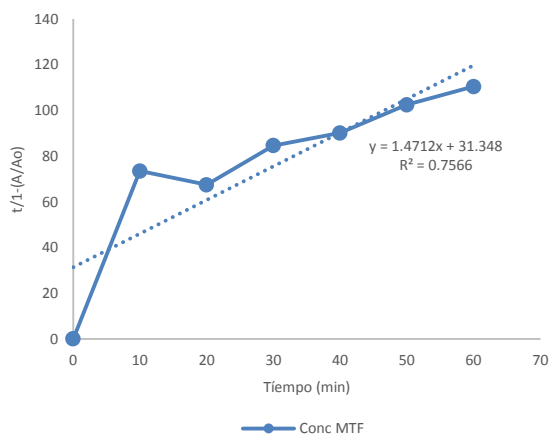


Figura 4.11d: Modelo cinético desarrollado por Chan-Chu

Figura 4.11: Cinéticas de remoción de metformina para fotocatalisis heterogénea.

Cinéticas de remocion de metformina para foto-Fenton

De acuerdo a la Figura 4.12 al modelo cinético que mejor se ajusta para la remoción de metformina corresponde a la cinética propuesta por Chan-Chu con una correlación de 0.92. El valor de la pendiente corresponde a 2.9085 mg/L.min.

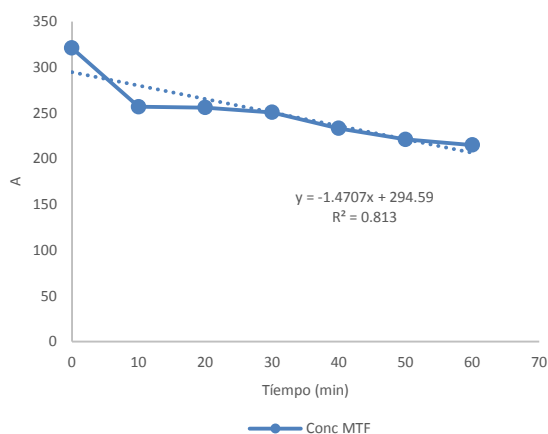


Figura 4.12a: Modelo cinético de orden cero

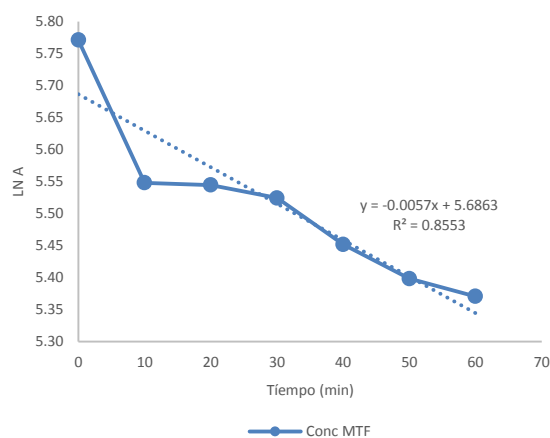


Figura 4.12b: Modelo cinético de primer orden

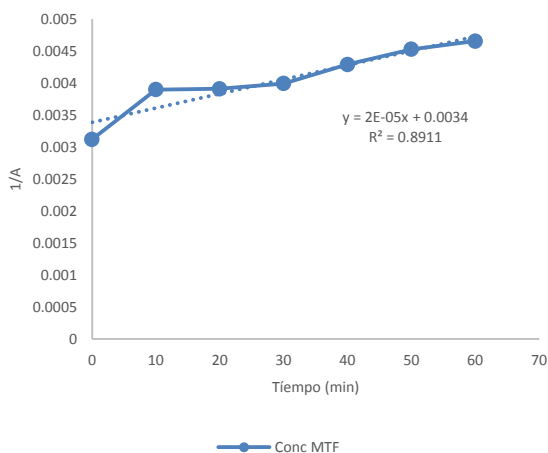


Figura 4.12c: Modelo cinético de segundo orden

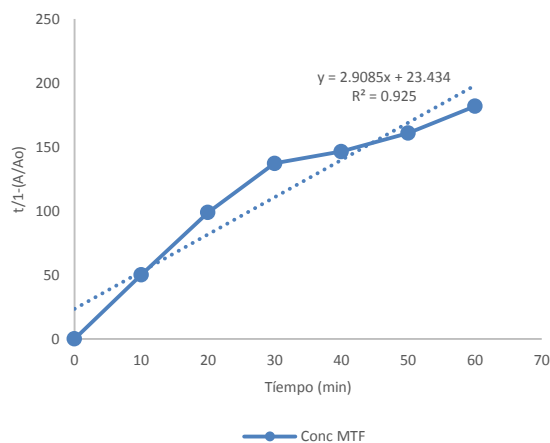


Figura 4.12d: Modelo cinético desarrollado por Chan-Chu

Figura 4.12: Cinéticas de remoción de metformina para foto-Fenton.

Cinéticas de remoción de metformina para ferrioxalato

De acuerdo a la Figura 4.13 al modelo cinético que mejor se ajusta para la remoción de Metformina corresponde a la cinética de reacción de orden cero con una correlación de 0.96. El valor de la pendiente corresponde a 1.6947 mg/L.min.

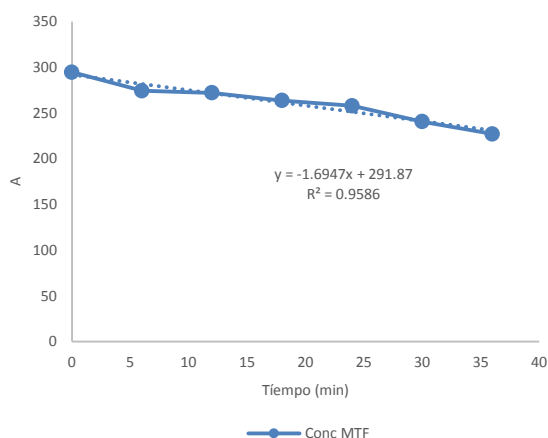


Figura 4.13a: Modelo cinético de orden cero

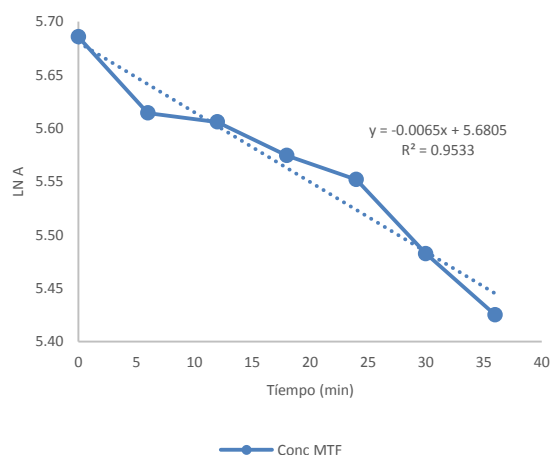


Figura 4.13b: Modelo cinético de primer orden

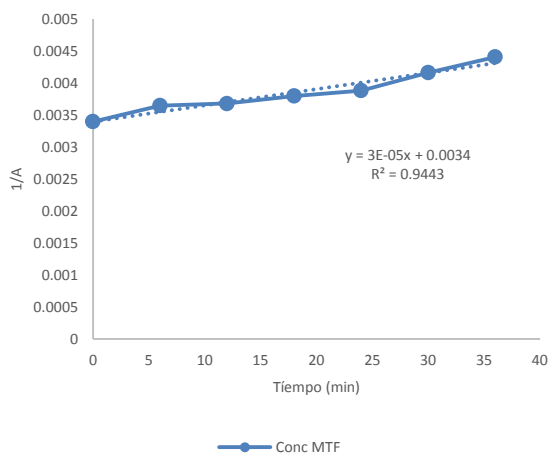


Figura 4.13c: Modelo cinético de segundo orden

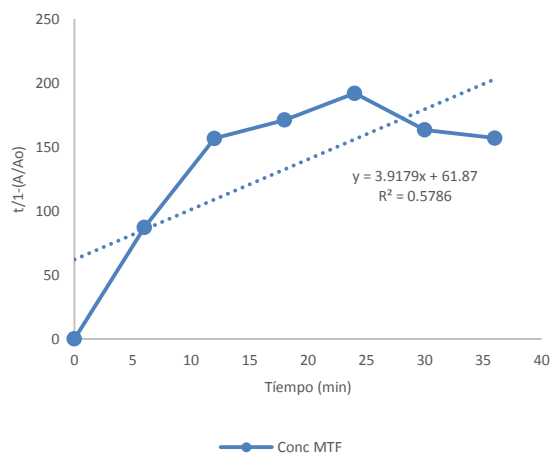


Figura 4.13d: Modelo cinético desarrollado por Chan-Chu

Figura 4.13: Cinéticas de remoción de metformina para ferrioxalato

La Tabla 4.8 muestra los valores de las condiciones óptimas de los POA analizados para el tratamiento del agua sintética así como la constante de velocidad de degradación de metformina a través del tiempo (K) de acuerdo a las Figuras 4.11, 4.12 y 4.13.

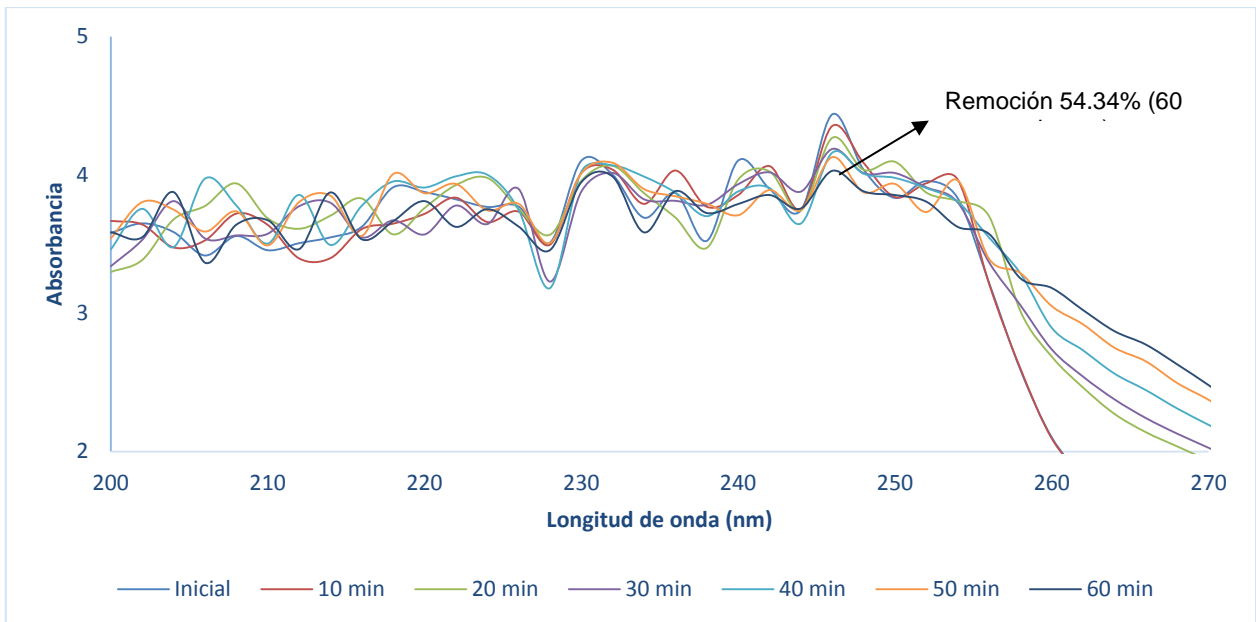
Tabla 4.8: Valores óptimos para los procesos de oxidación avanzada estudiados

POA	pH	Conc. Catalizador (mg/L)	Conc. Agente Oxidante (mg/L)	Tiempo de reacción (min)	Remoción de metformina (%)	K

Fotocatálisis Heterogénea	7	30	137.5	60	34.34	3x10 ⁻⁵ mg/L.min
Foto-Fenton	5.5	30	250	60	33	2.9085 mg/L.min
Ferrioxalato	4	50	137.5	36	22.94	1.6947 mg/L.min

Barridos espectrales en la remoción de metformina

De acuerdo a los resultados obtenidos en la figura 4.14, 4.15 y 4.16, la remoción de metformina para los POA analizados fue de 54.34% para fotocatalisis heterogénea en un tiempo de 60 minutos, para foto-Fenton de 33% en un tiempo de 60 minutos y para ferrioxalato de 22.94% en un tiempo de 35 minutos. Las crestas o picos que se pueden apreciar en las figuras corresponden a la degradación del contaminante a través del tiempo y a la posible formación de subproductos que se generan por la degradación de metformina, con los diferentes POA analizados, sin embargo para corroborar la formación de subproductos es necesario un análisis más específico, con técnicas que sean capaces de cuantificar este tipo de compuestos como HPLC u otras técnicas más complejas.



1.1.1.1.1.1 Figura 4.14: Barridos espectrales de metformina a través del tiempo con la reacción $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

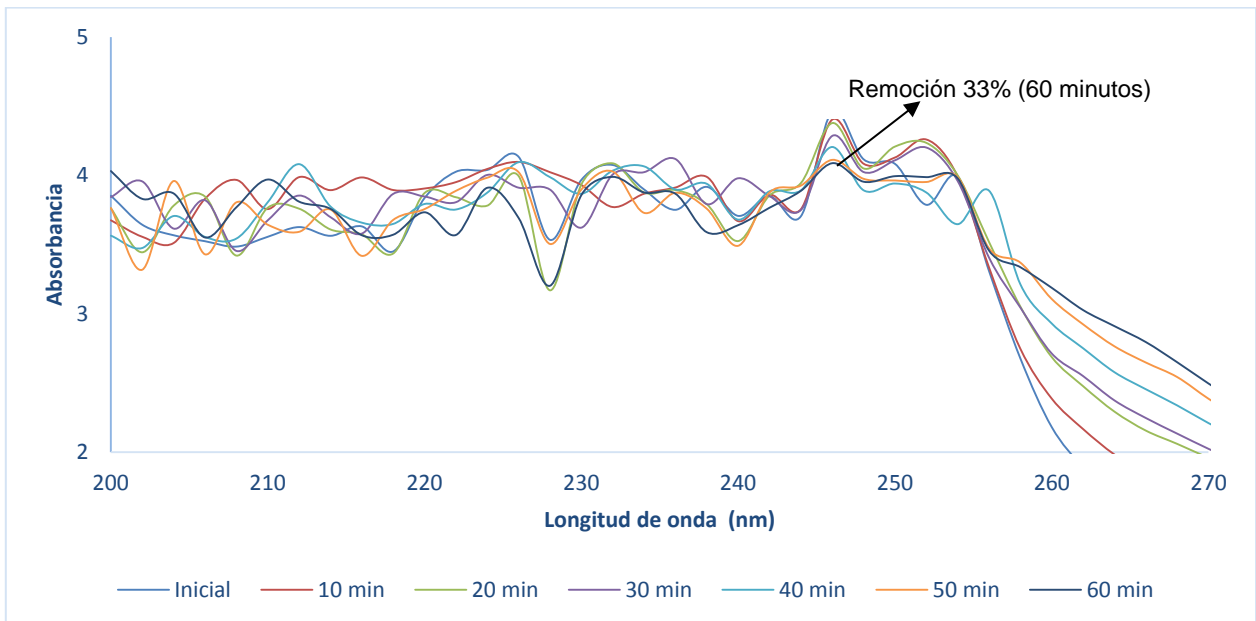


Figura 4.15: Barridos espectrales de metformina a través del tiempo con la reacción $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

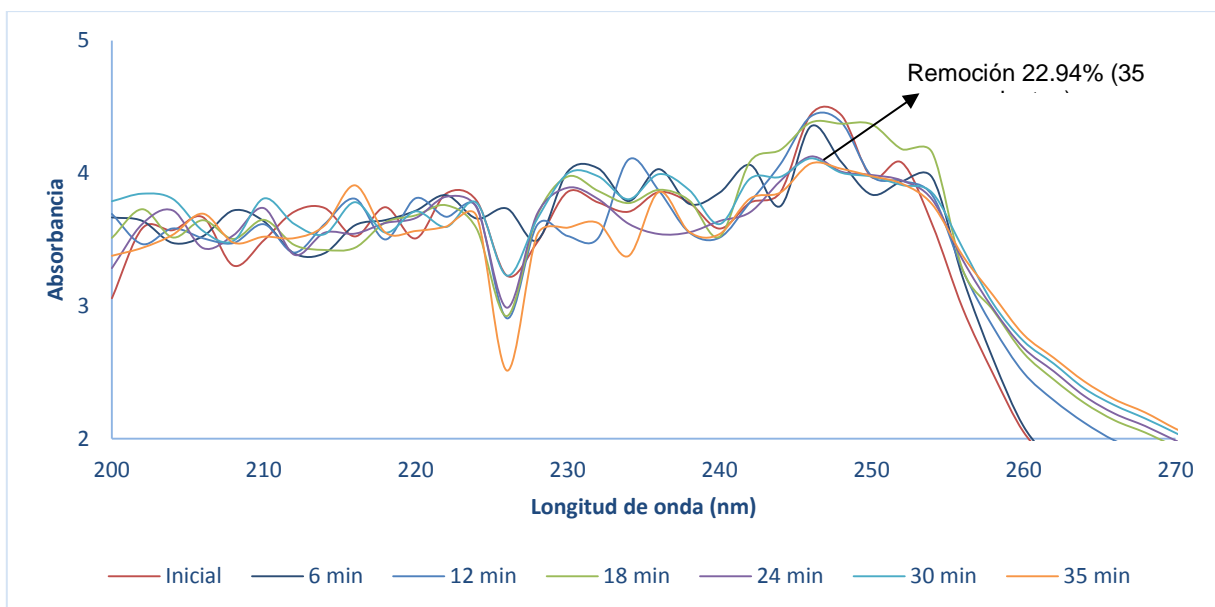


Figura 4.16: Barridos espectrales de metformina a través del tiempo con la reacción $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Electrooxidación

Los siguientes resultados muestran la influencia de la intensidad de corriente y del pH en la electrooxidación de la CBZ en agua sintética a una concentración inicial de 10 mg/L. Estas pruebas se realizaron en el sistema experimental 1 (fig. 7). La solución de CBZ se preparó disolviendo 0.01 g del reactivo grado analítico en 1 mL de metanol. Una vez totalmente disuelto el compuesto, en un matraz volumétrico se aforó la solución a 1 L, se agregó 1 g/L de Na_2SO_4 con la finalidad de incrementar la conductividad de la solución y se dejó en agitación por dos horas. La concentración residual del fármaco se determinó por medio del cambio en la absorbancia a una longitud de onda de 285 nm. De una curva de calibración a 2, 4, 6, 8, 10 y 12 mg/L se obtuvo un factor de correlación (R^2) de 0.9999 (fig 9). Para analizar la influencia de la intensidad de corriente en la degradación del compuesto, se eligieron 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 A, se tomaron alícuotas cada 5, 20, 40, 60 y 90 min para determinar el cambio de la concentración de la CBZ a través del tiempo. Estas pruebas se realizaron sin modificar el pH inicial. Una vez elegida la intensidad de corriente a la cual la degradación del fármaco es mayor, se varió el pH inicial en dos valores: 3 y 9. Los espectros UV-Vis muestran la degradación de la CBZ, sin embargo evidencian la formación de otros productos secundarios alrededor de 250 nm (fig. 10). Las mejores condiciones para la eliminación de la CBZ fueron 3 A por 90 min a un pH= 7, condiciones a las cuales se logró un 78 % de degradación del fármaco (fig. 11 y 12). Estos resultados ayudarán a la elección de los valores de las variables que se elegirán en el diseño experimental.

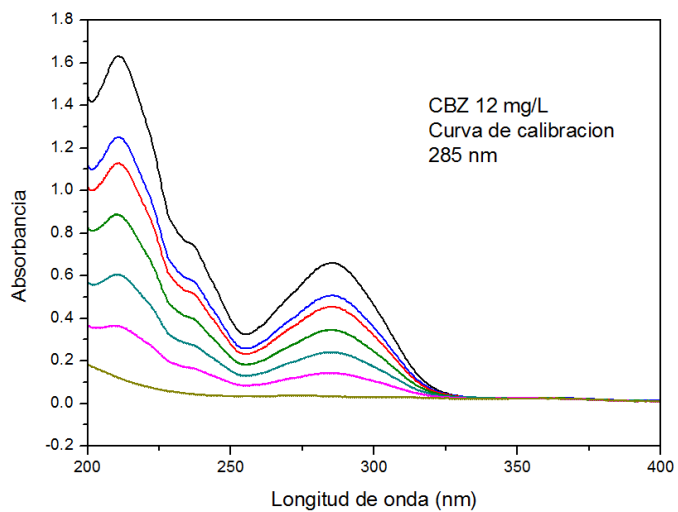


Figura 31. Espectro de la CBZ a varias concentraciones.

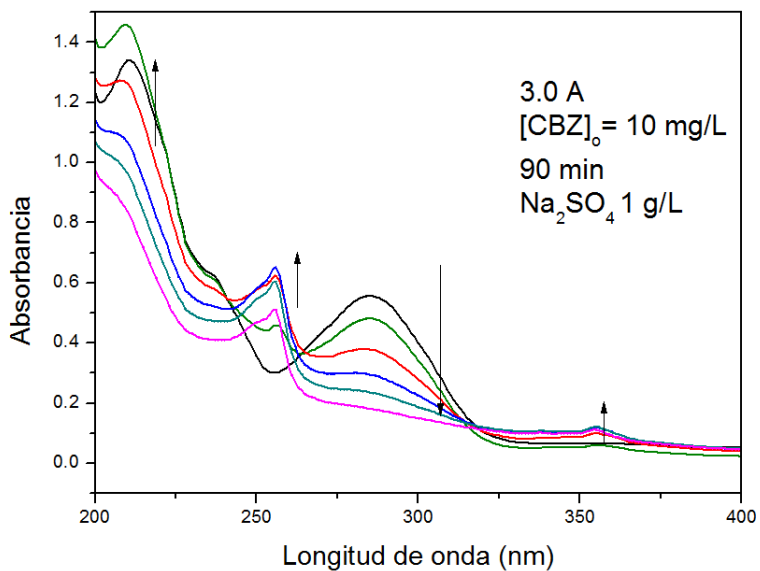


Figura 32. Espectro de la degradación de la CBZ a 3.0 A.

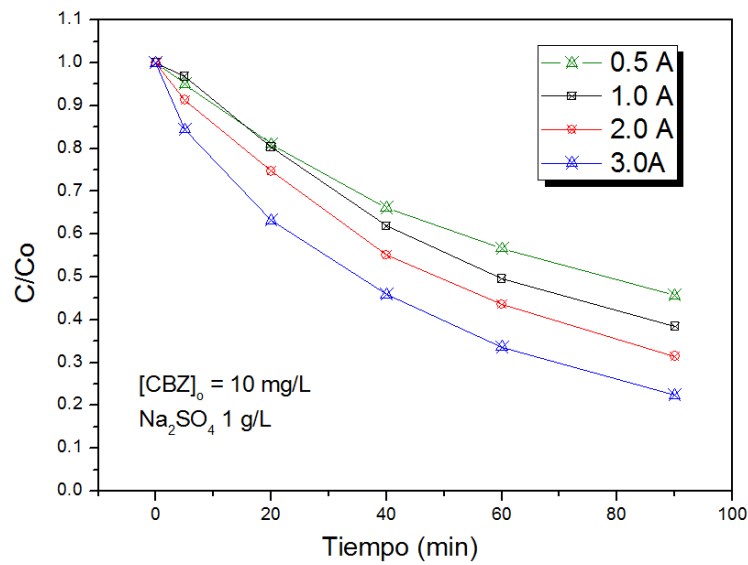


Figura 33. Degradación de la CBZ a diferentes intensidades de corriente (0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 A).

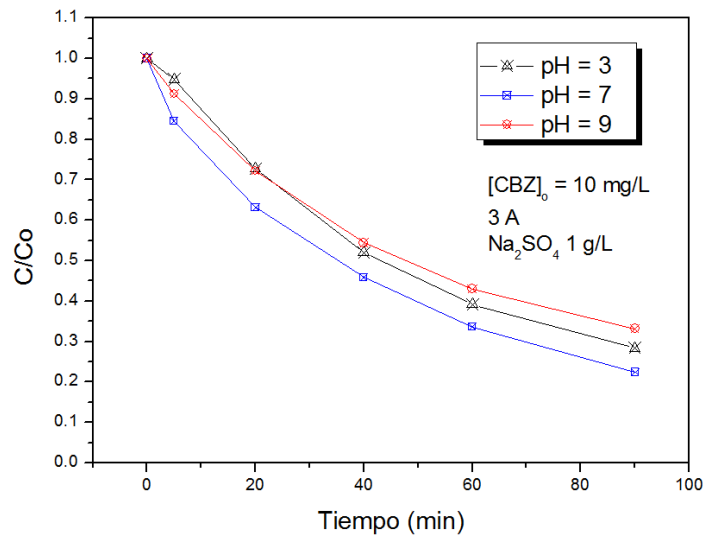


Figura 34. Degradación de la CBZ a diferentes pH (3, 7 y 9).

3.3 Generación de energía

CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL AGUA RESIDUAL MUNICIPAL

Se analizaron los parámetros de DQO, conductividad, pH y el potencial redox para la caracterización del agua residual cruda. Las CCM's fueron alimentadas con agua residual con 3 diferentes lotes de alimentación, las celdas fueron operadas en proceso continuo y batch. En alimentación continua el agua cruda presentó concentraciones de DQO de 1453.24 ± 181.88 mg/L hasta 285.00 ± 67.71 mg/L, un pH de entre 7.2-8.3, valores de potencial redox de entre -180.94 ± 8.36 mV y -98.51 ± 20.32 mV, y concentraciones altas de conductividad con valores de 4696 ± 125.81 μ s/cm hasta 609.60 ± 18.18 μ s/cm.

En la Tabla 4.1 se muestran las características fisicoquímicas de los contaminantes presentes en el agua residual cuando las celdas se operaron en continuo de los diferentes lotes alimentados. Se puede observar que en el lote de alimentación 1 la concentración de materia orgánica en la CCM1 fue la mayor en comparación con la CCM5 con el lote de alimentación 3. En los lotes número 1 las concentración de conductividad y DQO fueron las más altas en todas las CCM's en comparación con los lotes de alimentación 2 y 3.

Los parámetros de mayor interés en este estudio fueron la remoción de materia orgánica (DQO) y la electricidad, ya que con la remoción de DQO y la generación de electricidad se evaluaron las eficiencias de las CCM's.

En la CCM4 no se realizó análisis alguno debido a que no se produjo algún voltaje durante su operación, ya que la membrana de Teflón utilizada no permite el flujo de protones por lo que es un material mal conductor de electricidad con un bajo coeficiente de conductividad. Se puede observar que las concentraciones del influente de las CCM1-CCM2 y CCM3-CCM5 varían, esto es debido a que las muestras de agua residual se tomaron durante los periodos de lluvias y secas por lo que el agua se diluyó, pero este factor no representó un problema en la producción de electricidad.

Tabla 4.1. Características fisicoquímicas de los contaminantes presentes en el agua residual municipal en las CCM's en proceso de alimentación continua.

PARÁMETRO	VALOR					
	Lote de alimentación	CCM1	CCM2	CCM3	CCM4	CCM5
DQO (mg/L)	1	1453.24 ± 181.88	1453.24 ± 181.88	860.53 ± 42.37	---	940.63 ± 100.10
	2	1180.74 ± 98.73	1180.74 ± 98.73	360.04 ± 57.67	---	367.19 ± 51.55
	3	1094.61 ± 213.08	1094.61 ± 213.08	245.08 ± 31.41	---	285 ± 67.71
pH	1	8.26 ± 0.28	8.26 ± 0.28	7.38 ± 0.30	---	7.39 ± 0.24
	2	8.24 ± 0.42	8.24 ± 0.42	7.18 ± 0.57	---	7.18 ± 0.57
	3	7.81	7.81	7.24	---	7.24

		+ 0.19	+ 0.19	+ 0.37	---	+ 0.37
Conductividad (µs/cm)	1	4696 ± 125.81	4696 ± 125.81	945.28 ± 11.29	---	949.66 ± 0.57
	2	2222 ± 269.03	2222 ± 269.03	679.42 ± 25.88	---	679.42 ± 25.88
	3	1360 ± 134.69	1360 ± 134.69	609.60 ± 18.18	---	609.60 ± 18.18
Potencial Redox (mv)	1	-180.94 + 8.36	-180.94 + 8.36	-127.97 + 16.73	---	-128.93 + 9.40
	2	-177.2 + 19.18	-177.2 + 19.18	-98.51 + 20.32	---	-98.51 + 20.32
	3	-158.24 + 4.28	-158.24 + 4.28	-130.50 + 17.50	---	-130.50 + 17.50

En la Tabla 4.2 se muestran las características fisicoquímicas del agua residual de las CCM's empleadas en alimentación batch. La concentración de DQO para la CCM1 y CCM2 fue de 1048.59 ± 22.52 mg/L, de la CCM3 y CCM5 fue de 283.5 ± 17.16 mg/L. El agua residual presentó concentraciones de conductividad de 1183 ± 0 µs/cm hasta 692 ± 18.38 µs/cm, un pH de entre 6.5-7.6. Los materiales catódicos utilizados en continuo fueron los mismos utilizados en alimentación batch, por lo que de igual forma no se realizaron análisis de la CCM4.

Se puede observar como en algunos casos la concentración del influente de las CCM's se repite esto es debido a que las mediciones se realizaron simultáneamente como lo fue en el caso de la CCM1-CCM2 y CCM3-CCM5.

Tabla 4.2. Características fisicoquímicas de los contaminantes presentes en el agua residual municipal en las CCM's en proceso de alimentación batch.

PARÁMETRO	VALOR				
	CCM1	CCM2	CCM3	CCM4	CCM5
DQO (mg/L)	1048.59 ± 22.52	1048.59 ± 22.52	283.57 ± 17.16	---	283.57 ± 17.16
pH	7.57 ± 0.03	7.57 ± 0.03	6.55 ± 0.22	---	7.24 ± 0.71
Conductividad (µs/cm)	1183 ± 0	1183 ± 0	692 ± 18.38	---	692 ± 18.38
Potencial Redox (mV)	-158.55 ± 2.19	-158.55 ± 2.19	-108.45 ± 47.58	---	-108.45 ± 47.58

De acuerdo con el Manual de Depuración de Aguas Residuales Urbanas (2013) las concentraciones típicas de DQO en aguas residuales municipales son de 300-600 mg/L. Las concentraciones de DQO en este estudio fueron mayores en el caso de la CCM1 y CCM2 por lo que puede tener una influencia positiva para la generación de electricidad ya que los microorganismos cuentan con una mayor cantidad de sustrato en la celda. La CCM1 y CCM2 tuvieron un potencial de óxido reducción de -158.55 ± 2.19 mV y en la CCM3 y CCM5 fue de -108.45 ± 47.58 mV. Los valores positivos indican un ambiente de oxidación, los valores en este estudio son negativos por lo que indican un ambiente

reductor. Conforme aumenta la concentración de DQO el potencial redox tiende a incrementar su negatividad, esto es debido a que la sustancia con potencial de reducción más negativo es la materia que más se oxida. La CCM1 y CCM2 tuvieron una concentración de conductividad en el influente $1183 \pm 0 \mu\text{s/cm}$ y la CCM3 y CCM5 tuvieron una concentración de $692 \pm 18.38 \mu\text{s/cm}$.

La conductividad es un parámetro muy importante para la generación de voltaje en las CCM's ya que esta es una medida de la capacidad de transmitir corriente eléctrica a través de las sales disueltas en el agua residual. En este estudio la generación de voltaje fue mayor la CCM1, esta celda tuvo la mayor concentración de conductividad por lo que este parámetro beneficia el transporte de iones a través de la celda.

ACLIMATACIÓN DE LAS CCM's

En la etapa de aclimatación existe una adaptación de los microorganismos a la degradación de compuestos orgánicos tóxicos (*Andrade et al., 2013*). En este estudio el ánodo ya contenía una biopelícula aclimatada de experimentos anteriores realizados con las celdas, esta biopelícula favorece al funcionamiento de la celda en la generación de voltaje ya que probablemente contiene bacterias generadoras de electricidad.

VIDA ÚTIL DE LAS MEMBRANAS

En la Figura 4.1 se observan las membranas de intercambio iónico y catiónico de la CCM1 y CCM2, la membrana de intercambio catiónico y la placa de carbón de la CCM3 y la CCM5 y las telas de grafito después de haber sido operadas en continuo. En la Figura a) y c) se observa la biomasa adherida a los materiales catódicos de la celda. Posiblemente la saturación de biomasa sobre el cátodo repercute en la transferencia de protones a través de la celda, ya que debido al grosor de la biopelícula en el electrodo los protones pueden tener una mayor dificultad para atravesar la membrana.



Figura 4.1. a) Membrana iónica y catiónica después del periodo de alimentación continua de la CCM1 y CCM2, b). Telas de grafito después del periodo en alimentación continua en la CCM1 y CCM2, c) Membrana aniónica y placa de carbón después del periodo en alimentación continua en la CCM3 y CCM5.

La mayoría de las celdas de combustible tienen un tiempo de vida delimitada por sus materiales y componentes. La vida útil de las membranas fue el tiempo que estuvieron en operación las celdas, la cual se determinó mediante la disminución de voltaje. En la Tabla 4.3 se muestra el tiempo de vida útil de los materiales catódicos en este estudio, se puede

observar que la membrana que tuvo un mayor tiempo en funcionamiento en la celda fue la membrana de intercambio aniónico con 37.12 d de operación.

Tabla 4.3. Tiempo de vida útil de los materiales catódicos.

Materiales catódicos	Tiempo de vida útil en alimentación continua (d)	Tiempo de vida útil en alimentación batch (d)
Membrana de intercambio catiónico	30	3.14
Membrana de intercambio iónico	30	3.14
Membrana de intercambio aniónico	37.12	14.54
Membrana de teflón	---	---
Placa de carbón	29.02	14.54

Las técnicas para minimizar el ensuciamiento tratan de optimizar las propiedades de la membrana, las condiciones de la operación y las características de la biomasa. Existen limpiezas físicas y químicas de las membranas. Una de las formas físicas para la limpieza de las membranas es mediante la estrategia de succión-retrolavado, y una de forma de limpieza química es mediante el uso de sustancias químicas, una forma de limpiar las membranas es sumergiéndolas en un baño de 200 mg NaClO/L y posteriormente en ácido clorhídrico a pH de 2 durante 5 horas, todo este proceso se realiza para quitar las impurezas adheridas a la membrana.

GENERACIÓN DE VOLTAJE A CIRCUITO ABIERTO

Durante el monitoreo de las celdas se midió el voltaje a circuito abierto en ambos procesos de alimentación y con sus respectivos materiales catódicos. Para la medición de voltaje a circuito abierto se retiró la resistencia externa durante 24 horas para generar el máximo voltaje.

En la Tabla 4.4 se observan los voltajes máximos generados por las CCM's. La CCM3 en alimentación continua generó el máximo voltaje de todas las celdas con un valor de 487 mV, en la CCM4 no se produjo ningún voltaje debido a que la membrana de teflón que se utilizó no permitió el paso de los protones a través del circuito. La CCM1 generó un voltaje de 308 mV, en la CCM2 se utilizó una membrana de Nafion la cual es una de las membranas de intercambio iónico más utilizadas para el estudio de las CCM's, esta membrana generó un voltaje de 320 mV.

Finalmente la CCM5 generó un voltaje máximo de 45 mV, es un valor relativamente bajo pero es necesario considerar que esta celda no contó con una membrana de intercambio protónico, solo se utilizó una placa de carbón como cátodo.

Se observa que la generación de voltaje es los distintos proceso de alimentación es similar, debido a que el aporte de materia orgánica fue similar en ambos procesos de. En alimentación batch la CCM3 generó el voltaje máximo de 480 mV el cual es un voltaje muy similar al obtenido en continuo.

Tabla 4.4. Voltaje generado a circuito abierto en las CCM's.

CCM's	Voltaje a circuito abierto (mv), en proceso de alimentación continua	Voltaje a circuito abierto (mv), en proceso de alimentación batch
CCM1 (Membrana catiónica)	308	384
CCM2 (Membrana iónica)	320	234
CCM3 (Membrana aniónica)	487	480
CCM4 (Membrana de teflón)	0	0
CCM5 (Placa de carbón)	45	84

Los valores mencionados anteriormente de generación de voltaje en la CCM3, fueron resultados muy similares a los obtenidos por *Buitron y Pérez, (2011)*, quienes reportaron una generación de voltaje a circuito abierto de 462 mV. Cabe mencionar que ellos utilizaron un ánodo de carbón y un cátodo de grafito con un alambre de Pt y en lugar de una membrana de intercambio protónico utilizaron un puente salino, son materiales y condiciones muy distintas en comparación con este estudio pero el voltaje generado es similar con tan solo 25 mV de diferencia.

PARÁMETROS DE MEDICIÓN EVALUADOS CON ALIMENTACIÓN CONTINUA

VOLTAJE

En la Figura 4.2 se muestra la variación de voltaje producido a través del tiempo en las CCM's utilizadas con los diferentes materiales en el área catódica. En la CCM1 con la membrana catiónica se generó el voltaje más alto con un valor de 243 mV dentro de las primeras 23 h. La CCM2 con la membrana iónica tuvo un comportamiento similar a la membrana catiónica, el voltaje máximo generado fue de 228 mV dentro de las primeras 24 h. La CCM3 con la membrana aniónica generó un voltaje máximo de 211 mV dentro de las primeras 72 h, la membrana aniónica fue el material que tuvo el mayor rendimiento en comparación con los demás materiales, el periodo de operación y monitoreo para la CCM con este material fue de 891 h. En este caso la CCM4 con la membrana de teflón es un material inapropiado para este tipo de investigación ya que tuvo un tiempo de operación y monitoreo de 74.5 h, a lo largo de todo ese tiempo no se generó electricidad. La diferencia de generación de voltaje de las membranas probablemente se debe a que las membrana catiónica y aniónica son de tipo monoméricas y la membrana iónica de Nafion es polimérica lo que permite un mayor flujo de protones, además de la saturación de biomasa en las paredes de la membrana así como su efectividad.

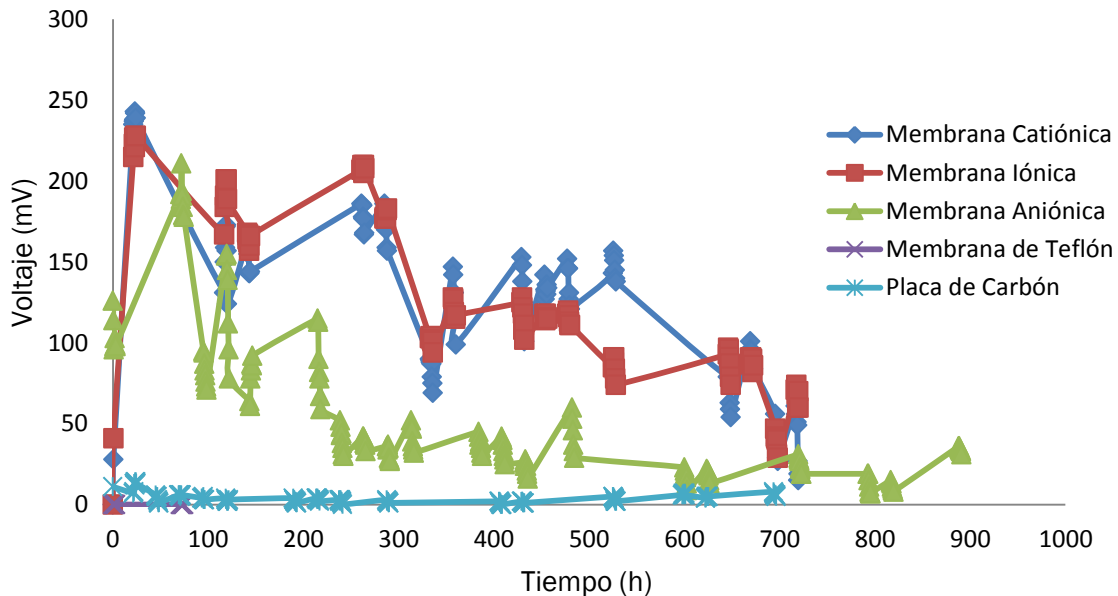


Figura 4.2. Voltaje producido por las CCM's en proceso de alimentación continua.

DENSIDAD DE POTENCIA

En la Figura 4.3 se muestra la variación de la densidad de potencia de las CCM's. En la CCM1 con la membrana catiónica se produjo la mayor densidad de potencia con un valor de 35.57 mW/m^2 , en la CCM2 con la membrana iónica produjo 31.31 mW/m^2 y en la CCM3 con la membrana aniónica produjo 26.81 mW/m^2 . En todos los parámetros de medición evaluados, la CCM1 y CCM2 tienen características semejantes, de igual forma en este caso como en la generación de voltaje los resultados son muy similares ya que la densidad de potencia generada solo tiene una diferencia de 4.20 mW/m^2 . La CCM4 no generó densidad de potencia y la CCM5 con la placa de carbón generó la densidad de potencia más baja con un valor de 0.11 mW/m^2 . La densidad de potencia refleja la electricidad generada a través del área de las membranas, la variación de la generación de este parámetro depende de la generación del voltaje ya que a partir del voltaje se calcula la densidad de potencia. Los resultados obtenidos en este estudio son relativamente bajos en comparación con *Yuan et al. (2014)* quienes reportaron en su estudio una generación de densidad de potencia de 528.20 mW/m^2 , cabe mencionar que utilizaron un material catódico conformado por un alambre de Pt, un electrodo de carbón vítreo saturado de cloruro de mercurio y una membrana de intercambio protónico de Nafion, probablemente la diferencia de resultados se debe a los diferentes material utilizados en los estudios.

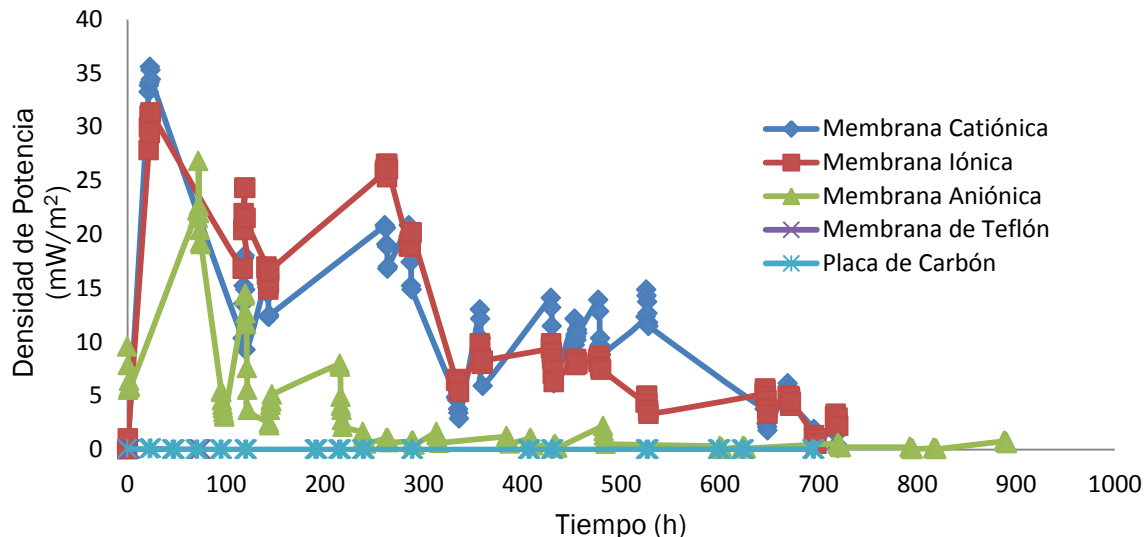


Figura 4.3. Densidad de potencia producida por las CCM´s en proceso continuo.

DENSIDAD DE CORRIENTE ELÉCTRICA

En la Figura 4.4 se muestra la variación de la densidad de corriente de las CCM´s a través del tiempo. El valor más alto registrado fue en la CCM1 en la que se utilizó la membrana catiónica con un valor de 146.38 mA/m^2 , en la CCM2 con la membrana iónica el valor más alto fue de 137.34 mA/m^2 , la diferencia de valores de densidad de corriente entre la CCM1 y CCM2 es tan solo de 9.03 mA/m^2 , son valores muy cercanos debido a que la generación de voltaje también fue similar. La CCM3 con la membrana aniónica generó una máxima densidad de corriente de 127.10 mA/m^2 , la membrana de teflón no generó densidad de corriente y la CCM5 con la placa de carbón solo generó 8.43 mA/m^2 . Haciendo una comparación entre la CCM1 y la CCM5 la diferencia es de 137.951 mA/m^2 por lo que en este caso si existió una diferencia significativa de generación de densidad de corriente eléctrica. Los valores obtenidos en este estudio fueron superiores en comparación con Sacco *et al.* (2009) quienes obtuvieron un resultado de 22.1 mA/m^2 , lo que representa un resultado positivo ya que existe un alto flujo de electricidad a través del circuito de las celdas de este estudio. La diferencia entre la experimentación de ambos estudios fue la distancia entre los electrodos, como material catódico utilizaron un electrodo de carbón con un alambre de Pt y una membrana de intercambio de protónico.

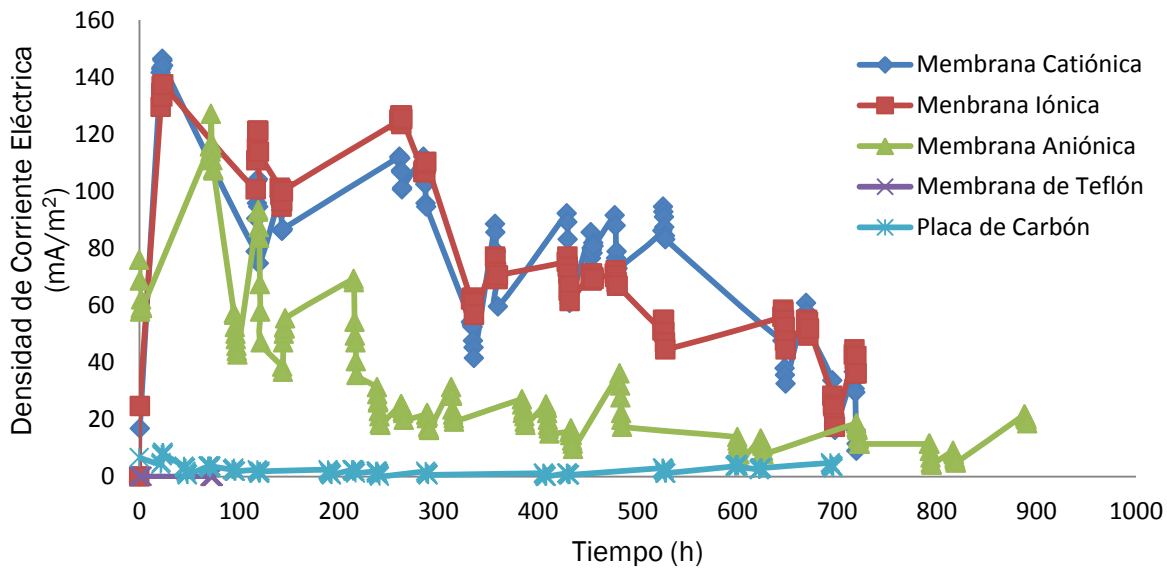


Figura 4.4. Densidad de corriente eléctrica producida por las CCM's en proceso continuo.

PARÁMETROS DE MEDICIÓN EVALUADOS CON ALIMENTACIÓN BATCH

VOLTAJE

En la Figura 4.5 se muestra la variación de voltaje producido por las CCM's en operación batch a través del tiempo. La CCM1 con la membrana catiónica se produjo un voltaje de 23 mV, en la CCM2 con la membrana iónica se produjo un voltaje máximo de 64 mV, se puede observar que la CCM1 y CCM2 tuvieron un corto tiempo de operación debido a que el decaimiento del voltaje máximo generado fue en un periodo de tiempo de 75.5 h, mientras que la CCM3 estuvo 349 h en operación, esta membrana mostró un mejor funcionamiento respecto al tiempo y durabilidad en la generación de electricidad. La CCM3 generó un voltaje máximo de 58 mV dentro de las primeras 24 h de operación. La CCM4 no generó electricidad tanto en operación continua como en batch. Con la placa de carbón se produjeron voltajes más bajos en comparación con los otros materiales, en voltaje máximo registrado para en la CCM5 con este material fue de 12 mV.

El voltaje generado por las celdas disminuye a lo largo del tiempo, probablemente se debe a la saturación de biomasa sobre la superficie de la membrana de intercambio protónico, otro factor que repercute en el rendimiento es el limitado aporte de materia orgánica debido a que en alimentación batch el sustrato orgánico no es constante.

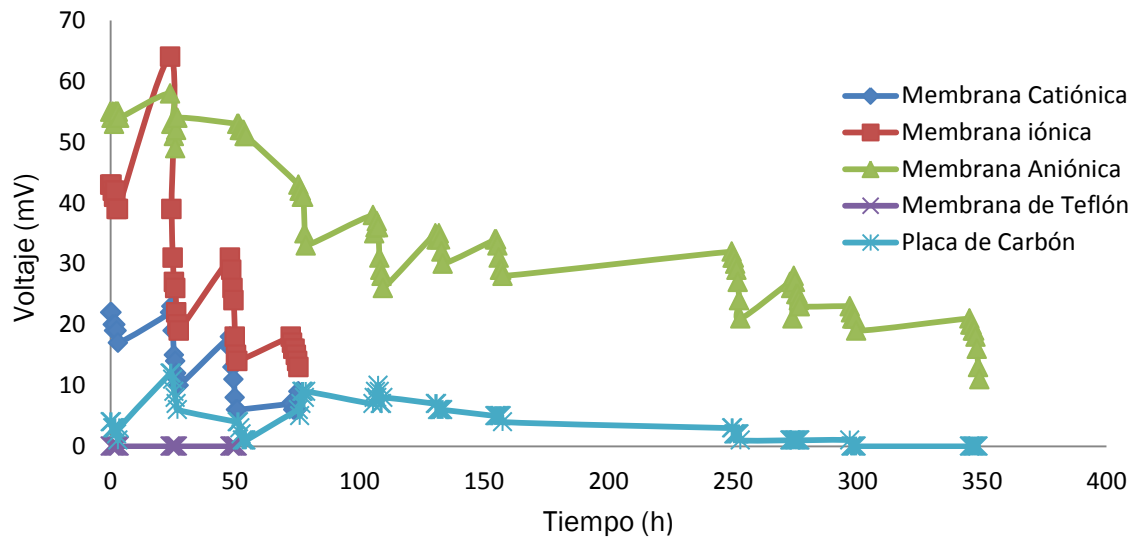


Figura 4.5. Voltaje producido por las CCM's en proceso batch.

DENSIDAD DE POTENCIA

En la Figura 4.6 se muestra la variación de la densidad de potencia generada en las CCM's a través del tiempo. La densidad de potencia máxima generada fue por la CCM2 con la membrana iónica con un valor de 2.46 mW/m^2 , la CCM3 con la membrana aniónica tuvo un valor cercano a la CCM2 cuyo valor registrado fue de 2.02 mW/m^2 , la CCM1 con la membrana catiónica produjo una densidad de potencia de 0.31 mW/m^2 cuyo valor es relativamente bajo en comparación de la CCM2 y CCM3. La CCM4 no generó densidad de potencia y la CCM5 con la membrana de Teflón generó 0.08 mW/m^2 de densidad de potencia.

La densidad de potencia puede verse afectada por la generación de voltaje y por el tamaño de la membrana de intercambio protónico por lo que un tamaño apropiado de la membrana en la celda permite un mayor flujo de protones generando mayor electricidad.

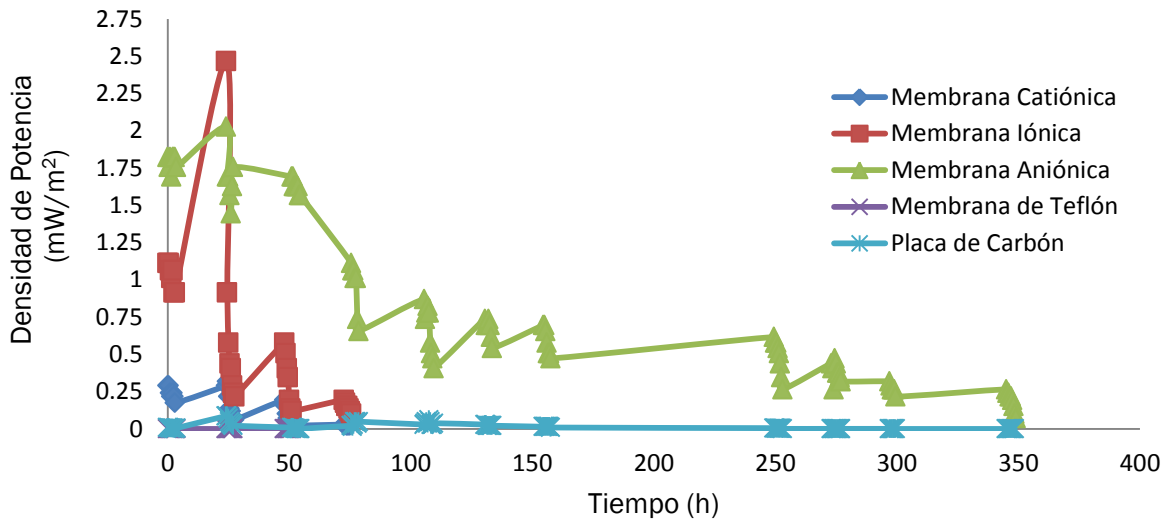


Figura 4.6 Densidad de potencia producida por las CCM's en proceso batch.

DENSIDAD DE CORRIENTE ELÉCTRICA

En la Figura 4.7 se muestra la variación de la densidad de corriente generada en las CCM's a través del tiempo. A diferencia de los resultados obtenidos de densidad de corriente con alimentación continua, los valores en proceso batch son más bajos, en este caso la CCM2 con la membrana iónica tuvo la mayor densidad de potencia registrada con un valor de 38.55 mA/m^2 , la CCM3 con la membrana aniónica generó una densidad de corriente de 34.93 mA/m^2 , la CCM5 tan solo generó 7.22 mA/m^2 , la diferencia entre la CCM2 y la CCM5 es de 31.32 mA/m^2 lo que representa una diferencia sumamente alta en la generación de electricidad utilizando diferentes materiales catódicos.

La densidad de corriente eléctrica puede aumentar si el valor de la resistencia externa aumenta, por lo que aumentaría el voltaje y los demás parámetros de medición. Por lo que la resistencia externa es factor importante en la generación de electricidad ya que esta se opone al flujo de energía a través de ella.

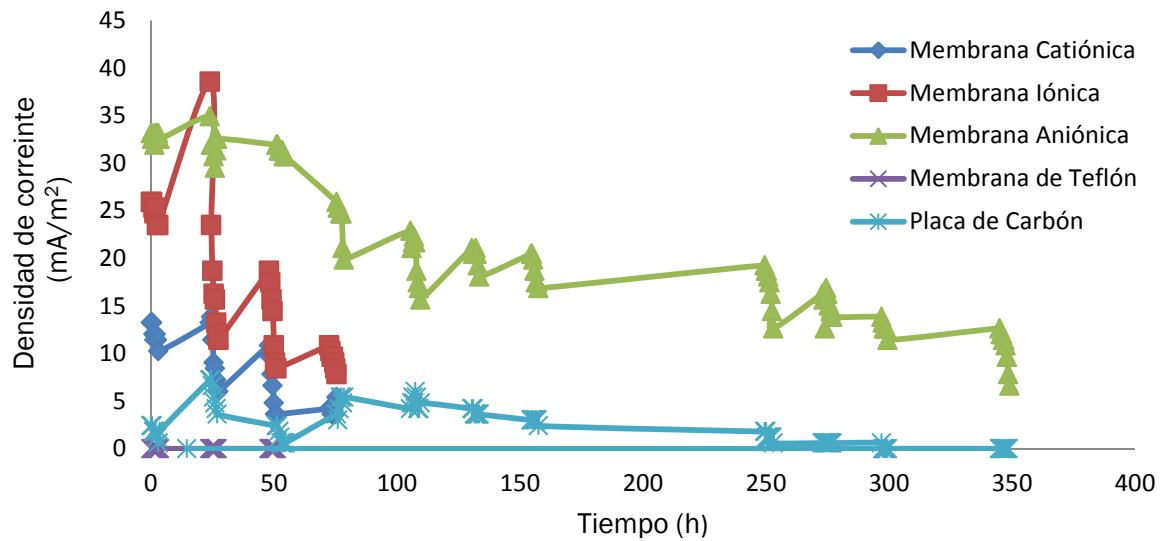


Figura 4.7 Densidad de corriente producida por las CCM's en proceso batch.

PRODUCCIÓN DE ELECTRICIDAD UTILIZANDO DIFERENTES MATERIALES EN EL ÁREA CATÓDICA

Para poder evaluar la capacidad de producción de electricidad dentro de una celda de combustible microbiana, se compararon los resultados obtenidos de la generación de voltaje y de los parámetros de medición (intensidad de corriente, potencia eléctrica, densidad de corriente, densidad de potencia y potencia volumétrica).

En las Tablas 4.5 y 4.6 se muestran los ciclos de operación de las CCM's en ambos proceso de alimentación. Se puede observar los voltajes máximos generados así como los voltajes promedio de las CCM's.

Existe una diferencia en la generación de electricidad en proceso continuo y batch. En este trabajo el proceso la alimentación continua fue mejor que la alimentación batch debido a que el movimiento del agua residual mediante la circulación los microorganismos se encuentran en mayor contacto con el sustrato (materia orgánica) lo que genera una mayor transferencia de masa y una mejor alimentación de los microorganismos presentes en la cámara anaeróbica de la CCM, al degradarse una mayor cantidad de materia orgánica (sustrato) se produce un mayor voltaje en el circuito de las CCM's.

El voltaje en proceso continuo no decae rápidamente debido a que existe una constante alimentación de agua residual generando un continuo aporte de materia orgánica.

En proceso de alimentación batch el agua residual se encuentra en un estado estático por lo cual es más complicado que los microorganismos consuman el sustrato disponible de manera uniforme debido a que la formación de biomasa es realizada principalmente en las paredes de la cámara de la CCM.

Tabla 4.5. Generación de voltaje y ciclo de operación de las CCM's en proceso de alimentación continua.

CCM	Material utilizado	Voltaje máximo generado (mV)	Voltaje promedio generado (mv)	Tiempo de generación de electricidad (h)
1	Membrana de intercambio catiónico	243	123.59 ± 53.87	720
2	Membrana de intercambio iónico	228	124.50 ± 53.61	720
3	Membrana de intercambio aniónico	211	54.25 ± 46.06	891
4	Membrana de teflón	0	0 ± 0	74.5
5	Placa de carbón	14	4.02 ± 2.90	696.5

Tabla 4.6. Generación de voltaje y ciclo de operación de las CCM's en proceso de alimentación batch.

CCM	Material utilizado	Voltaje máximo generado (mV)	Voltaje promedio generado (mv)	Tiempo de generación de electricidad (h)
1	Membrana de intercambio catiónico	23	13.44 ± 6.04	75.5
2	Membrana de intercambio iónico	64	27.68 ± 12.61	75.5
3	Membrana de intercambio aniónico	58	35.08 ± 12.76	349
4	Membrana de teflón	0	0 ± 0	0
5	Placa de carbón	12	3.95 ± 3.35	349

COMPARACIÓN DE PARÁMETROS DE MEDICIÓN DE LAS CCM's

PARÁMETROS EVALUADOS CON ALIMENTACIÓN CONTINUA

En la Tabla 4.7 se muestran los valores máximos de los voltajes obtenidos y los valores máximos de densidad de potencia generadas por las CCM's en alimentación continua. Se puede observar que conforme aumenta el voltaje, la densidad de potencia aumenta, esto es debido a que el voltaje es el parámetro principal para el cálculo de los parámetros de medición. El mejor resultado se registró en la CCM1 con un valor de 243 mV de voltaje y

un valor de 35.51 mW/m² de densidad de potencia. El resultado más bajo fue en la CCM5 con un voltaje de 14 mV y un valor de 0.11 mW/m². La diferencia entre las celdas CCM1-CCM5 es de 229 mV y 35.45 mW/m² por lo que existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos (Ver anexo 6.2).

Tabla 4.7. Parámetros de medición de las CCM´s en proceso de alimentación continua.

CCM	Material	Voltaje (mV)	Densidad de potencia (mW/m ²)
1	Membrana de intercambio catiónico	243	35.57
2	Membrana de intercambio iónico	228	31.31
3	Membrana de intercambio aniónico	211	26.81
4	Membrana de teflón	0	0
5	Placa de carbón	14	0.11

En la Tabla 4.8 se muestra la comparación de las cantidades máximas de energía generadas de los distintos parámetros de medición, la CCM1 tuvo la mayor intensidad de corriente con un valor de 0.24 mA, una densidad de corriente de 146.38 mA/m² y una potencia volumétrica de 351.48 mW/m³, esto es debido a que en la CCM1 la cantidad de voltaje fue la mayor.

La CCM5 generó una intensidad de corriente de 0.01 mA, una densidad de potencia de 8.43 mA/m² y una potencia volumétrica de 1.16 mW/m³, los cuales son relativamente bajos en comparación con la CCM1, CCM2 y CCM3.

Tabla 4.8. Comparación de parámetros de medición en las CCM´s en proceso de alimentación continua.

	Intensidad de corriente (mA)	Densidad de Corriente (mA/m ²)	Potencia volumétrica (mW/m ³)
CCM1	0.24	146.38	351.48
CCM2	0.22	137.34	309.42
CCM3	0.21	127.10	265.00
CCM4	0	0	0
CCM5	0.01	8.43	1.16

Ishii et al. (2012) reportaron en su estudio resultados de intensidad de corriente de 0.2 mA el cual es un valor similar al obtenido en la CCM2, cabe mencionar que en ambos estudios se utilizó una membrana de intercambio iónico. *Wu et al. (2014)* reportaron en su estudio una generación de voltaje de 200 mV durante las primeras 25 h, en este estudio se generó un voltaje de 228 mV durante las primeras 24 h, se puede observar que ambos

valores de voltajes son muy cercanos en casi los mismos tiempos siento tan solo 1 hora de diferencia.

De acuerdo con *Ren et al. (2014)* realizaron un estudio de CCM's en el cual utilizaron un sustrato de agua residual municipal, alimentación continua y una membrana de fibra hueca de Polivinilideno, cabe mencionar que operaron un sistema de aireación, los ánodos que utilizaron fue de fibra de grafito con titanio, el cátodo fue de carbón utilizando Pt como catalizador. Las condiciones son distintas a este estudio. En el estudio de comparación se generó una potencia volumétrica 19700 mW/m^3 , en este estudio se generó una máxima potencia volumétrica de 351 mW/m^3 , es un valor sumamente bajo en comparación, posiblemente se debe a que Ren utilizó una serie de celdas conectadas entre sí por lo que el voltaje de cada celda fue sumado.

Haoran et al. (2014) reportaron una densidad de potencia 119 mW/m^2 , en las condiciones de la CCM utilizaron agua sintética, una alimentación continua y una membrana de intercambio protónico, como ánodo utilizaron un electrodo de carbón y como cátodo utilizaron otro electrodo de carbón impregnado con titanio y una resistencia externa de $1,000 \Omega$. En este estudio la máxima densidad de potencia en continuo fue de 35.57 mW/m^2 el cual es un valor bajo en comparación con el obtenido por Haoran, esto se debe a la síntesis hidrotermal con MnO_2 utilizada como catalizador catódico, ya que en los resultados que muestran el voltaje incremento significativamente al utilizar este catalizador.

En el estudio de *Jang et al. (2013)* reportaron una potencia volumétrica de 257 mW/m^3 utilizando agua sintética como sustrato, una operación continua y una membrana de intercambio protónico de Nafion. Como electrodos usaron materiales de grafito, el en cátodo inocularon lodos activados e impregnaron el electrodo con Pt. En este estudio se utilizaron diferentes membranas de intercambio protónico, telas de grafito entre otras condiciones como se explicó anteriormente alcanzando una máxima potencia volumétrica de 351.48 mW/m^3 .

PARÁMETROS EVALUADOS CON ALIMENTACIÓN BATCH

En las Tablas 4.9 y 4.10 se muestra la comparación de las cantidades máximas de energía generadas de distintos parámetros de medición en alimentación batch. La máxima densidad de potencia producida fue por la CCM2 con la membrana de intercambio iónico con un valor de 2.46 mW/m^2 , con un voltaje de 64 mV , con una intensidad de corriente de 0.06 mA , una densidad de corriente de 38.55 mA/m^2 y una potencia volumétrica de 24.38 mW/m^3 .

El voltaje más bajo se registró en la CCM5 con la placa de carbón el cual generó un voltaje de 12 mV , una densidad de potencia de 0.08 mW/m^2 , una intensidad de corriente de 0.01 mA , una densidad de corriente de 7.22 mA/m^2 y una potencia volumétrica de 0.85 mW/m^3 .

Tabla 4.9. Parámetros de medición de las CCM´s en proceso de alimentación batch.

CCM	Material	Voltaje (mV)	Densidad de potencia (mW/m ²)
1	Membrana de intercambio catiónico	23	0.31
2	Membrana de intercambio iónico	64	2.46
3	Membrana de intercambio aniónico	58	2.02
4	Membrana de teflón	0	0
5	Placa de carbón	12	0.08

Tabla 4.10. Comparación de parámetros de medición en las CCM´s en proceso de alimentación batch.

	Intensidad de corriente (mA)	Densidad de Corriente (mA/m ²)	Potencia volumétrica (mW/m ³)
CCM1	0.02	13.85	3.14
CCM2	0.06	38.55	24.38
CCM3	0.05	34.93	20.02
CCM4	0	0	0
CCM5	0.01	7.22	0.85

La máxima potencia volumétrica en este estudio fue de 24.38 mW/m³ en alimentación batch, de acuerdo con *Wu et al. (2014)* obtuvieron una potencia volumétrica de 45 mW/m³. Los resultados en ambos casos son valores cercanos con una diferencia de 20.17 mW/m³. En el estudio de comparación utilizaron condiciones de alimentación batch, un sustrato de agua sintética con tobramicina, y una membrana de intercambio protónico de Nafion. Las condiciones de operación de las celdas son muy similares en ambos casos. En el estudio de comparación utilizaron una resistencia externa de 300 Ω, en este estudio se utilizó una resistencia externa de 1,000 Ω y un sustrato de agua residual municipal.

Jingmei et al. (2012) reportaron un valor de 139 mW/m² de densidad de potencia. En la CCM utilizaron como sustrato agua sintética con buffer de Bicarbonato y Fosfato, la celda se alimentó en batch, utilizaron una membrana de intercambio protónico con cátodos de carbón. En este estudio la densidad de potencia máxima generada en alimentación batch fue de 2.46 mW/m² el cual es un valor sumamente bajo comparado con el resultado de Jingmei. Posiblemente se deba a las altas concentraciones de sales que utilizaron en el agua sintética ya que esto favorece la conductividad de los iones a través de la celda. De acuerdo con *Sun et al. (2012)* experimentaron con diferentes inóculos sobre los cátodos. Con el inóculo de carbón activado lograron generar una potencia volumétrica de 243 mW/m³ utilizando una celda en operación batch, una membrana de intercambio catiónico (Ultrex) y agua sintética. En este estudio la máxima potencia volumétrica fue de 24 mW/m³ el cual es un valor sumamente bajo comparado con el resultado de Sun.

Posiblemente se debe a que inocularon bacteroides y proteobacteroides sobre los ánodos, estas bacterias son consideradas electroactivas generadoras de electricidad.

De acuerdo con *Fatemi et al. (2012)* utilizaron como sustrato glucosa en el agua e inocularon *Saccharomyces cerevisiae* sobre el material anódico, utilizaron una membrana de intercambio protónico de Nafion con una operación batch. Reportaron un valor de 32 mW/m² de densidad de potencia. *Tang et al. (2014)* obtuvieron un valor de 1600 mW/m² quienes controlaron otras variables como la temperatura, pH, e inocularon con otro tipo de bacterias como *Shewanella*, mientras que en este estudio solo se produjo una densidad de potencia de 2.47 mW/m² con una membrana de intercambio iónico Nafion por lo que existe una importante diferencia. Son demasiados los materiales que se pueden utilizar para el diseño arquitectónico de las CCM's, así como las condiciones y variables en la experimentación, por lo que aún falta mucho por determinar las mejores condiciones para las CCM's en la producción de electricidad. En la Tabla 4.11 se muestran los resultados obtenidos en este estudio de voltaje, densidad de potencia y potencia volumétrica comparados con resultados de otros autores. En este estudio las mejores condiciones fueron utilizando una CCM de membrana de intercambio protónico (Nafion) en alimentación continua y con un sustrato orgánico de agua residual municipal.

Tabla 4.11. Comparación de resultados obtenidos en este estudio con otros autores.

Tipo de Celda	Sustrato	Alimentación (Continuo o batch)	Membrana	Voltaje o parámetro de medición	Densidad de potencia (mW/m ²) o Densidad volumétrica (mW/m ³)	Referencia
De membrana de intercambio protónico	Agua sintética	Batch	Membrana de intercambio protónico de Nafion	0.42 mV	45 mW/m ³	(Wu et al., 2014)
De membrana de intercambio protónico	Agua residual municipal	Continuo	Membrana de Polivinilodeno	590 mV	19700 mW/m ³	(Ren et al., 2014)
De membrana de intercambio protónico	Agua sintética	Batch	Membrana de intercambio protónico de Nafion	2.6 mA	257 mW/m ³	(Jang et al., 2013)
De membrana de intercambio protónico	Agua sintética	Batch	Membrana de intercambio iónico	0.11 mA	139 mW/m ²	(Jingmei et al., 2013)
De membrana de intercambio protónico	Agua sintética	Batch	Membrana de intercambio catiónico (Ultrex)	242 mV	243 mW/m ³	(Sun et al., 2012)
De membrana de intercambio protónico	Agua sintética	Batch	Membrana de intercambio protónico de Nafion	848 mV	105 mW/m ²	(Rahimneja et al., 2014)
De membrana de intercambio protónico	Agua sintética	Continuo	Membrana de intercambio protónico de Nafion	290 mV	32 mW/m ²	(Fatemi et al., 2012)
De membrana de intercambio protónico	Agua sintética	Batch	Membrana de intercambio catiónico	500 mV	119 mW/m ²	(Haoran et al., 2014)
De membrana de intercambio protónico	Agua sintética	Continuo	Membrana de intercambio protónico de Nafion	4.1 A	650 mW /m ²	(Shehab et al., 2013)
De membrana de intercambio	Agua sintética		Membrana de intercambio	530 mV	1600 mW/m ²	(Tang et al., 2014)

protónico			protónico de Nafion			
Resultados de este estudio						
De membrana de intercambio protónico	Agua residual municipal	Batch	Membrana de intercambio catiónico	243 mV	35.57 mW/m ²	
De membrana de intercambio protónico	Agua residual municipal	Batch	Membrana de intercambio iónico de Nafion	228 mV	31.31 mW/m ²	
De membrana de intercambio protónico	Agua residual municipal	Batch	Membrana de intercambio aniónico	211 mV	26.81 mW/m ²	
De membrana de intercambio protónico	Agua residual municipal	Batch	Placa de carbón	14 mV	0.11 mW/m ²	
De membrana de intercambio protónico	Agua residual municipal	Continuo	Membrana de intercambio catiónico	23 mV	0.31 mW/m ²	
De membrana de intercambio protónico	Agua residual municipal	Continuo	Membrana de intercambio iónico de Nafion	64 mV	2.46 mW/m ²	
De membrana de intercambio protónico	Agua residual municipal	Continuo	Membrana de intercambio aniónico	58 mV	2.02 mW/m ²	
De membrana de intercambio protónico	Agua residual municipal	Continuo	Placa de carbón	12 mV	0.087 mW/m ²	
De membrana de intercambio protónico	Agua residual municipal	Continuo y batch	Membrana de Teflón	0 mV	0 mW/m ²	

COMPARACIÓN DE VOLTAJE GENERADO CON ALIMENTACIÓN CONTINUA Y BATCH

En las Figuras 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11 se muestran las comparaciones de generación de voltaje de cada CCM a través del tiempo. Se puede observar que la CCM1 y CCM2 tienen un comportamiento similar tanto en la generación de voltaje como en el tiempo de operación, pero en la CCM3 se observa una diferencia respecto al tiempo de operación, esto es debido a que la membrana que se utilizó en esta celda tuvo una mayor durabilidad activa en el transporte de los protones.

En la Figura 4.8 se puede observar que el voltaje generado en proceso continuo, en el tiempo cero de la operación de la celda se registró un voltaje de 0 mV, pero después de 23 h se produjo el máximo voltaje de 243 mV, conforme al transcurso del tiempo y operación de la celda el voltaje fue disminuyendo, a las 357 horas de operación el voltaje fue de 142 mV, a las 647 h el voltaje fue de 86 mV, hasta llegar a las 720 h se registró un voltaje de tan solo 19 mV. En ese momento se determinó cambiar la membrana. La duración de la operación en proceso batch fue menor ya que el aporte de materia orgánica no era constante por lo que el tiempo de generación de electricidad fue menor. Esta celda tuvo un tiempo de operación de 349 h, el máximo voltaje fue dentro de las primeras 24 h con 58 mV y un voltaje mínimo de 11 mV.

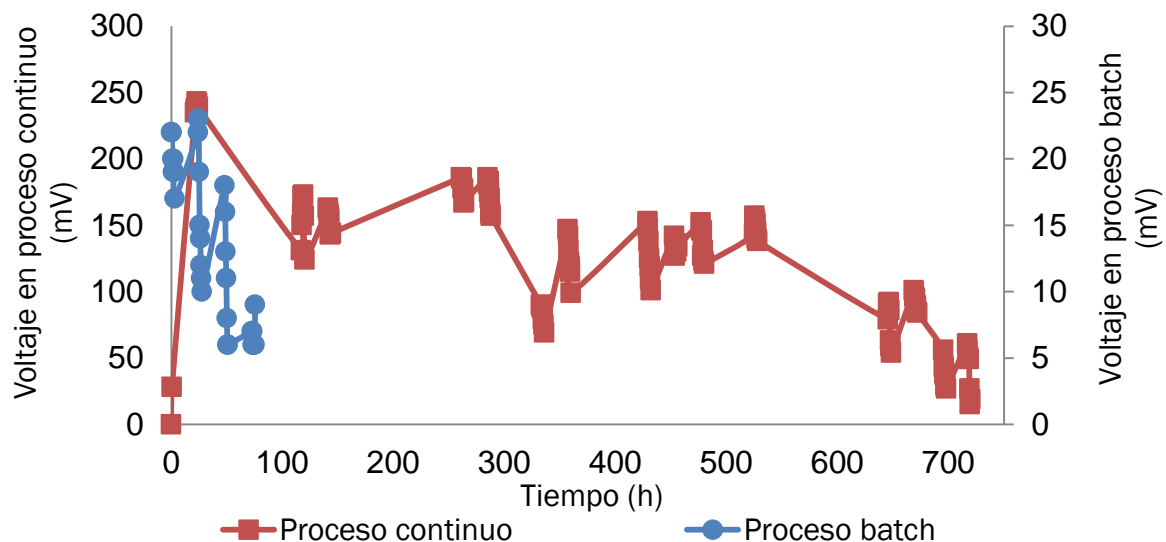


Figura 4.8. Comparación de generación de voltaje de la CCM1 en proceso continuo y batch.

En la Figura 4.9 se puede observar que el tiempo de generación de voltaje de las CCM2 en continuo fue de 720 h al igual que la CCM1, en el tiempo cero el voltaje fue de 0 mV, pero a las 0.5 h voltaje incrementó a 41 mV, a las 24 h de operación se registró un voltaje de 228 mV y hasta las 720 h el voltaje fue de 60 mV.

La CCM2 en alimentación batch tuvo un tiempo de generación de voltaje de 75.5 h, el máximo voltaje se generó dentro de las primeras 24 h con 64 mV, posteriormente el

voltaje fue disminuyendo hasta los 13 mV. Después de observar la caída de voltaje se decidió cambiar la membrana en la celda.

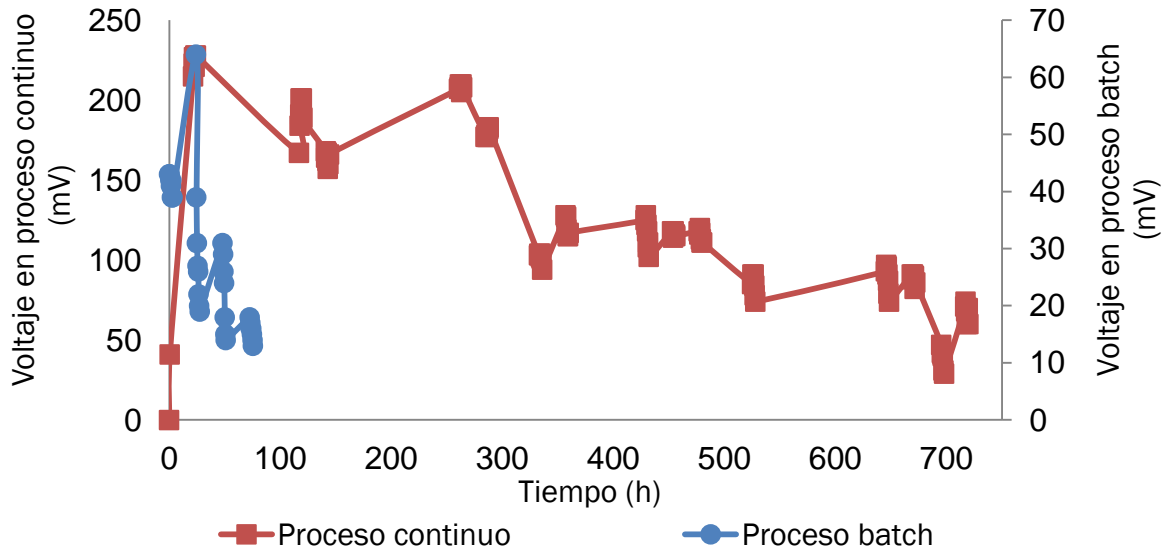


Figura 4.9. Comparación de generación de voltaje de la CCM2 en proceso continuo y batch.

En la Figura 4.10 se puede observar que la CCM3 tuvo el mayor tiempo de generación de electricidad con 891 h de operación en continuo, el máximo voltaje se generó dentro de las primeras 72 h con un valor de 211 mV, a las 409 h voltaje disminuyó a 40 mV, finalmente el voltaje mínimo registrado fue 31 mV. En operación batch el tiempo de generación de voltaje también fue más prolongado en comparación con la demás celdas.

En alimentación batch el tiempo de generación de voltaje fue de 349 h, el máximo voltaje generado se registró dentro de las primeras 24 h con un valor de 58 mV. Transcurridas 251 h el voltaje disminuyó a 30 mV, posteriormente el voltaje disminuyó hasta 11 mV.

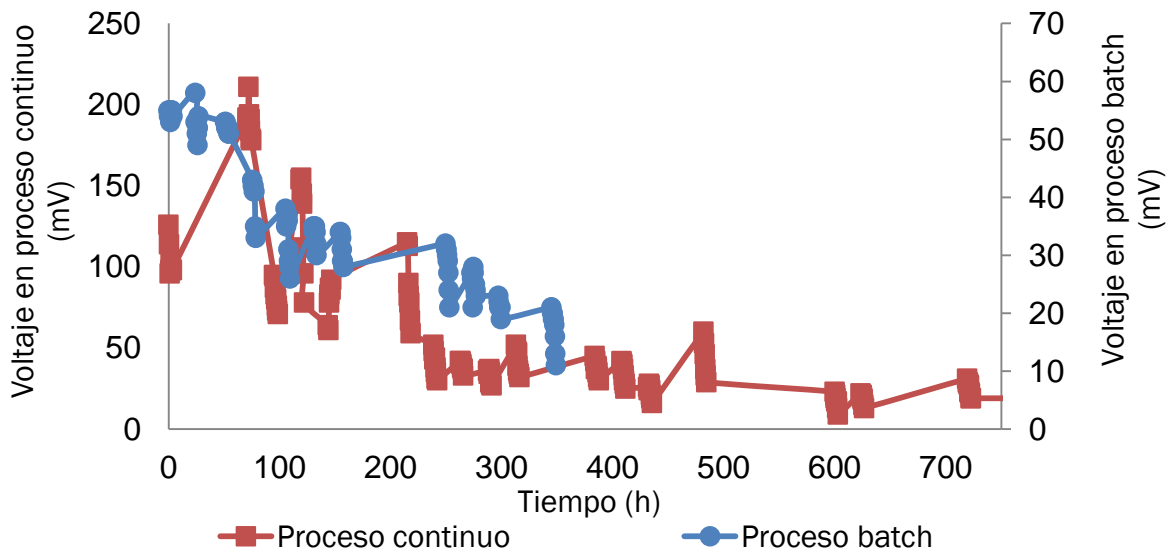


Figura 4.10. Comparación de generación de voltaje de la CCM3 en proceso continuo y batch.

La CCM5 en alimentación continua y batch en la cual se utilizó una placa de carbón como cátodo tuvo la capacidad de generar voltaje sin la instalación de una membrana de intercambio protónico en la celda. Los protones fueron capaces de fluir a través de la celda hacia los tornillos de latón instalados en la placa de carbón hacia un circuito externo generando electricidad.

En alimentación continua el tiempo de generación de electricidad fue de 696.5 h, el máximo voltaje fue de 14 mV dentro de las primeras 24 h, a las 189.5 h el voltaje disminuyó a 4 mV.

En alimentación batch el tiempo de generación de voltaje fue de 349 h, el máximo voltaje fue de 12 mV el cual se generó a las 24.5 h de operación de la celda. A las 158 h el voltaje disminuyó a 3 mV.

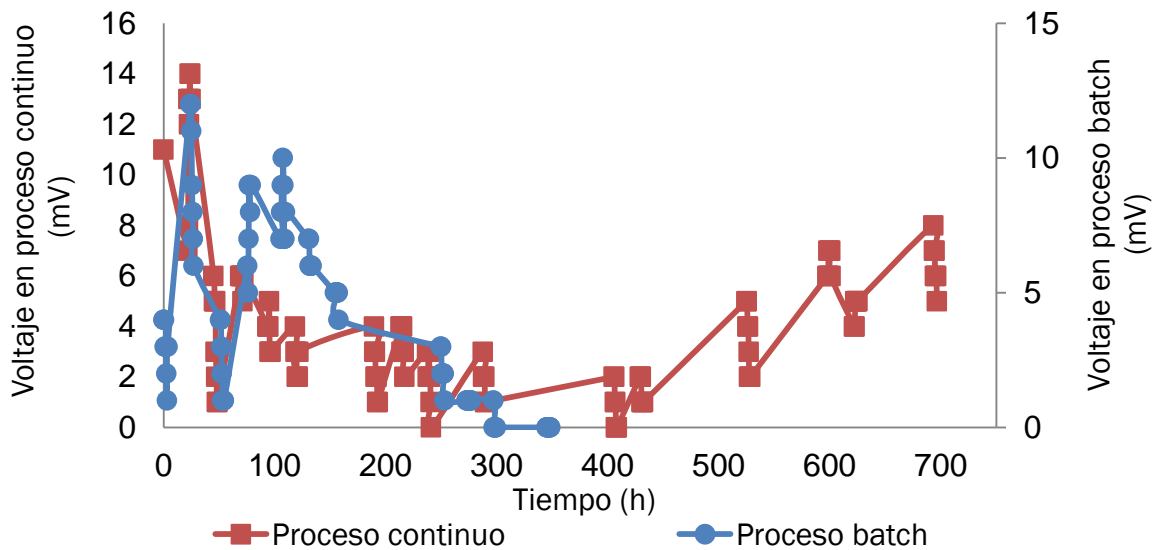


Figura 4.11. Comparación de generación de voltaje de la CCM5 en proceso continuo y batch.

COMPARACIÓN DE DENSIDAD DE POTENCIA GENERADA CON ALIMENTACIÓN CONTINUA Y BATCH

En las Figuras 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15 se muestran las comparaciones de la generación de densidad de potencia de cada una de las CCM's. En cada celda el comportamiento es similar al de los voltajes generados. Se puede observar que en cada una de las gráficas la generación de densidad de potencia y el tiempo de operación respecto al proceso de alimentación de las CCM's tienen comportamientos muy diferentes en los resultados obtenidos.

En la Figura 4.12 se puede observar que la máxima densidad de potencia en proceso continuo fue de 35.571 mW/m^2 generada dentro de las primeras 23 h, a las 480 h la densidad de potencia disminuyó a 8.81 mW/m^2 , conforme al transcurso del tiempo esta fue disminuyendo hasta la última medición que fue a las 720 h con un valor de 0.21 mW/m^2 .

En alimentación batch la máxima densidad de potencia fue de 0.31 mW/m^2 generado en las primeras 24.5 h, a las 49 h la densidad de potencia disminuyó a 0.10 mW/m^2 , cuando finalizó el proceso de operación de la celda, se registró un valor de 0.04 mW/m^2 .

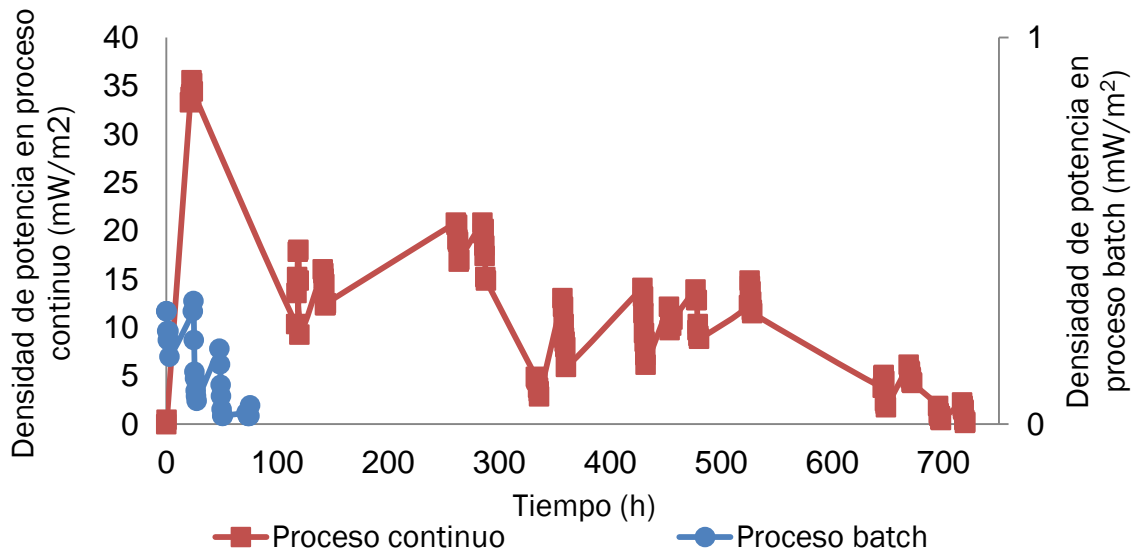


Figura 4.12. Comparación de generación de densidad de potencia de la CCM1 en proceso continuo y batch.

En la Figura 4.13 se muestra la densidad de potencia generada de la CCM2 a través del tiempo, la máxima densidad de potencia en alimentación continua fue de 31.31 mW/m^2 a las 24 h de operación de la celda, posteriormente este parámetro fue disminuyendo, a las 288 h el valor registrado fue de 20.17 mW/m^2 , finalmente en la última medición se registró un valor de 2.16 mW/m^2 .

En alimentación batch las densidades de potencia fueron mucho menores, la máxima densidad de potencia fue 2.46 mW/m^2 generado dentro de las primeras 24 h, a las 48 h este parámetro disminuyó a 0.57 mW/m^2 , posteriormente a las 75 h la densidad disminuyó aún más, la densidad más baja registrada fue de 0.10 mW/m^2 .

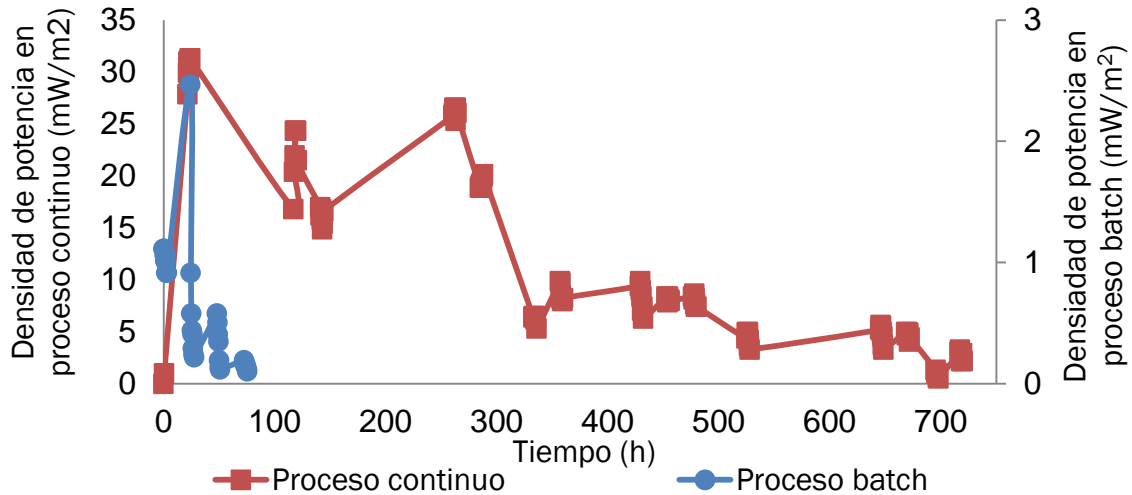


Figura 4.13 Comparación de generación de densidad de potencia de la CCM2 en proceso continuo y batch.

En la Figura 4.14 se puede observar que la máxima densidad de potencia generada en la CCM3 en proceso continuo fue de 26.81 mW/m² durante las primeras 72 h, y en batch fue de 2.02 mW/m² durante las primeras 24 h. El aporte continuo de nutrientes es un factor muy importante para la generación de electricidad como se puede observar en este estudio.

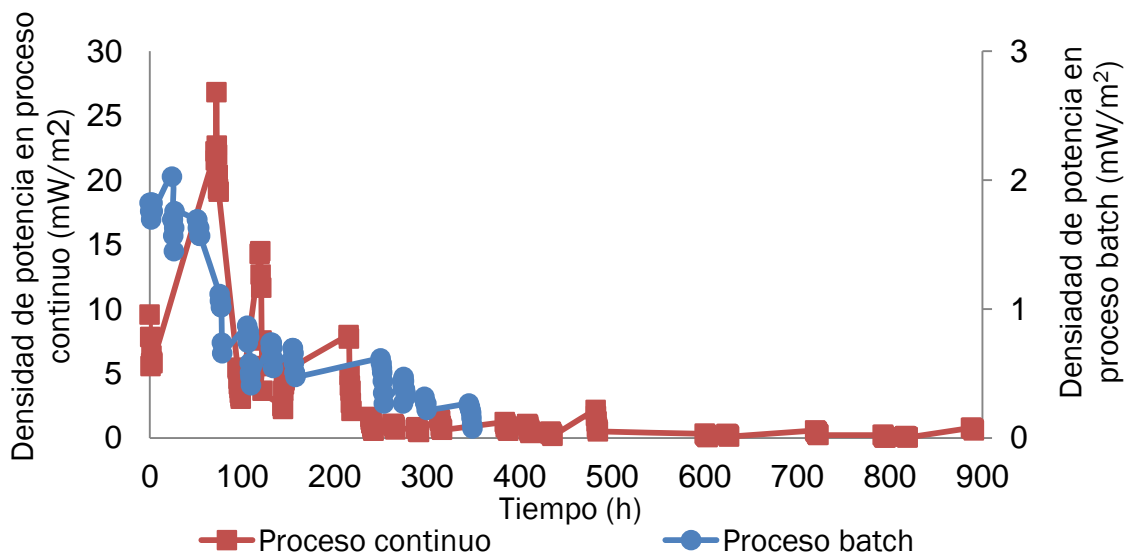


Figura 4.14. Comparación de generación de densidad de potencia de la CCM3 en proceso continuo y batch.

En la Figura 4.15 se muestra la densidad de potencia generada en la CCM5, en esta celda los valores de este parámetro fueron los más bajos del estudio, la máxima densidad de potencia generada fue a las 24 h con un valor de 0.11 mW/m^2 en alimentación continua, el batch el valor más alto fue de 0.08 mW/m^2 a las 24.5 h. Estos valores son sumamente bajos en comparación con las densidades de potencia obtenida con los otros materiales utilizados, pero en esta celda no se utilizó una membrana de intercambio protónico.

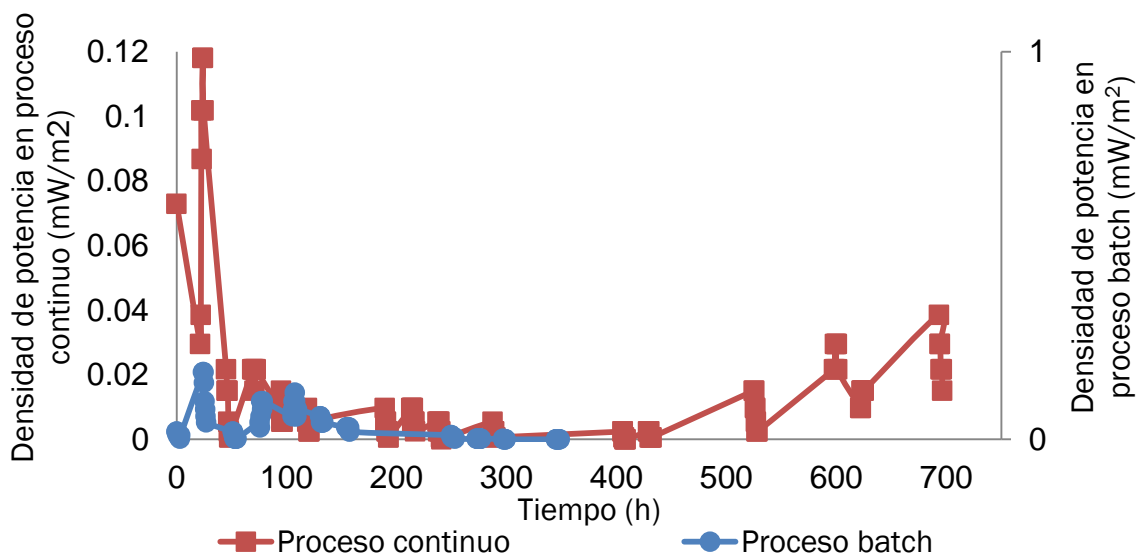


Figura 4.15. Comparación de generación de densidad de potencia de la CCM5 en proceso continuo y batch.

Los procesos de alimentación en las CCM's son muy importantes en la generación de voltaje y densidad de potencia. En proceso batch la alimentación (agua residual) fue cargada al comienzo de la operación de la CCM, en este modo de operación no hay transferencia de materia orgánica del influente hacia la celda por lo que el sustrato orgánico para las bacterias es limitado, en cambio en proceso de alimentación continuo existió un flujo permanente de entrada de materia orgánica durante todo el tiempo que duró el proceso, por lo que el sustrato orgánico fue ilimitado para las bacterias generadoras de electricidad por lo tanto se generó un voltaje y una densidad de potencia mayor en proceso continuo que en batch.

REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN LAS CCM's CON ALIMENTACIÓN CONTINUA

En las Tabla 4.12 se muestran las concentraciones del agua residual en el influente y efluente así como la remoción de DQO obtenidas en las celdas de los diferentes lotes de alimentación. En los lotes de alimentación 1 las concentraciones de los contaminantes fueron mayores en comparación con los lotes 2 y 3.

La mayor remoción de estos parámetros fisicoquímicos fue en la CCM1 con la membrana de intercambio catiónico y una resistencia externa de 1,000 Ω instalada en el circuito de la celda a un caudal de 0.52 mL/min y un TRH de 5.37 h. En esta celda la remoción total de DQO fue de 58.20 ± 12.20 %, la CCM2 removi6 un 57.50 ± 8.45 %, en la CCM3 la remoción fue de 49.86 ± 18.41 % y en la CCM5 la remoción fue de $45.53\% \pm 11.09$ %.

En el lote de alimentación 1 de la CCM1 el pH disminuy6 de 8.26 ± 0.28 a 8.12 ± 0.23 , la conductividad disminuy6 de 4696 ± 125.81 $\mu\text{s/cm}$ a 4560 ± 487.74 $\mu\text{s/cm}$, es probable que debido a la disminuci6n de la concentraci6n en conductividad el voltaje haya disminuido. La negatividad del potencia redox disminuy6 de -180.94 ± 8.36 mV a -169.22 ± 13.90 mV debido a la oxidaci6n de la materia orgánica por parte de los microorganismos. En los demás lotes de alimentaci6n de las otras CCM's las concentraciones de los contaminantes tambi6n disminuyeron.

En el lote 1 de la CCM5 la concentraci6n en el influente de DQO fue de 940.63 ± 100.10 mg/L, la concentraci6n del lote 2 fue de 367.19 ± 51.55 mg/L y la concentraci6n del lote 3 fue de 285 ± 67.71 mg/L, debido a la disminuci6n de la concentraci6n de materia orgánica la generaci6n de voltaje es menor.

La disminuci6n de la concentraci6n de la conductividad tambi6n afecta la generaci6n de voltaje, en el lote 1 de la CCM1 y CCM2 la concentraci6n fue de 4696 ± 125.81 $\mu\text{s/cm}$, en el lote 2 la concentraci6n fue de 2222 ± 269.03 $\mu\text{s/cm}$ y en el lote 3 fue de 1360 ± 134.69 $\mu\text{s/cm}$. Se puede observar que la concentraci6n en el influente disminuye al igual que el voltaje como se explic6 anteriormente.

Tabla 4.12. Análisis de contaminantes de las CCM's.

PARÁMETRO	VALOR									
	Lote de Alimentación	CCM1		CCM2		CCM3		CCM4	CCM5	
		Influente	Efluente	Influente	Efluente	Influente	Efluente		Influente	Efluente
DQO (mg/L)	1	1453.24 + 181.88	773.04 + 86.48	1453.24 + 181.88	746.12 + 202.78	860.53 + 42.37	257.00 + 43.11	---	940.63 + 100.10	393.48 + 6.87
	2	1180.74 + 98.73	487.56 + 94.47	1180.74 + 98.73	452.32 + 138.38	360.04 + 57.67	192.17 + 38.85	---	367.19 + 51.55	208.04 + 19.97
	3	1094.61 + 213.08	324.44 + 140.88	1094.61 + 213.08	397.64 + 51.77	245.08 + 31.41	159.24 + 20.70	---	285 + 67.71	175.73 + 28.24
Remoción total de DQO (%)		58.20 ± 12.26		57.50 ± 8.45		49.86 ± 18.41		---	45.53 ± 11.09	
pH	1	8.26 + 0.28	8.12 + 0.23	8.26 + 0.28	8.16 + 0.25	7.38 + 0.30	7.13 + 0.33	---	7.39 + 0.24	7.11 + 0.17
	2	8.24 + 0.42	8.01 + 0.49	8.24 + 0.42	8.06 + 0.38	7.18 + 0.57	6.92 + 0.46	---	7.18 + 0.57	6.86 + 0.45
	3	7.81 + 0.19	7.61 + 0.30	7.81 + 0.19	7.54 + 0.39	7.24 + 0.37	6.72 + 0.26	---	7.24 + 0.37	6.57 + 0.33
Conductividad (µs/cm)	1	4696 + 125.81	4560 + 487.74	4696 + 125.81	4674 + 152.74	945.28 + 11.29	915.28 + 22.54	---	949.66 + 0.57	929.33 + 29.83
	2	2222 + 269.03	2317.4 + 366.55	2222 + 269.03	2317.80 + 269.77	679.42 + 25.88	638.85 + 13.87	---	679.42 + 25.88	641 + 14.77
	3	1360 + 134.69	1323 + 211.29	1360 + 134.69	1351.80 + 149.19	609.60 + 18.18	638.20 + 47.06	---	609.60 + 18.18	622.6 + 50.65
Potencial Redox (mv)	1	-180.94 + 8.36	-169.22 + 13.90	-180.94 + 8.36	-198.34 + 51.66	-127.97 + 16.73	-113.38 + 16.95	---	-128.93 + 9.40	-113.13 + 3.00
	2	-177.2 + 19.18	-166.2 + 21.08	-177.2 + 19.18	-170.32 + 14.37	-98.51 + 20.32	-85.12 + 23.40	---	-98.51 + 20.32	-82.15 + 18.86
	3	-158.24 + 4.28	-142.88 + 9.47	-158.24 + 4.28	-140.78 + 17.33	-130.50 + 17.50	-99.78 + 18.67	---	-130.50 + 17.50	-93.78 + 16.61

Las concentraciones de conductividad disminuyeron ligeramente, en la CCM2 la disminución de conductividad fue de tan solo 22 $\mu\text{s}/\text{cm}$, en la CCM3 la disminución fue de 30 $\mu\text{s}/\text{cm}$ y en la CCM5 fue de 20.33 $\mu\text{s}/\text{cm}$ en el lote de alimentación 1.

La remoción de DQO en la CCM5 fue inferior en comparación con la CCM1 con un 12.7 %, esto se debe a que en esta celda no se instaló una membrana de intercambio, como se puede observar en la Figura 4.1 que en las membranas de intercambio protónico se desarrolló una biopelícula, en la placa de carbón no se formó esta biopelícula sobre el cátodo, posiblemente por la falta de formación de biomasa (bacterias y lodo) en este electrodo, la remoción de DQO fue menor.

De acuerdo con *Ahn y Logan. (2013)* reportaron una remoción de DQO de 90 % en operación continua de la celda, utilizaron cátodos de fibra de carbón impregnado con Titanio y una membrana de intercambio protónico, ánodos de carbón y una resistencia de 1,000 Ω , la alimentación de la celda fue con agua residual municipal con un TRH de 8 h. En este estudio la mayor remoción de DQO en alimentación continua del agua residual fue de 58 % con una membrana de intercambio catiónico. La diferencia de remociones de materia orgánica en ambos estudios es de 32 % por lo que tiene una diferencia significativa, probablemente se debe al TRH, en este estudio el TRH fue de 5.37 h, por lo cual el agua residual permaneció un menor tiempo en la celda por lo que el consumo de materia orgánica fue menor.

Kim y Logan. (2013) utilizaron una CCM para la remoción de materia orgánica y la desalinización, utilizaron agua sintética con altas concentraciones de acetato sódico y otras sales, además fue inoculada con lodo de una planta de tratamiento de agua residual municipal, utilizaron electrodos de carbón, el cátodo fue impregnado con Pt como catalizador con una membrana de intercambio catiónico (Selemion), la celda fue operada en continuo, la celda utilizada fue una CCM de tipo de doble cámara. Bajo estas condiciones Kim reportó una remoción de DQO de 72 %, la diferencia de remoción de DQO en comparación con este estudio es del 14 %, posiblemente se debe a que en este trabajo se utilizó una celda de tipo de 1 cámara por lo que la formación de la biopelícula fue en una menor área superficial, pero los valores de remoción de DQO son resultados similares, por lo que no representa una diferencia significativa.

En las Figuras 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19 se muestra la comparación de los voltajes generados por las CCM's respecto a la concentración de DQO y conductividad en proceso continuo en el efluente. La alimentación de agua residual se administró por lotes, cada cambio de lote representa un cambio del agua residual que se alimentó.

En la figura 4.16 se puede observar que en el lote 1 el agua residual tuvo altas concentraciones de DQO y conductividad en la CCM1, es debido a eso que la máxima generación de voltaje se presentó en la alimentación del lote 1 que comprende un periodo de tiempo de las 0 h hasta las 289 h, el lote 2 es comprendido hasta las 464 h de operación, en este lote la concentración de DQO y conductividad del agua residual disminuyó por lo que el voltaje también disminuyó. El lote de alimentación 3 comprende hasta el fin de la operación de la celda donde las concentraciones de DQO y conductividad disminuyeron al igual que el voltaje. El máximo voltaje registrado de 243 mV se generó a una concentración de 849 mg/L de DQO y a una conductividad de 4830 $\mu\text{s}/\text{cm}$ y el y el mínimo voltaje de 19 mV se generó a un concentración de 226.45 mg/L de DQO y una conductividad 950 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

TC1404.1
Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes,
nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para
cuencas hidrográficas del estado de Morelos

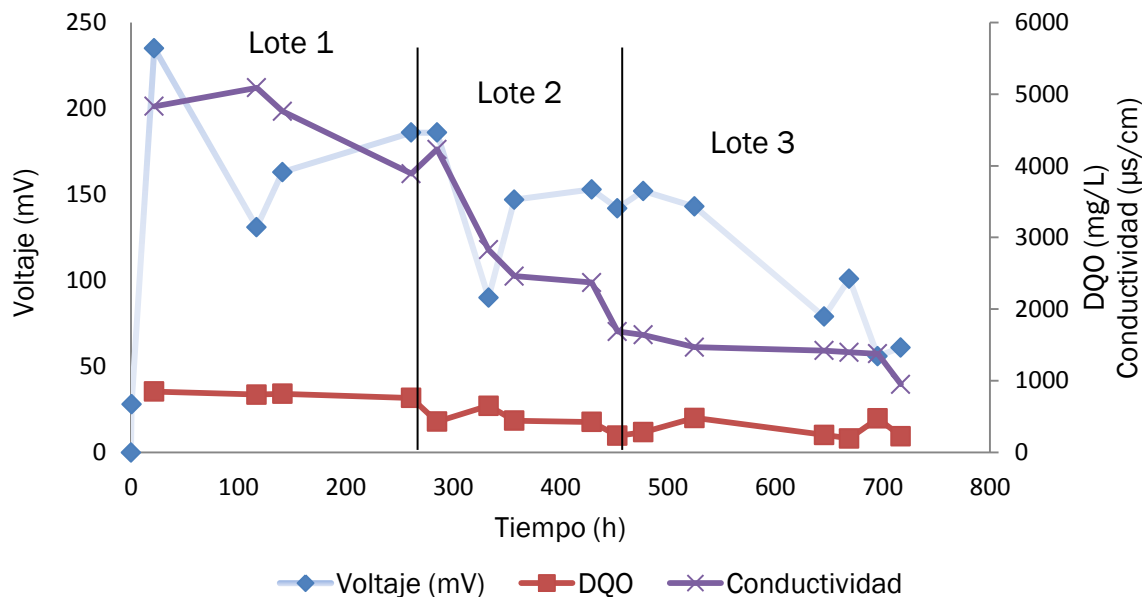


Figura 4.16. Generación de voltaje respecto a la concentración de contaminantes en la CCM1.

En la Figura 4.17 se muestra la alimentación residual por lotes de la CCM2, los lotes de alimentación de las celdas comprendieron el mismos tiempos que la CCM1 por que la alimentación de las se realizó simultáneamente. El máximo voltaje de 228 mV se generó a una concentración de 822 mg/L de DQO y a una conductividad de 4800 µs/cm. En el lote 2 y 3 las concentraciones de los efluentes del agua residual disminuye, por lo tanto el voltaje disminuyó.

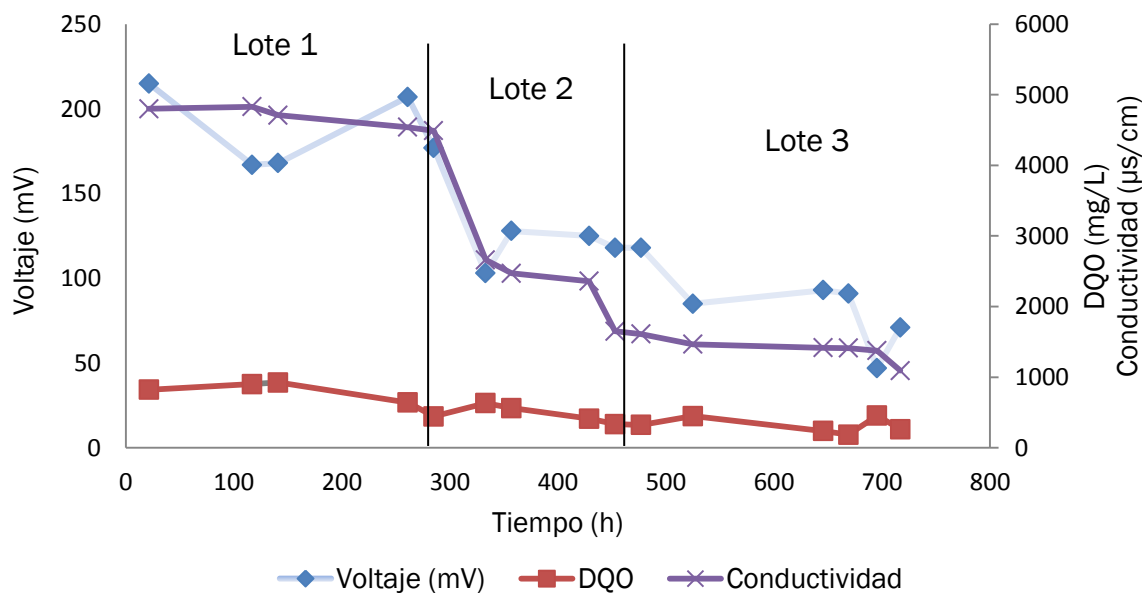


Figura 4.17. Generación de voltaje respecto a la concentración de contaminantes en la CCM2.

En la CCM3 y CCM5 las muestras de contaminantes del agua residual contuvieron menores concentraciones, debido a que las muestras se tomaron en temporada de lluvias. De igual forma en el lote de alimentación 1 de la CCM3 (Figura 4.18) las concentraciones fueron más altas que en los lotes 2 y 3 como en la CCM1 y CCM2. Se observa que entre mayor conductividad y mayor concentración de DQO el voltaje es más alto. El máximo voltaje fue de 211 mV con una conductividad de 966 $\mu\text{s}/\text{cm}$ y 332 mg/L de DQO.

En la Figura 4.19 se puede observar las concentraciones de conductividad y DQO de la CCM5. El máximo voltaje generado en la CCM5 fue de 14 mV, con una concentración de 895 $\mu\text{s}/\text{cm}$ de conductividad y 236 mg/L de DQO en el lote de alimentación 1.

Las altas concentraciones de conductividad y DQO son parámetros muy importantes en la generación de electricidad, ya que las sales disueltas favorecen la conducción de iones y la materia orgánica es el aporte de sustrato para los microorganismos presentes en el agua residual.

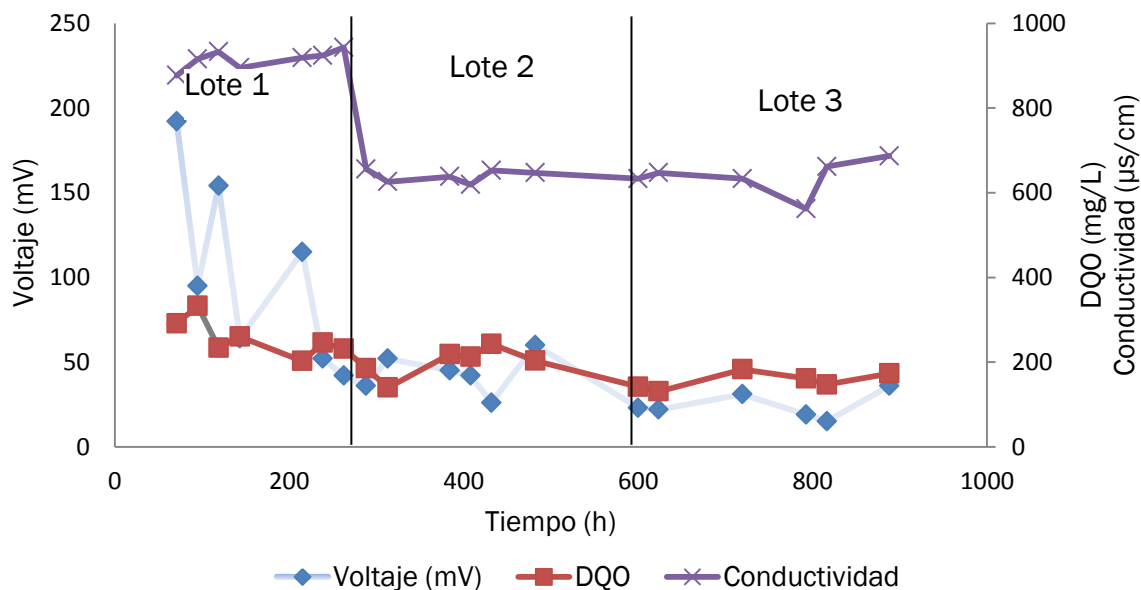


Figura 4.18. Generación de voltaje respecto a la concentración de contaminantes en la CCM3.

TC1404.1
Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes,
nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para
cuencas hidrográficas del estado de Morelos

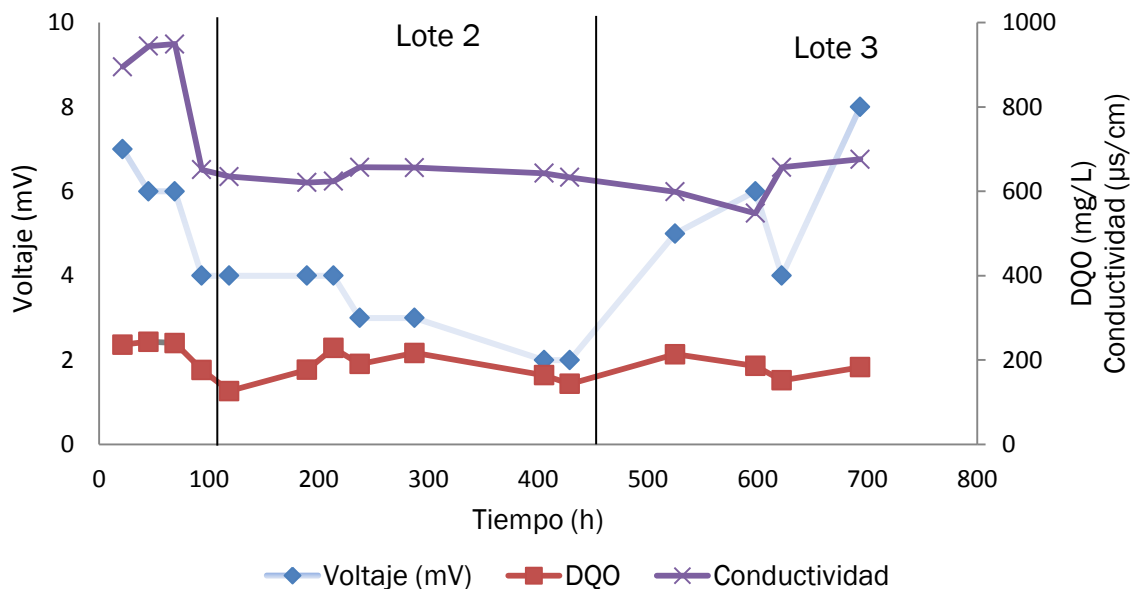


Figura 4.19. Generación de voltaje respecto a la concentración de contaminantes en la CCM5.

REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN LAS CCM's CON ALIMENTACIÓN BATCH

En la Tabla 4.13 se muestran las concentraciones de los contaminantes del agua residual. Se puede observar que en cada una de las CCM's se removi6 un alto porcentaje de materia orgánica (DQO), adem6s se observa que la concentraci6n de pH disminuy6 en todas la celdas. En proceso de alimentaci6n batch el parámetro analítico de conductividad aument6 su concentraci6n en el efluente como lo es en la CCM3 y CCM5. Este puede ser un error de medici6n ya que posiblemente al tomar la muestra del agua residual para su análisis esta se encontraba homogénea por lo que las concentraciones en el efluente son mayores. Un parámetro muy importante es el tiempo de reacci6n de las CCM's, ya que en este tiempo se encuentra en contacto el sustrato con los microorganismos presentes en la celda para la formaci6n de biomasa.

La CCM1 y CCM2 tuvieron una concentraci6n en el influente de DQO de 1048.59 ± 22.52 mg/L y una concentraci6n en el efluente de 373.98 ± 38.89 mg/L y 397.86 ± 92.12 mg/L respectivamente. La concentraci6n del influente de la CCM3 y CCM5 fue de 283.57 ± 17.16 mg/L con un efluente de 133.67 ± 18.74 mg/L en la CCM3 y 146.68 ± 44.54 mg/L en la CCM5. La CCM2 tuvo la mayor remoci6n de DQO con un valor del $66.79 \pm 2.75\%$ con un tiempo de reacci6n de 3.14 d, la CCM3 tuvo una remoci6n del $52.97 \pm 3.76\%$ con un mayor tiempo de reacci6n de 14.54 d, esto es debido a que la concentraci6n de los influentes de DQO en la CCM2 fueron mayores. La CCM5 tuvo la menor remoci6n de DQO con un $48.65 \pm 12.59\%$.

La CCM1 y CCM2 tuvieron un potencial redox de -158.55 ± 2.19 mV en el influente, y una valor de -110.5 ± 4.52 mV y -102.6 ± 1.13 mV respectivamente. La CCM3 tuvo un valor de -108.45 ± 47.58 mV en el influente y un efluente de 103.8 ± 8.76 mV.

La concentración de conductividad en el influente de la CCM1 y CCM2 fueron las mayores con un valor de $1183 \pm 0 \mu\text{s/cm}$, con un efluente de $1059.5 \pm 111.01 \mu\text{s/cm}$ y $1080 \pm 210.71 \mu\text{s/cm}$.

El pH en el influente de la CCM1 y CCM2 fue de 7.57 ± 0.03 con un efluente de 6.85 ± 0.04 y 6.71 ± 0.01 . La CCM3 y CCM5 tuvieron un pH de 7.24 ± 0.71 en el influente y un valor de 6.55 ± 0.22 y 6.65 ± 0.20 en los efluentes respectivos.

Tabla 4.13. Análisis de contaminantes de las CCM's.

PARÁMETRO	CCM1		CCM2		CCM3		CCM5	
	INFLUENTE	EFLUENTE	INFLUENTE	EFLUENTE	INFLUENTE	EFLUENTE	INFLUENTE	EFLUENTE
DQO (mg/L)	1048.59 ± 22.52	373.98 ± 38.89	1048.59 ± 22.52	347.86 ± 21.86	283.57 ± 17.16	133.67 ± 18.74	283.57 ± 17.16	146.68 ± 44.54
Remoción de DQO (%)	64.36 ± 2.94		66.79 ± 2.75		52.97 ± 3.76		48.65 ± 12.59	
pH	7.57 ± 0.03	6.85 ± 0.04	7.57 ± 0.03	6.71 ± 0.01	6.55 ± 0.22	6.55 ± 0.22	7.24 ± 0.71	6.65 ± 0.20
Conductividad ($\mu\text{s/cm}$)	1183 ± 0	1059.5 ± 111.01	1183 ± 0	1080 ± 210.71	692 ± 18.38	804.5 ± 77.07	692 ± 18.38	809.5 ± 78.48
Potencial Redox (mV)	-158.55 ± 2.19	-110.5 ± 4.52	-158.55 ± 2.19	-102.6 ± 1.13	-108.45 ± 47.58	-103.8 ± 8.76	-108.45 ± 47.58	-102.2 ± 19.51

Ishii et al. (2012) reportaron una remoción de DQO del 86 % mediante CCM's manejando un proceso de alimentación batch con recirculación. En este estudio se alcanzó una máxima remoción de DQO de 66 %, probablemente con una recirculación en el efluente de las celdas se pudo haber alcanzado un mayor porcentaje de remoción de materia orgánica.

Luo et al. (2014) reportaron remociones de DQO de 89-91 % en alimentación batch, utilizaron un cátodo de grafito impregnado con Pt, un ánodo de carbón y una membrana de intercambio protónico de Nafion, en este estudio la máxima remoción fue de 66 % en alimentación batch utilizando una membrana de intercambio iónico de Nafion. Posiblemente las diferencias de las remociones se debe a los diferentes tiempos de reacción que se manejaron en el tratamiento de agua, además de que Luo utilizó agua sintética y en este estudio fue agua residual municipal.

De acuerdo con *Lanas et al. (2013)* removieron el 45 % de DQO del agua alimentada en la celda, utilizaron agua sintética con diferentes soluciones de sales y minerales, utilizaron telas de fibra de carbón como electrodos, en el cátodo fue impregnado con Titanio junto a una membrana de intercambio protónico, el ánodo fue inoculado con lodo obtenido de un reactor que fue operado anteriormente, se utilizó una resistencia externa de 1,000 Ω . En este estudio la remoción de DQO fue mayor, con una diferencia de 21 %, lo cual resulta ser un resultado positivo ya que algunas de las condiciones son similares a este estudio, posiblemente se deba a que el agua sintética utilizada por Lanas tuvo menores concentraciones de materia orgánica.

CURVAS DE POLARIZACIÓN EN FUNCIÓN DE LA VARIACIÓN DEL MATERIAL EN EL ÁREA CATÓDICA EN CCM's Y EL PROCESO DE ALIMENTACIÓN

En la Figura 4.20 se observa la curva de polarización obtenida con una alimentación continua y en batch.

Esta gráfica presenta la densidad de potencia respecto a la densidad de corriente generada en las CCM's. En la CCM1 en alimentación continua, en la cual se utilizó una membrana de intercambio catiónico en el área catódica generó una máxima densidad de potencia de 5.30 mV/m^2 con una densidad de corriente de 76.97 mA/m^2 . En la CCM2 en la cual se utilizó una membrana de intercambio iónico, la máxima densidad de potencia generada fue de 3.66 mW/m^2 con una densidad de corriente de 58.415 mA/m^2 . En la CCM3 se utilizó una membrana de intercambio aniónico en la cual la máxima densidad de potencia fue de 5.11 mW/m^2 con una densidad de corriente de 70.49 mA/m^2 . En la CCM5 se utilizó una placa de carbón en el área catódica, en esta celda la máxima densidad de potencia fue de 0.01 mW/m^2 con una densidad de corriente de 2.93 mA/m^2 .

En la CCM1 en alimentación batch la máxima densidad de potencia generada fue de 3.66 mW/m^2 con una densidad de corriente de 70.28 mA/m^2 , en la CCM2 se generó una máxima densidad de potencia de 1.69 mW/m^2 con una densidad de corriente de 53.15 mA/m^2 , la máxima densidad de potencia generada en la CCM3 fue de 3.66 mW/m^2 con una densidad de corriente de 76.97 mA/m^2 , la CCM5 generó una densidad de potencia de 0.02 mW/m^2 con una densidad de corriente de 4.21 mA/m^2 .

Los materiales catódicos en proceso de alimentación continua fueron los mismos utilizados en el proceso de alimentación batch para la realización de la curvas de polarización.

Al igual que en los procedimientos de operación y monitoreo de las CCM's, en las curvas de polarización se generó mayor cantidad de electricidad en proceso de alimentación continua.

TC1404.1
Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes,
nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para
cuencas hidrográficas del estado de Morelos

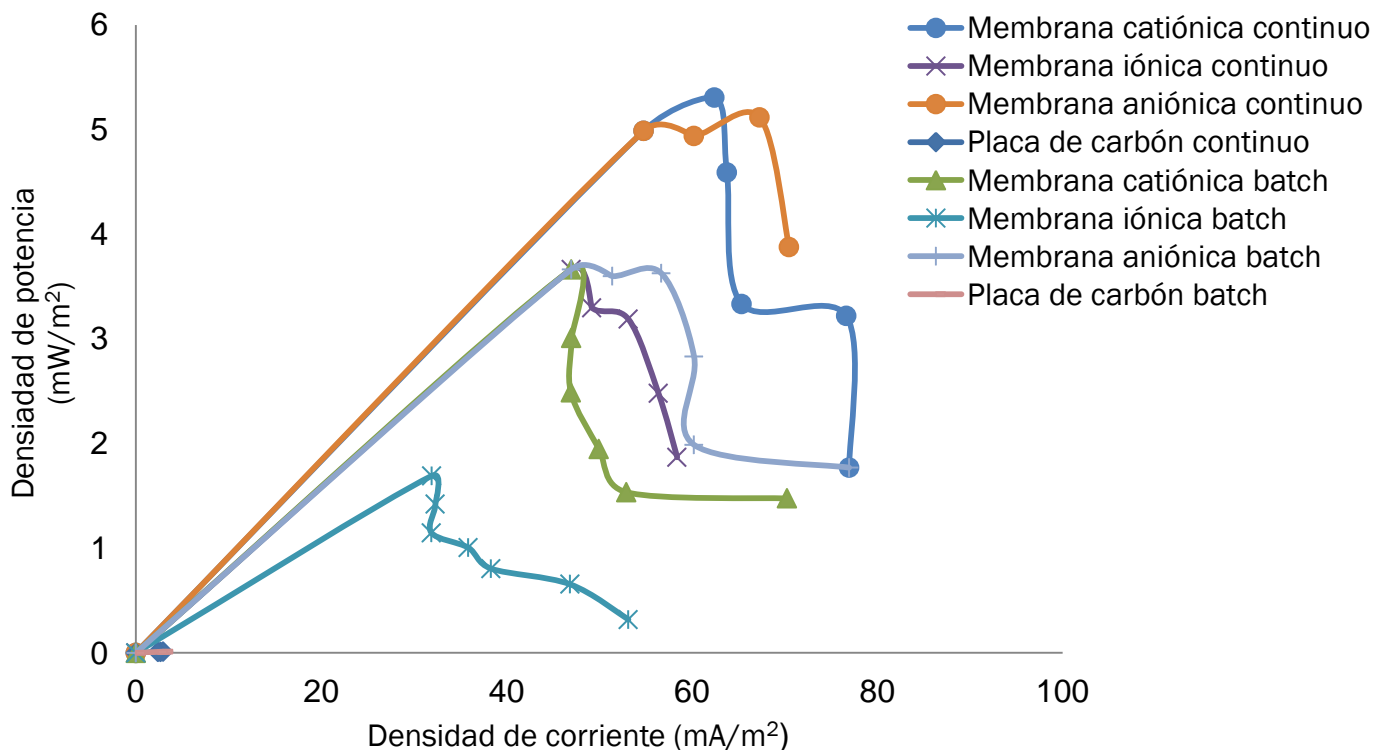


Figura 4.20. Curva de polarización de las CCM's en proceso continuo y batch.

ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE DE LA BIOPELÍCULA FORMADA EN EL ÁNODO MEDIANTE UN MICROSCOPIO ÓPTICO

Se analizó la biopelícula formada en la superficie de un electrodo (ánodo) de la CCM mediante pruebas microbiológicas para conocer la morfología e identificar algunas de las bacterias presentes en la cámara anaeróbica de la celda.

En este trabajo se utilizaron medios de cultivo de tipo selectivo los cuales son medios que se han preparado para inhibir el crecimiento de determinados microorganismos y permitir el de otros (Figura 4.21). Es por eso que se utilizó un medio de cultivo Mc Conkey con el cual se puede identificar *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella typhimurium*, *Shigella flexneri*, *Proteus mirabilis*, *Enterococcus faecalis* (Hostalier., 2010). El otro medio de cultivo utilizado fue el Papa Dextrosa Agar (PDA) el cual se utilizó para identificar el crecimiento de *Escherichia coli*.

TC1404.1

Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes, nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para cuencas hidrográficas del estado de Morelos

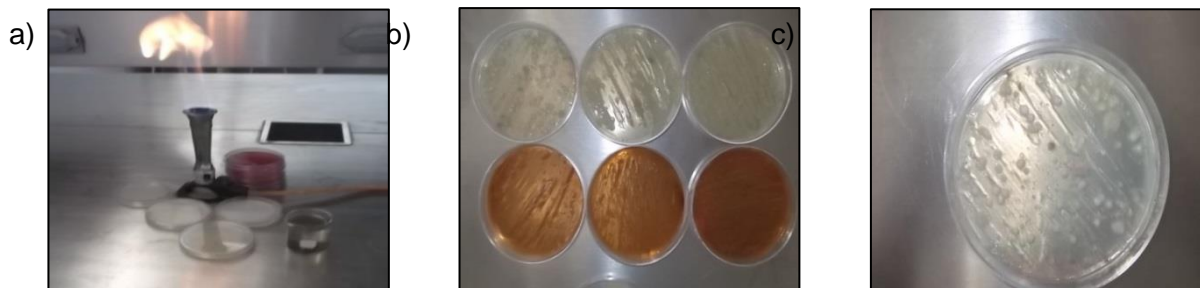


Figura 4.21. a) Inoculación de bacterias sobre medios de cultivo, b) Crecimiento microbiano sobre medios de cultivo, c) Colonias bacterianas en el medio de cultivo PDA.

Para determinar la taxonomía de las colonias se observaron las características de las colonias crecidas en el cultivo como: su forma, tamaño, olor y pigmentación son los primeros datos que se pueden obtener.

Se utilizó en método de la tinción de Gram para clasificarlos en Gram positivos y Gram negativos; cabe mencionar que no todas las colonias se pudieron someter a esta técnica debido a la amplia variedad de colonias existentes en la muestra.

En las Tablas 4.14 y 4.15 se muestra la caracterización de las colonias microbianas formadas en el medio de cultivo PDA y Mc Conkey a partir del inóculo obtenido de la biopelícula formada en el ánodo de una CCM.

En la Tabla 4.14 se puede observar el número de colonias microbianas formadas, la morfología de la colonia y la morfología de las bacterias de acuerdo a la taxonomía. Se puede observar que en algunos casos las cantidades de colonias microbianas difieren demasiado, es decir sobre este medio de cultivo (PDA) se desarrollaron en mayor cantidad los cocos Gram positivos.

TC1404.1
Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes,
nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para
cuencas hidrográficas del estado de Morelos

Tabla 4.14. Caracterización de las colonias microbianas formadas en el medio de cultivo PDA.

MEDIO DE CULTIVO PDA		
Cantidad de colonias microbianas	Morfología de la colonia	Morfología bacteriana
2	Color rosa intenso, textura lisa con ondas, forma circular.	Cocos y diplococos gram positivos
2	Color anaranjado, textura lisa, forma circular.	Diplococos y stafilococos gram negativos
Incontables	Incontables	Diplococos gram positivos
6	Color amarillo, textura lisa, forma circular.	Estreptobacilos gram positivos y cocos gram negativos
3	Color anaranjada, textura lisa, forma circular	Bacilos y cocos gram positivos y negativos
3	Color amarilla, textura lisa, forma circular.	Bacilo empalzado gram negativo
20	Color rosa, textura lisa, forma circular.	Cocos gram positivos y negativos
5	Color amarillo, textura lisa, forma circular.	Estreptococos gram positivos
9	Color blanco, textura lisa, forma circular.	Estreptobacilos gram positivos y negativos

En la Tabla 4.15 se muestra la caracterización de las colonias bacteriana encontradas en el medio de cultivo Mc Conkey. En este medio el desarrollo de bacterias fue en menor cantidad, pero fue posible identificar las colonias bacterianas en forma de Bacilos gram negativos.

Tabla 4.15 Caracterización de las colonias microbianas formadas en el medio de cultivo Mc Conkey.

MEDIO DE CULTIVO MC CONKEY		
Cantidad de colonias microbianas	Morfología de la colonia	Morfología bacteriana
2	Coloración rosa, circulares opacas con bordes irregulares.	Bacilos, Gram negativos.
3	Transparentes, opacas, bordes irregulares.	Bacilos gruesos y cortos, Gram negativos

En la Figura 4.22 y se muestra el criterio para la clasificación de las estructuras observadas por el microscopio después de la tinción de Gram.

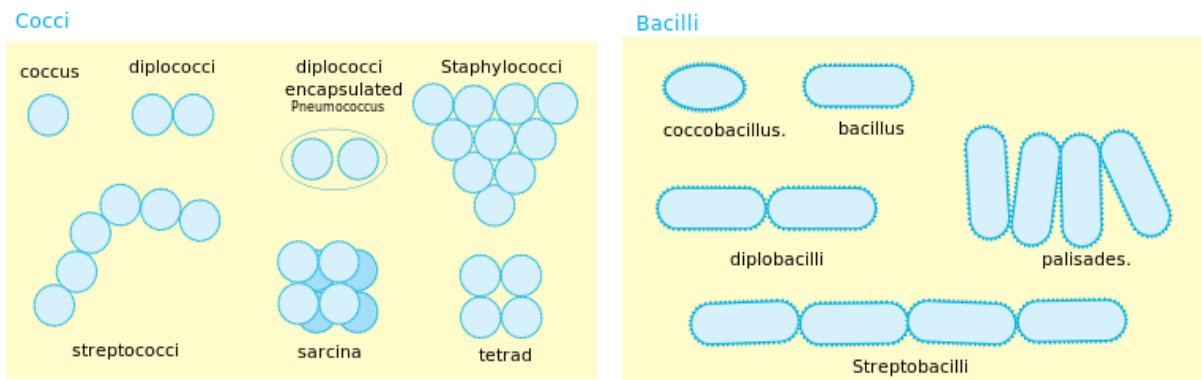


Figura 4.22. Criterio de morfología para caracterizar las colonias microbianas formadas en los medios de cultivo.

La taxonomía permite la clasificación de las formas vivas; su objetivo es establecer las relaciones que existen entre un grupo de organismos y otro, y también diferenciarlos.

A nivel celular, la forma, tamaño, la agrupación de las células bacterianas y la presencia o ausencia de flagelos, cápsula o endosporas, son las características que definen las distintas clases de microorganismos.

Para la observación al microscopio de estos aspectos es preciso, en muchas ocasiones, utilizar colorantes. Una de las primeras pruebas que se realizan para la identificación de las especies bacterianas es la tinción de Gram que se basa en las diferencias físicas que existen entre las paredes celulares de las bacterias.

El resultado de la prueba permite clasificar todas las bacterias en dos grupos que se denominan: Gram positivo y Gram negativo. En esta prueba se utilizan dos colorantes: el cristal violeta que tiñe de azul las bacterias Gram positivo, mientras que las negativas permanecen incoloras, y un colorante de contraste, la safranina, que tiñe ligeramente de rosa las bacterias Gram, negativo y permite reconocerlas y diferenciarlas al microscopio.

El uso del microscopio es de una gran ayuda en la identificación de las especies porque permite reconocer la forma de las células, observar el resultado de las pruebas de tinción, etc.

En las Figuras 4.23 y 4.24 se puede observar la morfología de las bacterias en diferentes resoluciones del microscopio óptico en los distintos medios de cultivo, tanto en medio PDA como en medio Mc Conkey, se pueden observar bacterias pertenecientes a la clasificación Cocos y diplococos gram positivos y Bacillus, diplobacillus y streptobacillus gram negativos.

TC1404.1
Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes,
nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para
cuencas hidrográficas del estado de Morelos

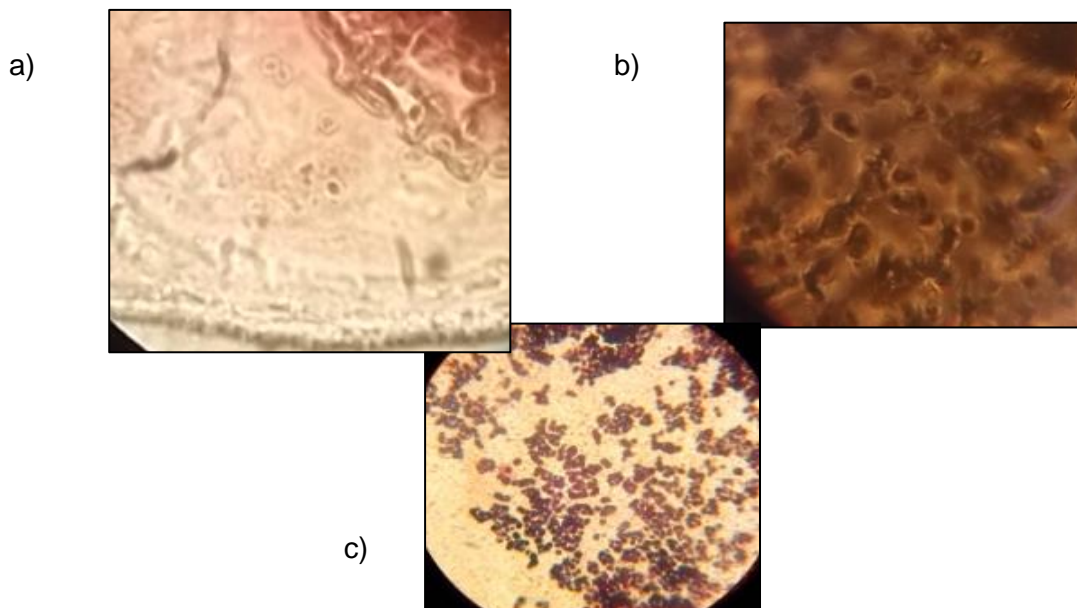


Figura 4.23. Morfología de bacterias (Cocos y diplococos gram positivos).
Resolución de la imagen (a) 100x, (b) 100 x, (c) 40x

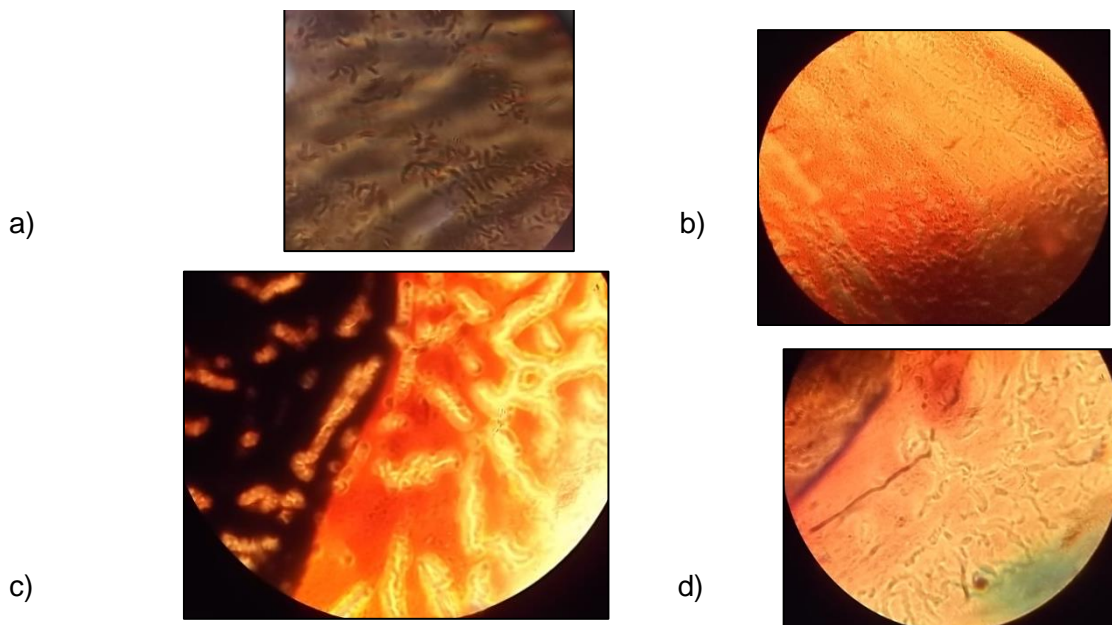


Figura 4.24. Morfología de bacterias (Bacillus, diplobacillus y streptobacillus gram negativos).

Resolución de la imagen (a) 100x, (b) 40 x, (c) 100x, (d) 100x

En los consorcios anódicos, las bacterias más comunes pertenecen a los géneros *Shewanella*, *Geobacter*, *Proteobacter* y *Pseudomonas*, se destacan las especies *S. putrefaciens*, *P. aeruginosa*, *G. sulfurreducens* y *G. metallireducens* (Revelo et al., 2013). Diferentes estudios resaltan otras especies bacterianas que hacen transferencia directa o utilizan mediadores.

De acuerdo con Yamamuro et al., (2014) los géneros bacterianos más abundantes en CCM's formados en el ánodo son *Dysgonomonas*, seguido por *Sporomusa* y *Desulfovibrio*. En la biopelícula formada en el cátodo se han encontrado *Pleomorphomonas*, *Pseudoxanthomonas*, y *Xanthobacter*.

Las *Dysgonomonas* son un miembro de las bacterias filo, recientemente se han detectado tipos de secuencias afiliados a este género las cuales son abundantes en el tratamiento de aguas residuos orgánicos mediante CCM's.

Recientemente un número de bacterias tales como *Shewanella*, familia de *Geobacteraceae*, *ferrireducens Rhodoferax*, *Bacillus subtilis*, *Geobacter sulfurreducens*, y *Escherichia coli* fueron reportados que tienen una alta capacidad de transferencia de electrones de combustible producido por la oxidación del sustrato al electrodo sin utilizar algún mediador artificial (Ismail et al., 2013).

Las bacterias encontradas en el ánodo se desarrollaron en procesos de alimentación continua y batch a partir de materia orgánica con una resistencia de 1000 Ω , posiblemente estas son bacterias productoras de electricidad.

Actualmente se está explorando la eficacia de microorganismos que actúan sobre el ánodo. Los microorganismos en las CCMs juegan un papel importante en la transferencia de electrones, un proceso que ocurre en la célula misma, de la célula hacia el electrodo; por lo tanto, estudiar sus interacciones, identificarlos y establecer su función en este proceso, aporta al conocimiento básico y al futuro mejoramiento del desempeño de estos sistemas. Además explorar consorcios eficaces para las funciones de generación de electricidad, remoción de materia orgánica y biorremediación, a partir de muestras ambientales sometidas a diferentes condiciones se puede permitir el desarrollo de novedosos bioánodos y/o biocátodos para las CCM's.

En la Tabla 4.16 se muestran algunos estudios realizados mediante la identificación de microorganismos productores de electricidad así como las características y condiciones manejadas en las CCM's.

Tabla 4.16 Variables consideradas en la generación de electricidad (Revelo et al. 2013)

Características de la CCM	Bacterias	Sustrato	Tipo de electrodo	D.P. (mW/m ²)	Referencia
Cámara doble, MIP Nafion	Lodo anaeróbico	Acetato	Papel carbón (ánodo), platino (cátodo)	7200	Oh et al., (2004)
Cámara sencilla, sin membrana	Mezcla de bacterias	Acetato, aguas residuales	Fibra de carbono	6860	Fan et al., (2008)
Cámara doble,	Lodo	Glucosa	Varilla de	4310	Rabaey et

TC1404.1

Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes, nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para cuencas hidrográficas del estado de Morelos

MIP Ultrex	metanogénico, anaerobio, granular		grafito		<i>al. (2004)</i>
Cámara doble, MIC Nafion	<i>Geobacter sulfurreducens</i> KN400	Acetato	Varilla de tela de grafito (cátodo)	3900	<i>Yi et al., (2009)</i>
Cámara sencilla, MIP Nafion	Lodo de digestor anaeróbico	Glucosa y acetato	Filtro de carbono suspendido en varilla de grafito	3650	<i>Borole et al., (2009)</i>
Cámara doble, MIP Ultrex	Cultivo mixto	Glucosa	Grafito plano	3600	<i>Rabaey et al., (2003)</i>
En este estudio					
Cámara sencilla, MIP Nafion	Mezcla de bacterias	Agua residual	Electrodos de grafito	35.57	

En este estudio se la máxima densidad de potencia fue de 35.57 mW/m² cuyo valor es relativamente bajo en comparación con *Yi et al. (2009)* quienes lograron generar una densidad de potencia de 3900 mW/m², cabe mencionar que utilizaron un inóculo específico de *Geobacter sulfurreducens*, este microorganismo es electroactivo por lo cual generó una alta cantidad de electricidad. En este estudio solo se caracterizó la biopelícula formada en el bioánodo, en la cual no se inoculó una bacteria específica electroactiva, es por eso que la cantidad de densidad de potencia generada fue menor. Los cocos y bacilos tienen una gran variedad de géneros de bacterias electroactivas, es necesario profundizar en el estudio del aislamiento de bacterias generadoras para poder encontrar las condiciones necesarias de las CCM's para la producción de electricidad.

ANÁLISIS DE LA VARIANZA EN FUNCIÓN DE LA REMOCIÓN DE DQO

Con el objetivo de identificar si hubo una diferencia significativa entre los porcentajes de remoción de materia orgánica (DQO) obtenidos en los diferentes procesos de alimentación en las CCM's, se realizó un análisis de varianza de un factor considerando un nivel de significancia de 0.05. Tomando en cuenta que todas las pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones y que la única condición diferente entre ellas fue el proceso de alimentación, por lo tanto se formularon las siguientes hipótesis:

- Una hipótesis nula H_0 , en la que se considera que no existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos en la remoción de DQO en proceso de alimentación continua y alimentación batch.
- Una hipótesis alterna H_1 , en la que se considera que si existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos en la remoción de DQO en proceso de alimentación continua y alimentación batch.

En la Tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos del análisis de varianza de las pruebas de remoción de DQO.

Tabla 6.1. Análisis de varianza en las pruebas de remoción de DQO.

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Alimentación continua	4	211.09	52.77	37.58		
Alimentación batch	4	227.93	56.98	54.87		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	35.44	1	35.44	0.766	0.414	5.987
Dentro de los grupos	277.37	6	46.22			
Total	312.82	7				

De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de la varianza, para la prueba de remoción de DQO en proceso de alimentación continua y batch se obtuvo un valor de F de 0.766 y un valor crítico de F de 5.987, además de una probabilidad de 0.414 mayor al nivel de significancia, por lo que se rechaza la hipótesis alterna y se concluye que estadísticamente no existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos en la remoción de DQO en proceso de alimentación continua y mediante el proceso de alimentación batch.

ANÁLISIS DE LA VARIANZA EN FUNCION DE LA GENERACIÓN DE DENSIDAD DE POTENCIA ELÉCTRICA

En este caso el objetivo es identificar si hubo una diferencia significativa entre los valores de la generación de densidad de potencia obtenidos en los diferentes procesos de alimentación en las CCM's, se realizó un análisis de varianza de un factor considerando un nivel de significancia de 0.05.

De igual forma las pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones y la única condición diferente entre ellas fue el proceso de alimentación, por lo tanto se formularon las siguientes hipótesis:

- Una hipótesis nula H_0 , en la que se considera que no existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos en la generación de densidad de potencia en proceso de alimentación continua y alimentación batch.
- Una hipótesis alterna H_1 , en la que se considera que si existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos en la generación de densidad de potencia en proceso de alimentación continua y alimentación batch.

TC1404.1
Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes,
nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para
cuencas hidrográficas del estado de Morelos

En la Tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos del análisis de varianza de las pruebas generación de densidad de potencia.

Tabla 6.2. Análisis de varianza en las pruebas de generación de densidad de potencia.

ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Alimentación continua	4	93.81	23.45	254.80		
Alimentación batch	4	4.67	1.16	1.27		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	993.26	1	993.26	7.7575	0.0317	5.987
Dentro de los grupos	768.23	6	128.03			
Total	1761.4	7				

Para la prueba de generación de densidad de potencia en proceso de alimentación continua y batch se obtuvo un valor de F de 7.7575 y un valor crítico de F de 5.987, además de una probabilidad de 0.0317 menor al nivel de significancia, por lo que se acepta la hipótesis alterna y se concluye que estadísticamente existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos en la generación de densidad de potencia eléctrica en proceso de alimentación continua y alimentación batch.

4. Conclusiones

El enriquecimiento de la biomasa con bacterias autótrofas de lento crecimiento permite aumentar significativamente la remoción de compuestos emergentes.

La biomasa amonio-nitrito oxidante mostró una mayor biodegradación de los fármacos, seguido de las bacterias heterótrofas.

Los procesos de oxidación avanzada son capaces de remover compuestos emergentes presentes en el agua. Los procesos de fotocátalisis heterogénea y electro-oxidación tienen una mayor capacidad de remoción de compuestos emergentes comparados con foto-Fenton y Ferrioxalato. La incorporación de un campo magnético en los reactores biológicos permite aumentar la remoción de nutrientes.

Los POA estudiados (fotocátalisis heterogénea foto-Fenton y ferrioxalato) son capaces de remover parcialmente la meformina presente en el agua.

Se desarrolló un método de cuantificación rápida de metformina por espectrofotometría, con el cual se pudo determinar la cantidad de metformina removida en cada una de los procesos de oxidación avanzada estudiados.

El desarrollo experimental y el análisis estadístico permitieron obtener las condiciones óptimas de remoción para cada proceso.

Las condiciones óptimas de remoción de metformina con base en el análisis estadístico, por el proceso de fotocátalisis heterogénea son con un pH de 7, una concentración de H₂O₂ de 26.4 mg/L, una concentración de dióxido de titanio (TiO₂) de 50 mg/L y un tiempo de reacción de 58 minutos, con una remoción esperada del 53%

Las condiciones óptimas de remoción de metformina con base en el análisis estadístico, por el proceso foto-Fenton son con un pH de 6.9, una concentración de H₂O₂ de 250 mg/L, una concentración de ion férrico (Fe³⁺) de 22.3 mg/L y un tiempo de reacción de 60 minutos, con una remoción esperada del 45.4%.

Las condiciones óptimas de remoción de metformina con base en el análisis estadístico, por el proceso ferrioxalato son con un pH de 7, una concentración de H₂O₂ de 250 mg/L, una concentración de oxalato férrico de 10 mg/L y un tiempo de reacción de 35.6 minutos, con una remoción esperada del 25%.

El proceso en que se obtuvo una mayor remoción de metformina fue por fotocátalisis heterogénea, por lo que se determinó como el mejor POA para la remoción de metformina presente en aguas residuales.

Para el proceso de fotocátalisis heterogénea el modelo cinético que mejor se ajustó para la remoción de metformina, fue el modelo cinético de segundo orden, para foto-Fenton, el modelo cinético que mejor se ajustó para la remoción de metformina fue el modelo cinético propuesto por

Chan-Chu y para ferrioxalato el modelo cinético que mejor se ajustó para la remoción de metformina, fue el modelo cinético de orden cero.

Las CCM son una alternativa para el tratamiento de AR y generación de electricidad.

En este trabajo se concluyó que las CCM's son una importante alternativa para el tratamiento de aguas residuales y para la generación de electricidad, ya que se demostró que mediante este tipo de tratamiento tanto en proceso de alimentación continua como en alimentación batch con diferentes materiales en los cátodos fue posible remover la materia orgánica y generar electricidad

Para la CCM1 en alimentación continua se utilizó una membrana de intercambio catiónico en el área catódica con la que se generó un voltaje máximo de 243 mV y una densidad de potencia de 35.57 mW/m² con una resistencia de 1,000 Ω, esta celda fue la que generó la mayor cantidad de electricidad. Para la CCM2 en proceso de alimentación batch se utilizó como material catódico una membrana de intercambio iónico con la que se generó un voltaje máximo de 64 mV y una densidad de potencia de 2.46 mW/m² con una resistencia de 1,000 Ω, esta celda fue la que generó la mayor cantidad de electricidad.

Alimentación por lote: La mayor remoción de materia orgánica (de 66.79 %) se obtuvo en la CCM2 (membrana de intercambio iónico) y la mayor cantidad de electricidad se generó en la CCM1 (membrana de intercambio catiónico).

Alimentación continua: En la CCM1 se generó la mayor cantidad de electricidad (35.57 mW/m² de densidad de potencia, 146.38 mA/m² de densidad de corriente y 351.48 mW/m³ de potencia volumétrica) operando con una resistencia de 1,000 Ω.

En la modalidad de alimentación continua se generó un mayor voltaje que el generado con la alimentación en lote.

La caracterización de la biopelícula formada en el bioánodo indicó presencia de una gran variedad de bacterias productoras de electricidad.

Tomando en cuenta el tiempo de generación de electricidad en proceso de alimentación batch la CCM3 con la membrana de intercambio aniónico tuvo una mayor durabilidad respecto a la generación de energía con un tiempo de 349 h. En el caso de alimentación continua la CCM3 también tuvo el mayor tiempo de generación de energía con un tiempo de 891 h.

En proceso de alimentación continua se generó un mayor voltaje en todas las CCM's en comparación con el proceso de alimentación batch, ya que los microorganismos están en mayor contacto con la materia orgánica por lo que se genera más voltaje.

Con lo anterior se puede afirmar que resultó más benéfica la experimentación con las CCM's en alimentación continua debido a la mayor generación de voltaje en comparación con alimentación batch.

Mediante la alimentación continua la CCM1 en que se utilizó una membrana de intercambio catiónico fue la mejor ya que en ésta se produjo el voltaje más alto en comparación con la CCM2, CCM3 y CCM5.

TC1404.1

Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes, nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para cuencas hidrográficas del estado de Morelos

En alimentación batch la CCM2 en la que se utilizó una membrana de intercambio iónico fue la mejor ya que en ésta se generó la mayor cantidad de electricidad y la mayor remoción de materia orgánica.

De acuerdo con el análisis estadístico la remoción de materia orgánica (DQO) obtenida en ambos procesos de operación no es un resultado significativo ya que el promedio de remoción de DQO de las CCM's en proceso de alimentación continua es del 52.77 %, y en alimentación batch es del 56.98 %, pero de acuerdo a la generación de densidad potencia si existe una diferencia significativa ya que el valor promedio de generación de densidad de potencia en alimentación continua fue de 23.45 mW/m² y en alimentación batch fue de 1.16 mW/m².

De acuerdo al diseño arquitectónico de la CCM's se puede afirmar que el material utilizado en el área catódica y la forma de operación son factores importantes que influyen en la generación de electricidad y en la remoción de contaminantes.

Referencias

- Al Aukudy M., Verlicchi P., Voulvoulos N. (2014). A framework for the assessment of the environmental risk posed by pharmaceuticals originating from hospital effluents. *Science of the Total Environment*. 493, pp. 54-64.
- Alvarino T., Suarez S., Lema J.M., Omil F. (2014). Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 278, pp. 506-513.
- Baillon-Dhumez A. (2010). Evaluation of a biofilm process for the removal of pharmaceuticals in wastewater. Master's thesis. Lund Universit Sweden.
- Balest L., Lopez A., Mascolo G., Di laconi C. (2008). Removal of endocrine disrupter compounds from municipal wastewater using an aerobic granular biomass reactor. *Biochemical Engineering Journal*. 41, pp. 288–294
- Barnes K.K., Kolpin D.W., Furlong E.T., Zaugg S.D., Meyer M.T., Barber L.B. (2008). A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - I) Groundwater. *Science of the Total Environment*. 402, pp. 192-200.
- Bassin J.P. Kleerebezem R., Rosado A.S., van Loosdrecht M.C., Dezotti M. (2011). Effect of Different Operational Conditions on Biofilm Development, Nitrification, and Nitrifying Microbial Population in Moving-Bed Biofilm Reactors. *Environmental Science and Technology*. 46, pp. 1546-1555.
- Birkholz DA., Stilson SM., Elliot HS. (2014). Analysis of Emerging Contaminants in Drinking Water- A Review. *Comprehensive Water Quality and Purification*. 2, pp. 212-229.
- Bound J.P and Voulvoulis N. (2006). Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment. *Water Research*. 40, pp. 2885-2892.
- Clara M., Kreuzinger N., Strenn B., Gans O., Kroiss H. (2005). The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research*. 39, pp. 97-106.
- Cleuvers M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters*. 142, pp. 185-194.
- Deblonde T., Cossu-Leguille C., Hartemann P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 214, pp. 442-448.
- EPA 832-F-00-015. (2000). *Wastewater Technology Fact Sheet. Trickling Filter Nitrification*. Office of Water Washington, D.C.
- EPA (2002). *Nitrification*. Office of Water (4601M) Washington, D.C.
- EPA 712-C-08-009. (2008). Adsorption/Desorption (Batch Equilibrium).
- Escher B.I., Baumgartner R., Koller M., Treyer K., Lienert J., McArdell C.S. (2011). Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. 45, pp. 75-92.

- Falås P., Baillon-Dhumez A., Andersen H.R., Ledin A., la Cour Jansen J. (2012). Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals. *Water Research*. 46, pp. 1167-1175.
- Falås P., Longrée P., Cour Jansen J., Siegrist H., Hollender J. (2013). Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm-activated sludge process. *Water Research*. 47, pp. 4498-4506.
- Fent K., Westob A. A., Caminada D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*. 76, pp. 122-159
- Fernandez-Fontaina E., Omil F., Lema J.M., Carballa M. (2012). Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. *Water Research*. 46, pp. 5434-5444.
- Forrez I., Carballa M., Boom N., Verstraete W. (2009). Biological removal of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in an aerated nitrifying fixed bed reactor during ammonium starvation. *J Chem Technol Biotechnol*. 84, pp. 119-125.
- Forrez I., Carballa M., Fink G., Wick A., Hennebel T., Vanhaecke L., Ternes T., Boon N., Verstraete W. (2011). Biogenic metals for the oxidative and reductive removal of pharmaceuticals, biocides and iodinated contrast media in a polishing membrane bioreactor. *Water Research*. 45, pp. 1763-1773.
- Gabet-Giraud V., Miege C., Choubert J.M., Martin Ruel S., Coquery M. (2010). Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*. 408, pp. 4257-4269.
- Gerardi M. H. (2002). *Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process*. Environmental Protection. Willey Interscience. Nueva York.
- Grossberger A., Hadar Y., Borch T., Chefetz B. (2014). Biodegradability of pharmaceutical compounds in agricultural soils irrigated with treated wastewater. *Environmental Pollution*. 185, pp. 168-177.
- Guo W., Ngo H., Dharmawan F., Palmer C. (2010). Roles of polyurethane foam in aerobic moving and fixed bed bioreactors. *Bioresource Technology*. 101, pp. 1435-1439.
- Hata T., Kawai S., Okamura H., Nishida T. (2010). Removal of diclofenac and mefenamic acid by the white rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624 and identification of their metabolites after fungal transformation. *Biodegradation*. 21, pp. 681-689.
- Helbling D., Johnson D.R., Honti M., Fenner K. (2012). Micropollutant Biotransformation Kinetics Associate with WWTP Process Parameters and Microbial Community Characteristics. *Environmental Science & Technology*. 46, pp. 10579-10588.
- Hörsing M., Ledin A., Grabic R., Fick J., Tysklind M., Jansen J., Andersen H. R. (2011). Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Research*. 45, pp. 4470-4482.
- Ibrahim H. T., Qiang H., Al-Rekabi W.S., Qiqi Y. (2012). Improvements in Biofilm Processes for Wastewater Treatment. *Pakistan Journal of Nutrition*. 11, pp. 610-636.

- Johansson T., Weildof L., Jurva U. (2007). Mimicry of phase I drug metabolism – novel methods for metabolite characterization and synthesis. *Rapid communications in mass spectrometry*. 21, pp. 2323-2331.
- Jones O. A. H., Voulvoulis N., Lester J. N. (2002). Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Research*. 36, pp. 5013–5022.
- Joss A., Keller E., Alder A. C. Göbel A., McArdell C. S. Ternes T., Siegrist H. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research*. 39, pp. 3139-3152.
- Joss A., Zabczynski S., Göbel A., Hoffmann B., Löffler D., McArdell C. S., Ternes T. A. Thomsen A., Siegrist H. (2006). _Biological degradation of pharmaceuticals in municipal_ wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*. 40, pp. 1686-1696.
- Kovalova L., Siegrist H., Singer H., Wittmer A., McArdell C.S. (2012). Hospital Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor: Performance and Efficiency for Organic Micropollutant Elimination. *Environmental Science & Technology*. 46, pp. 1536-1545.
- Kraigher B. y Mandic-Mulec I. (2011). Nitrification activity and community structure of nitrite-oxidizing bacteria in the bioreactors operated with addition of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*. 188, pp. 78-84.
- Kujawa-Roeleveld K. y Schuman E. (2008). Biodegradability and fate of pharmaceutical impact compounds in different treatment processes. *Environmental Technology*.
- Lapworth D.J., Baran N., Stuart M.E., Ward R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*. 163, pp.287-303.
- Lahti M. (2012). The fate aspects of pharmaceuticals in the environment. *University Library of Jyväskylä*.
- Li J y Bishop P. L. (2004). Time course observations of nitrifying biofilm development using microelectrodes. *Journal of Environmental Engineering and Science*. 2, pp. 523-528.
- Lim J., Seng C., Lim O., Ng S., Sujari. (2011). Nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor using polyurethane foam cubes of various sizes as carrier materials. *Bioresource Technology*. 102, pp.9876–9883.
- Lister A., Regan C., Van Zwol J., Van der Kraak G. (2009). Inhibition of egg production in zebrafish by fluoxetine and municipal effluents: A mechanistic evaluation. *Aquatic Toxicology*. 95, pp. 320–329.
- Lundström E., Adolfsson M., Alsberg T., Björlenius B., Eklund B., Lavén M., Breitholtz M. (2010). Characterization of additional sewage treatment technologies: Ecotoxicological effects and levels of selected pharmaceuticals, hormones and endocrine disruptors . *Ecotoxicology and Environmental Safety* .73, pp. 1612-1619.
- Luo Y., Guo W., Hao H., Duc Nghiem L, Ibney F., Zhang J., Liang S., Wang X. (2014a). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* .473-474, pp. 619–641.

- Luo Y., Guo W., Hao H., Duc Nghiem L, Ibney F., Kang J., Xia S., Zhang Z., Evan W.. (2014b). Removal and fate of micropollutants in a sponge-based moving bed Bioreactor. *Bioresource Technology*. 159, pp. 311–319.
- Maeng S. K., Choi B.B., Lee K.T., Song K.G. (2013). Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors. *Water Research*. 47, pp. 3151-3162.
- Majewsky M., Gallé T., Yargeau V., Fischer K. (2011). Active heterotrophic biomass and sludge retention time (SRT) as determining factors for biodegradation kinetics of pharmaceuticals in activated sludge. *Bioresource Technology*. 102, pp. 7415-7421.
- Martínez Bueno M.J., Gomez M.J., Herrera S., Hernando M.D., Agüera A., Fernández A.R. (2012). Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*. 164, pp. 267-273.
- Maurer M., Escher B.I., Richle P., Schaffner C., Alder A.C. (2007). Elimination of b-blockers in sewage treatment plants. *Water Research*. 41, pp. 1614-1622.
- Mendez F., Otsu T., Oyama T., Gimenes J., Esplugas S., Hidaka H., Serpone N. (2011). Photooxidation of the antidepressant drug Fluoxetine (Prozac®) in aqueous media by hybrid catalytic/ozonation processes. *Water Research*. 45, pp. 2782 -2794.
- Mennigen J.A., Sassine J., Trudeau V.L., Moon T.W. (2010). Waterborne fluoxetine disrupts feeding and energy metabolism in the goldfish, *Carassius auratus*. *Aquatic Toxicology*. 100, pp. 354-364.
- Mesquita S. R., Guilhermino L., Guimarães. (2011). Biochemical and locomotor responses of *Carcinus maenas* exposed to the serotonin reuptake inhibitor fluoxetine. *Chemosphere*. 85, pp. 967–976.
- Metcalf y Eddy. (2013). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. Fifth Edition. Mc Graw Hill. New York.
- Miège C., Choubert J.M., Ribeiro L., Eusèbe M., Coquery M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environmental Pollution*. 157, pp. 1721–1726.
- Mijaylova y Moeller. (2010). Wastewater treatment using a novel bioreactor with submerged packing bed of polyethylene tape. *Water Science & Technology*. 62.1, pp. 481-489.
- Mijaylova P., Moeller G., Bustos C., Garzón M. A., Hornelas Y. (2008). Comparison of bioreactors with different kinds of submerged packed beds for domestic wastewater treatment. *Water Science & Technology*. 58.1, pp. 29-36.
- Nakamura Y., Yamamoto H., Sekizawa J., Kondo T., Hirai N., Tatarazako N. (2008). The effects of pH on fluoxetine in Japanese medaka (*Oryzias latipes*): Acute toxicity in fish larvae and bioaccumulation in juvenile fish. *Chemosphere*. 70, pp. 865–873.
- Nentwig G. (2007). Effects of Pharmaceuticals on Aquatic Invertebrates. Part II: The Antidepressant Drug Fluoxetine. *Environmental Contamination and Toxicology*. 52, 163-170.
- NEPTUNE Project. (2010). New sustainable concepts and processes for optimization and upgrading municipal wastewater and sludge treatment. Contract-No. 036845.

- Orias F. and Perrodin Y. (2013). Characterisation of the ecotoxicity of hospital effluents: A review. *Science of the Total Environment* .454–455, pp.250–276.
- Petrovic M. y Barceló D. (2007). LC-MS for identifying photodegradation products of pharmaceuticals in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*. 26, pp. 486-493.
- Pomati F., Castiglioni S., Zuccato E., Fanelli R., Vigetti D., Rossetti C., Calamari D. (2006). Effects of a Complex Mixture of Therapeutic Drugs at Environmental Levels on Human Embryonic Cells. *Environmental Science and Technology*. 40, pp. 2442-2447.
- POSEIDON, detailed report related to the overall duration. (2004). Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage, and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse.
- Quan F., Yuxiao W., Tianmin W., Hao Z., Libing C., Chong Z., Hongzhang C., Xiugin K., Xin-Hui X. (2012). Effects of packing rates of cubic-shaped polyurethane foam carriers on the microbial community and the removal of organics and nitrogen in moving bed biofilm reactors. *Bioresource Technology*. 117, pp. 201-207.
- Radjenovic J., Escher B.I., Rabaey K. (2011). Electrochemical degradation of the b-blocker metoprolol by Ti/Ru_{0.7}Ir_{0.3}O₂ and Ti/SnO₂-Sb electrodes. *Water Research*. 45, pp. 3205-3214.
- Radjenovic J., Petrovic M., Barcelo D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*. 43, pp. 831-841.
- Rattier M., Reungoat J., Keller J., Gernjak W. (2014). Removal of micropollutants during tertiary wastewater treatment by biofiltration: Role of nitrifiers and removal mechanisms. *Water Research*. 54, pp. 89-99.
- Reungoat J., Escher B.I., MACOVA M., Keller J. (2011). Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. *Water Research*. 45, pp. 2751-2762.
- Rittman B. y McCarty. (2001). *Biotecnología del Medio Ambiente Principios y Aplicaciones*. Editorial Mc-Graw Hill. Madrid, España.
- Roos V., Gunnarsson L., Fick j., Larsson D.G. J., Rudén C. (2012). Prioritising pharmaceuticals for environmental risk assessment: Towards adequate and feasible first-tier selection. *Science of the Total Environment*. 421-422, pp.102-110.
- Rosal R., Rodríguez A., Perdigón-Melón J.A., Petre A., García-Calvo E., Gómez J., Agüera A., Fernández-Alba A.R. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*. 44, pp. 578-588.
- Rubirola A., Llorca M., Rodríguez S., Casas N., Rodríguez I., Barcel D., Buttiglieri G. (2014). Characterization of metoprolol biodegradation and its transformation products generated in activated sludge batch experiments and in full scale WWTPs. *Water Research*. 63, pp. 21-32.
- Santos Lúcia H.M.L.M., Araujo A.N., Fachini A., Pena A., Delereu-Matos., Montenegro M.C.B.S.M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*. 175 , pp.45–95.

- Siemens J., Huschek G., Siebe C., Kaupenjohann M. (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City Mezquital Valley. *Water Research*. 42, pp. 2124-2134.
- Schmidt I., Sliemers O., Schmid M., Bock E., Fuerst J., Kuenen J.G., Jetten M., Strous M. (2003). New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiology Reviews*. 27, pp. 481-492.
- Srinandan Stuart M., Lapworth D., Crene E., Hart A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*. 416, pp. 1–21.
- Stuart M., Lapworth D., Crene E., Hart A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*. 416, pp. 1–21.
- Suarez S., Lema J.M., Omil F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*. 44, pp. 3214-3224.
- Sui Q., Huang J., Deng S., Yu G., Fan Q. (2010). Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research*. 44, pp. 417-426.
- Tadkaew N., Hai F.I., McDonakd J.A., Khan S.J. Nghiem L.D. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties. *Water Research*. 45, pp. 2439-2451.
- Tauxe-Wuersch A., De Alencastro L.F., Grandjean D., Tarradellas J. (2005). Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Research*. 39, pp. 1761-1772.
- Ternes T. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*. 32, pp. 3245-3260.
- Ternes T.A., Janex-Habibi M.J., Knacker T., Kreuzinger N., Siegrist H. (2004). Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. *Project acronym. POSEIDON*. Contract No. EVKI-CT-2000-00047.
- Ternes T. y Joss A. (2006). *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management*. IWA Publishing. UK.
- Tran N.H., Urase T., Ngo H.H., Hu J., Ong S.L. (2013). Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants. *Bioresource Technology*. [146](#), pp. 721-731.
- Tünay O., Kabdasli I., Arslan-Alaton I. (2010). *Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters*. IWA Publishing.
- Verlicchi P., Aukidy M. A., Zambello E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of the Total Environment*. 429, pp. 123–155.
- Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L. (2007). Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Research*. 41, pp. 1001-1012.

- Vulliet E., Cren-Olivé. (2011). Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*. 159, pp. 2929-2934.
- Wick A., Fink G., Joss A., Siegrist H., Ternes T. A. (2009). Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment. *Water Research*. 43, pp. 1060-1074.
- Wilde M.L., Mahmoud W.M.M., K ümmerer K., Martins A.F. (2013). Oxidation-coagulation of β -blockers by K_2FeVIO_4 in hospital wastewater: Assessment of degradation products and biodegradability. *Science of the Total Environment* . 452-453, pp.137-147.
- Wu G., Nielsen M., Sorensen K., Zhan X., Rodgers M. (2009). Distributions and activities of ammonia oxidizing bacteria and polyphosphate accumulating organisms in a pumped-flow biofilm reactor. *Water Research*. 43, pp. 4599-4609.
- Yi T. and Harper W.F.(2007). The Link between Nitrification and Biotransformation of 17α -Ethinylestradiol. *Environmental Science & Technology*. 41, pp. 4311-4316.
- Andreozzi R., Marotta R., Paxéus N. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*. 50, 1319-1330.
- Ankley, G. T., Brooks B.W., Huggett D.B., Sumpter J.P. (2007). Repeating History: Pharmaceuticals in the environment. *Environ. Sci. Technol*. 41 (24), 8211-8217.
- Bailey C.J., Day C. (1989). Traditional plant medicines as treatments for diabetes. *Diabetes Care*. 12, 553-564.
- Bailey C.J., Turner R.C. (1996). Metformin. *N Engl J Med*. 334, 574-579.
- Barceló D., López M.J. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. En: Panel Científico- Técnico de seguimiento de la política de aguas. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. Barcelona
- Bendz D., Paxéu N.A., Ginn T.R., Loge F.J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*. 122, 195-204.
- Blanco J., Gálvez. Malato S., Rodríguez M., Fernández I.P. Cáceres V.J. Campos R.A., Carrón M.A. (2000). Optimización de la Mineralización Fotocatalítica de Pesticidas en una Planta Solar Mediante Adición de Especies Inorgánicas Oxidantes: Aplicación al Reciclado de Envases de Pesticidas. *Informes Técnicos Cienat*.
- Blanco J., Malato S. (2003). Solar Detoxification. *Plataforma Solar de Almería*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.
- Blesa M.A., Chocrón M., Litter M.I., Paoletta M., Repetto P. (2001). Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. *CYTED RED TEMATICA VIII-G*. Cap. 14.
- Boxall, A. (2004). The environmental side effects of medication. How are human and veterinary medicines in soils and water bodies affecting human and environmental health. *EMBO reports* 5 (12).
- Bueno M.J.M., Ulaszewska M.M., Gómez M.J., Hernando M.D., Fernández A.R. (2012). Simultaneous measurement in mass and mass/mass mode for accurate qualitative and quantitative screening analysis of pharmaceuticals in river water. *Journal of Chromatography A*. 1256, 80-88.
- Calamari D., Zuccato E., Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R. (2003). Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. *Environmental Science Technology*. 37, 1241-1248.

- Casado J., Formaguera J., Glan M.I. (2005). Mineralization Of Aromatic In Water by Sunlight-Assisted Electro-Fenton Technology in a Pilot Reactor. *Environ. Sci. Technol.* 39 (6), 1843-1847.
- Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R., Pomati F., Calamari D., Zuccato E. (2006). Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy. *Environmental Science Technology.* 40, 357-363.
- Chamarro E., Marco A., Esplugas S., (2001). Use of the fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water*, 35 (4), 1047-1051.
- Chen Y., Wu F., Lin Y., Deng N., Bazhin N., Glebov E., Hazard J. (2007). Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system. *Mater.* 148, 360-365.
- Chong N., Jin B., Chow C., Saint C. (2010). Review. Recent developments in photocatalytic water treatment technology. *Water Research.* (44), 2997-3027.
- Danaei G., Finucane M.M., Lu Y., Singh G.M., Cowan M.J., Paciorek C.J. (2011). National, regional, and global trends in fasting plasma glucose and diabetes prevalence since 1980: systematic analysis of health examination surveys and epidemiological studies with 370 country-years and 2.7 million participants. *Lancet.* 378(9785), 31–40.
- De la Cruz N., Giménez J., Esplugas S., Grandjean D., Alecastro L.F. Pulgarin C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *SciVerse ScienceDirect.* 46, 1947-1957.
- Diamanti E., Christakou C.H.D., Kandaraki E., Economou N. (2010). Metformin: and old medication of new fashion: involving new molecular mechanism and clinical implications in polycystic ovary syndrome. *Eur J Endocrinol.* 162, 193-212.
- Doménech X., Jardim W., Litter M., (2002). Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. *SOLAR SAFE WATER.*
- Eggen T., Asp T.N., Grave K., Hormazabal V. (2011). Uptake and translocation of metformin, ciprofloxacin and narasin in forageand crop plants. *Chemosphere.* 85, 26–33.
- Encuesta Nacional de Salud y Nutrición. (2012).
- Fent K., Weston A., Caminada D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology.* 76, 122–159.
- Fenton H.J.H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.* 65, 899-910.
- Forero J., Ortiz O., Rios F., (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *C.T.F. Ciencia y Tecnología Futuro*, 3 (1), 97-109.
- Garrison A.W., Pope J.D., Allen F.R., (1976). *Em Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*; Keith, C. H., ed.; Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, 30.
- Gerich J.E. (1989). Oral hypoglycemic agents. *N Engl J Med*, 32, :1231-1245.
- Glaze W.H. (1987). Drinking water treatment with ozone. *Environmental Science and Technology.* 21, 224-230. ISSN 0013-936X.
- Goodman G. (2006). *As bases Farmacológicas da Terapêutica.* McGraw-Hill, Rio de Janeiro.
- Goi A. (2005). *Advanced Oxidation Processes for Water Purification and Soil Remediation.* Tesis para optar al Grado de Doctor en Ciencias. Tallinn University of Technology, ISSN 1406-4774, ISBN 9985-59-534-3, 83.
- Haber F., Weiss J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *R. Soc. London Ser.* 147, 332-351.
- Han G., Hur H., Kim S. (2006). Ecotoxicological risk of pharmaceuticals from wastewater treatment plants in Korea: occurrence and toxicity to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology Chemistry/SETAC*, 25(1), 265-271.

- Hignite C., Azarnoff D.L., (1977). Drugs and Drug Metabolites as Environmental Contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and Salicylic Acid in Sewage Water Effluent. *Life Sciences*, 20, 337-342.
- Ibáñez M., Gracia-Lor E., Bijlsmal L., Morales E., Pastor L., Hernández F. (2013). Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. *Journal of Hazardous Materials*. 260, 389–398.
- Ikehata K., El-Din M.G. (2006). Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.* 5, 81-135.
- Jeong J., Yoon J. (2005). pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. *Water Res.* 39 (2005), 2893.
- Khan E., Wanpen W., Sermsaid N. (2009). Effects of iron tupe in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2-3), 1024-1034.
- Kolpin D.W., Furlog E.T., Meyer M.T.; Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*. 36, 1202-1211.
- Kostopoulou, M., Nikolou, A. (2008). Analytical problems and the need for simple preparation in the determination of pharmaceuticals and their metabolites in aqueous environmental matrices. *Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 1023-1035.
- Kummerer, K. (2004). Pharmaceuticals in the environment-Sources, fate, effects and risks. Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 38 (11), 2221-2295.
- Li F.B, Li X.Z., X. Li X.M., Liu T.X., Liu C.S. (2007). Effect of Oxalate on Photodegradation of Bisphenol at the Interface of different Iron Oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 781-787.
- Lindqvist N., Tuhkanen T., Kronberg L., (2005). Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research*. 39, 2219-2228.
- López S. R., Petrovic M., Barceló D. (2012). Direct analysis of pharmaceuticals, their metabolites and transformation products in environmental waters using on-line TurboFlow™ chromatography–liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1252, 115–129.
- Mater E.V.C., Rosa J., Berto A.X.R., Correa P.R., Schwingel C.M. (2007). A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum. *Journal Hazardous Material*, 149 (2), 379-386.
- Montague P. (2006). Drugs in the Water. *Rachel's Environment and Health Weekly*. 614.
- Mohamed B., Amina D., Samira G. (2013). Global Approach and Targeted Approach in the Management of Hospital Effluents. *Journal of Materials Science and Engineering B*. 3, 214-225.
- Mulroy A. (2001). When the cure is the problem. *Water Environmental & Technology*. 13, 32-36.
- Natras M., Alberti K.G.M.M. (1978). Biguanides. *Diabetologia*. 14, 71-74.
- Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. 98, 33-50.
- Nogueira R.F., Trovó A.G., Da Silva M.R., Villa R.D. (2007). Fundamentals and environmental applications of fenton and photo-fenton processes. *Quim. Nova* 30, 400- 407.

- Niemuth N., Jordan R., Crago J., Blanksma C., Johnson R., D Klaper. (2014). Metformin exposure at environmentally relevant concentration causes potential endocrine disruptor in adult male fish. *Environ Toxicol Chem*, DOI: 10.1002/etc.2793.
- Osterhuis M., Sacher F., Laak T.L. (2013). Prediction of concentration levels of metformin and other high consumption pharmaceuticals in wastewater and regional surface water based on sales data. *Science of the Total Environment*. 442, 380–388.
- Pavas G.E., Quintero O., Rincón U., Rivera A. (2007). Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺. *Universidad Eafit*, 43, 80-101
- Parmon V., Emeline A.V. (2002) Serpone. Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis – A Preliminary Version of IUPAC's Project 2001-036-1. *International Journal of Photoenergy*, 4, 91-131.
- Petrovic M., González S., Barceló D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. En: *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 22, N° 10, 685-696.
- Pignatello J.J, Oliveros E., Mackay A. (2006). Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Environ. Sci. & Technol*. 36, 1-84.
- Quinn B., Gagné F., Blaise C. (2009). Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, *Hydra attenuata*. *Science of the Total Environment*, 407, 1072–1079.
- Rahman A. (2012). Spectrophotometric determination of metformin in pharmaceutical preparation (tablets) and environmental water samples: Application to content uniformity testing. Department of Environmental Technology, College of Environment, University of Mosul, 27, 300-310.
- Rang H.P., Dale M.M, Rittler J.M., Flower R.J. (2008) "Farmacología" Sexta Edición
- Riaza F., Manzano M.A., Quiroga J.M. (2003). Oxidación de azo-colorantes vía reacción foto-Fenton. Aplicación a aguas residuales de la industria textil. Universidad de Cadiz.
- Razavi B., Song W., Cooper W.J., Greaves J., Jeong J. (2009). Free-Radical-Induced Oxidative and Reductive Degradation of Fibrate Pharmaceuticals: Kinetic Studies and Degradation Mechanisms. *Journal of Physical Chemistry A*. 113, 1287.
- Rodríguez M. (2003). Fenton and UV-vis Based Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: Degradation, Mineralization and Biodegradability Enhancement. Universidad de Barcelona.
- Santos L.H.M.L.M., Gros M., Rodríguez-Mozaz S., Delerue-Matos C., Pena A., Barceló D., Montenegro M.C.B.S.M. (2013). Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*. 461, 302–316.
- Sauer T., Cesconeto G. (2002). Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. En: *Photochem and Photobiol, A. Chemistry*. No. 149, 147-154.
- Scheurer M., Michel A., Brauch H-J., Ruck W., Sacher F., (2012). Occurrence and fate of the antidiabetic drug metformin and its metabolite guanilurea in the environment and during drinking water treatment. *Water Research*, 46, 4790-4802.
- Scott J.P., Ollis D.F. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*, 14 (2), 88-103.
- Shao B., Chen D., Zhang J., Wu Y., Sun C. (2009). Determination of 76 pharmaceutical drugs by liquid chromatography–tandem mass spectrometry in slaughterhouse wastewater. *Journal of Chromatography A*, 1216, 8312–8318.

- Sharma P., Kumar M., Mathur N., Singh A., Bhatnagar P., Sogani M. (2013). Health care industries: potential generators of genotoxic waste. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 5160– 5167.
- Silvio E., Inzucchi. (2002). Oral antihyperglycemic for type 2 diabetes. *Scientific Review JAMA*, 287, 360-372.
- Song W., Cooper W.J., Mezyk S.P., Greaves J., Peake B.M. (2008). Free Radical Destruction of β -Blockers in Aqueous Solution. *Environmental Science and Technology*, 42, 1256.
- Song W., Cooper W.J., Peake B.P., Mezyk S.P., Nickelsen M.G., O'Shea K.E. (2009) Free-Rdical-Induced Oxidative and Reductive Degradation on N,N'-Diethyl-m-Toluamide (DEET): Kinetic Studies and Degradation Pathway. *Water Research*. 43, 635.
- Stalder T., Alrhoun M., Louvet J-N., Casellas M., Maftah C., Carrion C., Pons M.N., Pahl O., Ploy M-C., Dagot C. (2013). Dynamic Assessment of the Floc Morphology, Bacterial Diversity, and Integron Content of an Activated Sludge Reactor Processing Hospital Effluent. *Environmental Science & Technology*. 47, 7909–7917.
- Stuart M., (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. En: *Science of the Total Environment*. Vol. 416, 21.
- Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.-D., Rodrigues S.V., Baumann W. (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro. Brazil. *Science of the Total Environment*, 225, 1351.
- Sun Y., Pignatello J.J. (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. *Environ. Sci. Technol.* 27, 304-310.
- Tang W., Huang C.P. (1996). 2,2-dichlorophenol oxidation inetics by Fenton's reagent. *Environmental Technology*, 17, 1371-1378
- Ternes, T.A., Joss, A., (2006). Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management., IWA Publishing.
- Verlicchi P., Aukidy M.A., Galletti A., Petrovic M., Barceló D. (2012). Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*. 430, 109–118.
- Viollet B., Guiga B. García N.S., Leclerc J., Foretz M., Andreelli F. (2012). Cellular and molecular mechanisms of metformin: an overview. *Clinical Science*. 122, 253–270
- Yergeau E., Sancharin S., Waiser M.J., Lawrence J.R., Greer C.W. (2012). Sub-inhibitory concentrations of different pharmaceutical products affect the meta-transcriptome of river biofilm communities cultivated in rotating annular reactors. *Environmental Microbiology Reports*. 4, 350–359.
- Anglada Angela, Urtiaga Ane, Ortiz Inmaculada. 2009. "Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications" *J Chem Technol Biotechnol*. 84: 1747–1755
- Agüera A, Mezcuca M, mocholí F, Vargas-Berenguel A, Fernández Alba. 2006. "Application of gas chromatography-hybrid chemical ionization mass spectrometry to the analysis of diclofenac in wastewater samples. *Journal of chromatography A*. 1133. 287-292
- Amy, T. U. Kim, J. Yoon, C. Bellona, J. Pellegrino, T. Heberer. 2005. "Removal of micropollutants by NF/RO membranes" *Water Science and Technology: Water Supply* Vol 5 No 5 25–33.
- Anantha Subba Rao, Venkatesha Venkatarangaiah. 2014. "Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment." *Environ Sci Pollut Res*. 21. 3197-3217.

- Asaithambi P, Matherswaran Manickmam. 2011. "Electrochemical treatment of simulated sugar industrial effluent: Optimization and modeling using a response surface methodology" *Arabian journal of chemistry*. doi:10.1016/j.arabjc.2011.10.004
- Aukidy, P. Verlicchi, A. Jelic, D. Barcelo. 2012. "Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy" *Science of the total environment*. 438. 15-25.
- Avilés Flores, Sánchez Zarza, González Esquivel, Aguilar Aguas. "Validación de método analítico para diclofenaco en agua por cromatografía gases-líquidos" IMTA, ITZ, AMEQA, SETAC.
- Babu Ramesh, Venkatesan P, Kanimozhi R, Basha Ahmed. 2009. "Removal of pharmaceuticals form wastewater by electrooxidation using cylindrical flow reactor and optimization of treatment conditions" *Journal of environmental science and health, part A: Toxic/Hazardous substances and environmental engineering*. 44:10, 985-944.
- Badawy Mohamed I., Rifaat A.Wahaab, A.S. El-Kalliny. 2009. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater" *Journal of Hazardous Materials* 167. 567–574.
- Barceló L Damiá, López de Alda María José. 2012. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. PANEL CIENTÍFICO-TÉCNICO DE SEGUIMIENTO DE LA POLÍTICA DE AGUAS. Convenio Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente.
- Beltrán Fernando J, Pablo Pocostales, Pedro Álvarez, Ana Oropesa. 2009. "Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon" *Journal of Hazardous Materials* 163 768–776.
- Boroski Marcela, Angela Claudia Rodrigues, Juliana Carla Garcia, Luiz Carlos Sampaio, Jorge Nozaki, Noboru Hioka. 2009. "Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries" *Journal of Hazardous Materials* 162. 448–454.
- Cañizares Pablo, García-Gómez Jesús, Lobato Justo, Rodrigo Manuel. 2004. "Modeling of wastewater electro-oxidation processes part I. General description and application to inactive electrodes" *Ind. Eng. Chem. Res.* 43. 1915-1922.
- Cañizares Pablo, García-Gómez Jesús, Lobato Justo, Rodrigo Manuel. 2004. "Modeling of wastewater electro-oxidation processes part II. Application to active electrodes" *Ind. Eng. Chem. Res.* 43. 1923-1931.
- Carvalho D. A; Bezerra Rocha J. H; Fernandes N. S; Da Silva D. R; Martínez Huitle C. A. 2011. "Application of electrochemical oxidation as alternative for removing methyl green dye from aqueous solutions" *Latin American Applied Research*. 41: 127-133.
- Chanworrawoot Kanjana, Hunsom Mali. 2012. "Treatment of wastewater from pulp and paper mill industry by electrochemical methods in membrane reactor". *Journal of environmental management*. 113. 399-406.
- Chenxi Wu, Alison Sponberg, Jason Witter. 2008. "Determination of the persistence of pharmaceuticals in biosolids using liquid-chromatography tandem mass spectrometry". *Chemosphere*.73 (4). 511-518.

- Coelho Alessandra D., Carmen Sans, Ana Agüera, Maria José Gómez, Santiago Esplugas, Márcia Dezotti. 2009. "Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment" *Science of the Total Environment*. 407 3572–3578.
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). 2011. "Estadísticas del Agua en México" edición 2011.
- Comninellis Christos, Agnieszka Kapalka, Sixto Malato, Simon A Parsons, Ioannis Poullos, Dionissios Mantzavinos. 2008. Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J Chem Technol Biotechnol*. 83:769–776 (2008).
- Daghrir R, Drogui P, El Khakani M. 2013. "Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ photo-anode with simultaneous H₂O₂ production" *Electrochemical acta*. 87. 18-31.
- Daghrir R, P. Drogui, A. Dimboukou-Mpira, M.A. El Khakani. 2013. "Photoelectrocatalytic degradation of carbamazepine using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a pulsed laser deposition process" *Chemosphere* 93. 2756–2766.
- Daughton C G. 2001 "Emerging Pollutants, and Communicating the Science of Environmental Chemistry and Mass Spectrometry: Pharmaceuticals in the Environment" *Journal of mass spectrometry. Journal of the american society*. 12. 1067-1076.
- Deligiorgis Anastasios, Nikolaos P. Xekoukoulotakis, Evan Diamandopoulos, Dionissios Mantzavinos. 2008. "Electrochemical oxidation of table olive processing wastewater over boron-doped diamond electrodes: treatment optimization by factorial design". *Water research*. 42. 1229-1237.
- Ding Shiyuan. Niu Junfeng, Bao Yueping, Hu Lijuan. 2013. "Evidence of superoxide radical contribution to demineralization of sulfamethoxazole by visible-light-driven Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃/Sr₆Bi₂O₉ photocatalyst. *Journal of hazardous materials*. 262. 812-818.
- Dirany Ahmad, Sirés Ignasi, Oturan Nihal, Oturan Mehmet. 2010. "Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water" *Chemosphere*. 81. 594-602.
- Do JS, Chen CP. 1994. "In situ Oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites" *Journal of applied electrochemistry*. 24. 936-942.
- Drug manufacturing and processing industry. Waste audit study. Prepared for alternative technology section toxic substances control division. California department of health services. California. 1989.
- Durán Álvarez J, Becerril Bravo E, Silva Castro V, Jiménez Blanca, Gibson Richard. 2009. "The analysis of a group of acidic pharmaceuticals, carbamazepine, and potential endocrine disrupting compounds in wastewater irrigated soils by gas chromatography-mass spectrometry". *Talanta*. 78. 1159-1166.
- Ferreira Marystela, Hamilton Varela, Torresi Roberto, Tremiliosi Germano. 2006 "Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds" *Electrochimica Acta*. 52. 434-442.
- Fierro Stéphane, Christos Comninellis. 2010. "Kinetic study of formic acid oxidation on Ti/IrO₂ electrodes prepared using the spin coating deposition technique" *Electrochimica Acta* 55 7067–7073.
- Fockede E, Van Lierde A. 2002. "Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes" *Water research*. 36. 4169-4175.

- González García José. 1998. "Desarrollo de electrodos tridimensionales para la recuperación de metales en efluentes industriales" Tesis Doctoral de la Universidad de Alicante.
- Grafias Petros, Nikolaos Xekoukoulotakis, Dionissios Mantzavinos. 2010 "Pilot treatment of olive pomace leachate by vertical-flow constructed wetland and electrochemical oxidation: An efficient hybrid process" *Water Research*. 44. 2773-2780.
- Grassi M, Belgiorno V, Lofrano G. 2012. "Emerging Compounds Removal from Wastewater" *SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability*. 2012. DOI: 10.1007/978-94-007-3916-1_2
- He Yan, Xu Jian, Zhang Yuan, Guo Changsheng, Li Lei, Wang Yuqiu. 2012. "Oxidative transformation of carbamazepine by manganese oxides" *Environ Sci Pollut Res*. 19: 4206-4213.
- Heberer Thomas. 2002 "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data" *Toxicology Letters* 131 5–17.
- Hu Lanhua, Flanders Phillips, Miller Penney, Strathmann Timothy. 2007. "Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis". *Water research*. 41. 2612-2626.
- Jan van den Brandhof Evert, Mark Montforts 2010 "Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol" *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 73 1862–1866
- Jara Carlesi, D. Fino, V. Specchia, G. Saracco, P. Spinelli. 2007. "Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters". *Applied Catalysis B: Environmental*. 70. 479-487.
- Jones O.A.H, N. Volvoulis, J. N. Lester. 2002 "Aquatic environmental assessment of the 25 top english prescription pharmaceuticals" *Water research* 36. 5013-5022.
- Jos A, G. Repetto, J.C. Rios, M.J. Hazen, M.L. Molero, A. del Peso, M. Salguero, P. Fernández-Freire, J.M. Pérez-Martín, A. Cameán. 2003. "Ecotoxicological evaluation of carbamazepine using six different model systems with eighteen endpoints" *Toxicology in Vitro*. 17. 525-532.
- Juttner K, U. Galla, H. Schmidier. 2000 "Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry" *Electrochimica Acta*. 45. 2575-2594.
- Kapalka Agnieszka, Gyorgy Fóti, Christos Comninellis. 2007. "Kinetic modeling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment" *J Appl Electrochem*. 38: 7-16.
- Keen Olya S, Seungyun Baik, Karl G. Linden, Diana S. Aga, Nancy G. Love. 2012. "Enhanced Biodegradation of Carbamazepine after UV/H₂O₂ Advanced Oxidation" *Environmental Science & Technology*. 46, 6222–6227.
- Kim Younghee, Kyungho Choi, Jinyong Jung, Sujung Park, Pan-Gyi Kim, Jeongim Park. 2007. "Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea" *Environment International* 33. 370–375
- Klavarioti Maria, Mantzavinos Dionissios, Kassinos Despo 2009. "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation process" *Environmental International*. 35. 402-417.

- Kosma, Dimitra A. Lambropoulou, Triantafyllos A. Albanis. 2010 "Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece" *Journal of hazardous materials*. 179. 804-817
- Kovalova Lubomira, Siegrist Hansruedi, Singer Heinz, Wittner Anita. McArdell Christa. 2012. "Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination" *Environmental science and technology*. 16. 1536-1545.
- Lekkerkerker Karin, Mark J. Benotti, Shane A. Snyder, Hans C. van Dijk. 2012. "Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment" *Separation and Purification Technology*. 96. 33-43.
- Li Miao, Feng Chuaping, Hu Weiwu, Zhang Zhenya, Sugiura Norio. 2009 "Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt" *Journal of hazardous materials*. 162. 455-462.
- Lin Hui, Niu Jufeng, Xu Jiale, Li Yang, Pan Yuhang. 2013 "Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: Kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution" *Electrochimica Acta*. 97. 167-174
- Ling Feng, Eric van Hullbusch, Manuel Rodrigo, Giovanni Esposito, Mehmet Oturan. 2013 "Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review" *Chemical Engineering Journal*. 228. 944-964
- Liu Yuan, Liu Huiling, Ma Jun, Wang Xi. 2009. "Comparison of degradation mechanism of electrochemical oxidation of di- and tri-nitrophenols on Bi-doped lead dioxide electrode: Effect of the molecular structure" *Applied Catalysis B: Environmental*. 91. 284-299
- Matta Roger, Tlili Sabrine, Chiron Serge, Barbati Stéphane. 2011. "Removal of carbamazepine from urban wastewater by sulfate radical oxidation" *Environ Chem Letter*. 9: 347-353
- Merle Géraldine, Wessling Matthias, Nijmeijer Kitty. "Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review" *Journal of membrane science*. 377. 1-35.
- Miege C, J. M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusébe, M. Coquery. 2009. "Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – conception of a data base and first results" *Environmental Pollution*. 157. 1721-1726.
- Miao XS, Yang JJ, Metcalfe CD. 2005 "Carbamazepine and its metabolites in water and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant" *Environ Sci Technol*. 39 (19). 7469-75
- Mitadera M. N, Spataru, A. Fujishima. 2004 "Electrochemical oxidation at boron-doped diamond electrodes" *Journal of applied electrochemistry*. 34. 249-254
- Mohan N, N. Balasubramanian, C. Ahmed Basha. 2007. "Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse" *Journal of Hazardous Materials*. 147. 644-651.
- Murray Phillip, 1995. "Electrodialysis and electrodialysis reversal" *Manual of water supply practices*. American water works association.
- Nagarnaik Pranav, Batt Angela, Boulanger Bryan. 2011. "Source characterization of nervous system active pharmaceutical ingredients in health care facility wastewaters". *Journal of environmental management*. 92. 872-877.

- Nodler Karsten, Licha Tobias, Barbieri Manuela, Pérez Sandra. 2012. "Evidence for the microbially mediated abiotic formation of reversible and non-reversible sulfamethoxazole transformation products during denitrification" *Water research*. 16. 2131-2139.
- Oller I, S. Malato, J.A. Sánchez-Perez. 2011 "Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review" *Science of the Total Environment*, 409. 4141-4166.
- Ohsel Knut, Ternes Thomsa, Werner Guido, Wallner Ursula, Löffler Dirk. 2003. "Impact of antibiotics on conjugational resistance gene transfer in *Staphylococcus aureus* in sewage" *Environmental microbiology*. 5(8). 711-716.
- Panizza M. 2010. "Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants" *Electrochemistry for the Environment*. DOI 10.1007/978-0-387-68318-8 2.
- Pérez Herranz Valentín, Guiñón José Luis, Antón José García. 1997 "Ingeniería Electroquímica" Universidad Politécnica de Valencia.
- Petrović Mira, González Susana, Barceló Damiá. 2003. "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water" *Trends in analytical chemistry*. 22. doi:10.1016/S0165-9936(03)01105-1
- POSEIDON, 2006. POSEIDON Final Report: Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. Contract No. EVK1-CT-2000-00047.
- Poyatos J. M., M. M. Muñoz, M. C. Almecija, J. C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio. 2010. "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art" *Water Air Soil Pollut*. 205:187–204.
- Raghu S, Chang Woo Lee, S. Chellammal, S. Palanochamy, A. Ahmed Basha. 2009. "Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents- A comparative approach". *Journal of Hazardous Materials*. 171. 748-754.
- Ravina M., L. Campanella, J. Kiwi. 2002. "Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor" *Water Research* 36 3553–3560
- Rios Gilberto, Almeraya Facundo, Herrera Teresa. 2004. "Electrode passivation in the electrocoagulation process" *Portugaliae electrochimica acta*. 23. 17-34
- Rosal Roberto, Rodríguez Antonio, Perdigón Antonio, Petre Alice, García Eloy. 2010. "Ocurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation" *Water research*. 44. 578-588
- Santos Lucía, Gros Meritxell, Rodríguez- Mozaz Sara, Delerue-Matos Crsitina. 2013. "Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewater: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals". *Science of total environment*. 461-462. 302-316.
- Scialdone Onofrio, Serena Randazzo, Alessandro Galia, Giuseppe Silvestri. 2009. "Electrochemical oxidation of organic in water: role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl" *Water Research*. 43. 2260-2272.

TC1404.1

Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes,
nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para
cuencas hidrográficas del estado de Morelos

- Sim Won-Jin, Ji-Woo Lee, Eung-Sun Lee, Sun-Kyoung Shin, Seung-Ryul Hwang, Jeong-Eun Oh. 2011. "Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures" *Chemosphere*. 82. 179-186.
- Sirés Ignasi, Brillas Enric. 2012. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environmental international*. 40. 212-229.
- Sirtori A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato. 2009. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment" *Water research* 43. 661 – 668.
- Snyder Shane A., Samer Adham, Adam M. Redding, Fred S. Cannon, James DeCarolis, Joan Oppenheimer, Eric C. Wert, Yeomin Yoon. 2007 "Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals" *Desalination*. 202. 156-181.
- Snyder Shane. 2008. "Ocurrence, treatment, and toxicological relevance of EDs and pharmaceuticals in water" *Ozone: Science and Engineering*. 30. 65-69.
- Souza RBA, Ruotolo LAM. 2013. "Electrochemical treatment of oil refinery effluent using boron-doped diamond anodes" *Journal of environmental chemical engineering*. 1. 544-551.
- Standard methods for the examination of water and wastewater. 1992. 18th edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Stolker Alida A. M., Willem Niesing, Elbert A. Hogendoorn, Johanna F. M. Versteegh Regine Fuchs, Udo A. Th. Brinkman. 2004. Liquid chromatography with triple-quadrupole or quadrupole-time of flight mass spectrometry for screening and confirmation of residues of pharmaceuticals in water. *Anal Bioanal Chem*. 378: 955–963
- Ternes Thomas. 2001. "Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples" *Trends in analytical chemistry*, vol. 20, no. 8. 419-434
- Tran Lan-Huong, Patrick Drogui, Guy Mercier, Jean-François Blais. 2009. "Electrolytic Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Creosote Solution Using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ Circular Mesh Electrodes". *J. Environ. Eng.*, 135(10), 1051–1062.
- Tünay O, Kabdasli, Idil Arslan-Alaton, Tugba Olmez-Hanci. 2010. "Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters" *The International Water Assosiation Publishing*. ISBN: 9781843393078.
- Tusnelda E. Doll, Fritz H. Frimme. 2005. "Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues—evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO₂". *Water research*. 39. 847-854.
- USEPA, 1991. Guides to Pollution Prevention. The Pharmaceutical Industry. Risk Reduction Engineering Laboratory and Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio. EPA/625/7-91/017 Octubre 1991
- Utrilla José Rivera, Manuel Sánchez-Polo, María Ángeles Ferro-García, Gonzalo Prados-Joya, Raúl Ocampo-Pérez. 2013 "Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review" *Chemosphere* <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>

- Velegraki Theodora, George Balayiannis, Evan Diamadopoulos, Alexandros Katsaounis, Dionissios Mantzavinos. 2010. "Electrochemical oxidation of benzoic acid in water over boron-doped diamond electrodes: statistical analysis of key operating parameters, kinetic modeling, reaction by-products and ecotoxicity. *Chemical Engineering Journal*. 160. 538-548.
- Verlicchi P, Aukidy M, Galletti A, Petrovic M, Barceló D. 2012. "Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distributions of pharmaceuticals and environmental risk assessment" *Science of the total environment*. 430. 109-118.
- Viero Niina. 2007. "Occurrence of pharmaceuticals in finnish sewage treatment plants, Surface waters, and their elimination in drinking water treatment processes" Tampere University of Technology. ISBN: 978-952-15-1781-5
- Vijayalaskshmi P, G. Bhaskar Raju, A. Gnanamami. 2011. Advanced oxidation and electrochemical electrooxidation as ternary treatment techniques to improve the purity of tannery wastewater" *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 50. 10194-10200.
- Vogna Davide, Raffaele Marotta, Alessandra Napolitano, Roberto Andreozzi, Marco d'Ischia. 2004. "Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone" *Water Research* 38 414-422
- W. Wesley Eckenfelder, Jr. 2000 "Industrial Water Pollution Control. Third Edition". McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering. ISBN- 0-07116275-5. Singapore.
- Waterston Katie, Jenny Weijun Wang, Dorin Bejan, Nigel Bunce. 2006 "Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen" *Journal of Applied Electrochemistry*. 36. 227-232.
- Wu Jie, Zhang Hui, Oturan Nihal, Wang Yan, Chen Lu, Oturan Mehmet. 2012. "Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode" *Chemosphere*. 87. 614-620.
- WWAP-UNESCO, United Nations World Water Assessment Programme, Programa de Evaluación de los Recursos Hídricos en el Mundo, 'El agua, una responsabilidad compartida. 2º Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo', París, 2006.
- Yan He, Jian Xu, Yuan Zhang, Changsheng Guo, Lei Li, Yuqiu Wang. 2012 "Oxidative transformation of carbamazepine by manganese oxides". *Environ Sci Pollut Res*. 19:4206-4213
- Ye Yinmei, Liisa Rihko-Struckman, Barbara Munder. 2004. "Feasibility of an electrochemical membrane reactor for the partial oxidation of n-butane to maleic anhydride" *Ind Eng Chem Res* 43. 4551-4558.
- Yu Hui, Nie Er, Xu Jun, Yan Shuwen, Cooper William, Song Weihua. 2013. "Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments" *Water research*. 47. 1909-1918.
- Zhang Yongjun, Sven-Uwe Geißen, Carmen Gal. 2008. "Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies" *Chemosphere* 73. 1151-1161.

TC1404.1

Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes,
nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para
cuencas hidrográficas del estado de Morelos

- Zhang Ying, Agarewal Kamlesh, Beylot Michel, Soloviev Maxim, Frace David. 1993. "Assay of the Acetyl-CoA probe Acetyl-Sulfamethoxazole and of sulfamethoxazole by gas chromatography-mass spectrometry" *Analytical biochemistry*. 212. 481-486.
- Zhao Xu, Jiuhui Qu, Huijuan Liu, Zhimin Qiang, Ruiping Liu, Chengzhi Hu. 2009. "Photoelectrochemical degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at Bi₂MoO₆-boron-doped diamond hybrid electrode under visible light irradiation". *Applied catalysis B: Environmental*. 91. 539-545.
- Zhao Xu, Yining Hou, Huijuan Liu, Zhimin Qiang, Jiuhui Qu. 2009. "Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism" *Electrochimica Acta* 54 4172–4179
- Zwiener C, Frimmer F. 2000. "Oxidative treatment of pharmaceuticals in water" *Water research*. 34. 1881-1885.