

CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Tópicos sobre contaminantes y contaminación del agua

Amado Enrique Navarro Frómeta
Zenaida Carolina Leyva Inzunza
José Carlos Mendoza Hernández



Tópicos sobre contaminantes y contaminación del agua

Dr. Amado Enrique Navarro Frómeta

Dra. Zenaida Carolina Leyva Inzunza

Dr. José Carlos Mendoza Hernández



CONACYT
Registro Nacional de Instituciones
y Empresas Científicas y Tecnológicas
Registro: 2016/17732

Tópicos sobre contaminantes y contaminación del agua

© Dr. Amado Enrique Navarro Frómata

© Dra. Zenaida Carolina Leyva Inzunza

© Dr. José Carlos Mendoza Hernández

Dirección del Proyecto

Carlos Herver Díaz

Esther Castillo Aguilar

José Eduardo Salinas de la Luz

Arte

Armando Cervantes Moreno

Vanesa Alejandra Vázquez Fuentes

Livia Rocco Sarmina

Laura Isabel Soler Navarro

Formación de interiores

Vanesa Alejandra Vázquez Fuentes

Preprensa

José Luis de la Rosa Meléndez

Producción

Sandra Araceli Castillo Torres

1a. edición

© 2019 Fernando de Haro y Omar Fuentes

ISBN: 978-607-98708-0-5 (UTIM)

ISBN: 978-607-437-507-7 (AM)

D.R. © CLAVE Editorial

Paseo de Tamarindos 400B, Suite 109.

Col. Bosques de las Lomas. C.P. 05120, Ciudad de México, México.

Tel. 52 (55) 5258 0279/80/81

ame@ameditores.mx www.ameditores.com

ecastillo@ameditores.mx

Ninguna parte de este libro puede ser reproducida, archivada o transmitida en forma alguna o mediante algún sistema, ya sea electrónico, mecánico o de fotorreproducción, sin la previa autorización de los editores.

Los textos que conforman la obra fueron sometidos a dos dictámenes de pares ciegos. Se omiten los nombres de los dictaminadores por consideraciones de ética profesional y de procedimiento de arbitraje. Su contenido es responsabilidad de quienes lo firman y no refleja necesariamente la postura institucional.

Impreso en México.

Índice

Introducción. La contaminación del agua y su tratamiento en México	15
Carolina Leyva Inzunza	
José C. Mendoza Hernández	
Amado E. Navarro Frómata	
Sección 1. Contaminación y contaminantes	31
Capítulo 1.1 Presencia e impacto de los contaminantes emergentes en aguas superficiales	31
Jorge Antonio Herrera Cárdenas	
Amado Enrique Navarro Frómata	
Saudith Burgos Núñez	
José Luis Marrugo Negrete	
Josep María Bayona Termens	
Capítulo 1.2 Contaminantes y consecuencias ambientales en la Acuicultura	53
Abigail Magaly Reyes Vera	
Alma Delia Román Gutiérrez	
Fabiola Araceli Guzmán Ortiz	
Griselda Pulido-Flores	
Capítulo 1.3 Agua y salud	71
Miguel Ángel Karam Calderón	
Yazmín Castillo Sánchez	
Keila Isaac Olivé	
Ninfa Ramírez Durán	
Pablo Moreno Pérez	
Capítulo 1.4 Problemas e impactos de la contaminación sobre el recurso hídrico del estado de Hidalgo, México	89
Víctor A. Nolasco Arizmendi	
Edgar Vázquez Núñez	
Galdy Hernández Zárate	

Alfredo Moctezuma Martínez Theddy Yerena López Ugarte Sonia Hernández González	
Capítulo 1.5 Bioindicadores y técnicas moleculares para evaluar la calidad microbiológica del agua	107
Galdy Hernández Zárate Marina Yolanda De la Vega Salazar Jorge E. Zamora Castro Sonia Hernández González Estrella Lara Cortés	
Capítulo 1.6 Cuantificación y especiación de arsénico en agua por métodos ópticos basados en nanopartículas con propiedades plasmónicas y fluorescentes	129
Oscar F. Odio Chacón Carolina Leyva Inzunza Herlys Viltres Cobas	
Capítulo 1.7 Alternativas para el tratamiento de agua con arsénico y sus residuos generados	147
Karina García Mendoza Sofía Esperanza Garrido Hoyos Jessica Vanessa Briseño Ruiz Betsabe López Flores Estefanía Miranda Zamora	
Sección 2. Tecnologías naturales y nanotecnologías de tratamiento	167
Capítulo 2.1 Tratamiento de lixiviados mediante humedales construidos en el departamento de Cauca, Colombia	167
Yina F. Jiménez Cerón Armando Enrique Navarro Frometa Edwin Rengifo Canizales Juan C. Casas Zapata	
Capítulo 2.2 Remoción de fragancias presentes en agua de río mediante sistemas de humedales construidos	185
José José Palacin Salcedo Amado Enrique Navarro Frometa	

Germán Holland Enamorado Montes
José Luis Marrugo Negrete

Capítulo 2.3 Nanotecnologías aplicadas al tratamiento y remediación de agua con alta carga de materia orgánica	205
Edgar Vázquez Núñez Nayeli Fabiola Ibarra Cervantes Sonia Hernández González María Fernanda de Alba Muñoz María de los Ángeles Mendoza	
Capítulo 2.4 Contaminantes inorgánicos del agua: nanotecnologías para su remoción	225
Carolina Leyva Óscar Odio Miguel Ángel Martínez Hernández	
Capítulo 2.5 Evaluación de la tecnología de membranas para la remoción de contaminantes emergentes presentes en aguas crudas	243
Carolina Aristizábal Ciro ¹ Félix Hernández Hernández ² Gustavo Peñuela Mesa ¹ José Antonio Otero Hermida ³	
Sección 3 Tecnologías adsorptivas	269
Capítulo 3.1 Remoción de metales pesados presentes en efluentes acuosos aplicando arcillas naturales de diferente morfología como adsorbentes	269
Erika Padilla Ortega Roberto Leyva Ramos Nahúm Andrés Medellín Castillo	
Capítulo 3.2 Eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en agua por medio de adsorción sobre novedosos materiales carbonosos	287
Roberto Leyva Ramos Raúl Ocampo Pérez Damarys H. Carrales Alvarado	

Adriana I. Moral Rodríguez
Nahúm A. Medellín Castillo

Capítulo 3.3 Contaminación del agua de consumo humano por fluoruros y su remoción empleando diversos materiales adsorbentes 307

Nahúm Andrés Medellín Castillo
Sergio Armando Cruz Briano
Roberto Leyva Ramos
Erika Padilla Ortega
Raúl Ocampo Pérez
Simón Yobanny Reyes López
Gladis Judith Labrada Delgado
Sergio Pérez Sicairos

Sección 4. Otras tecnologías de tratamiento 327

Capítulo 4.1 Tecnologías electroquímicas para el tratamiento de efluentes 327

Eduardo Coutiño González
Fabricio Espejel Ayala
Fernando Rivera Iturbe
Irma Robles Gutiérrez
Yolanda Reyes Vidal

Capítulo 4.2 Uso de nuevas tecnologías para la eliminación de microcontaminantes emergentes 345

Ana Alejandra Aguilar Ruiz
Omar Nateras Ramírez
Perla Alejandrina González Tineo
Denisse Serrano Palacios
Ulises Durán Hinojosa
Liliana Delgadillo Mirquez
Edna Rosalba Meza Escalantea
Ruth Gabriela Ulloa Mercado

Capítulo 4.3 Proceso Fenton en fase heterogénea acoplado a un proceso de electro-generación de H_2O_2 para la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes 367

Ana Itzel Zárate Guzmán
Linda Victoria González-Gutiérrez*
Alejandro Medel-Reyes

Capítulo 4.4 Tratamiento de cianuro libre mediante ozonación, coagulación y biodegradación	383
<ul style="list-style-type: none"> A.J. Alvillo-Rivera S.E. Garrido-Hoyos G. Rosano-Ortega J.A. Ramírez-Cardoso K. I. Ortiz-Sayavedra A. Tejeda-Gil L.I. Carrillo-Flores 	
Capítulo 4.5 Uso de bio-estructuras (cáscaras de cítricos) como estrategia en la síntesis de materiales para su uso en tecnologías de remediación de aguas residuales: Estado actual y desafíos	401
<ul style="list-style-type: none"> Luis A. Romero-Cano Francisco Carrasco-Marín Linda V. González-Gutiérrez 	
Capítulo 4.6 Tecnologías para la remoción de antibióticos presentes en agua residual	419
<ul style="list-style-type: none"> Ángeles Martínez Orgániz Giovanni Hernández-Flores Jeiry Toribio-Jiménez José Elías Becerril Bravo María Laura Sampedro Rosas Juan Ernesto Mendoza-Ramos 	
Capítulo 4.7 Procesos combinados para la eliminación de colorantes textiles en agua	441
<ul style="list-style-type: none"> Gabriela Pérez Osorio María Eugenia Ortega Sánchez Maribel Castillo Morales Janette Arriola Morales José Carlos Mendoza Hernández 	

El agua es indispensable para la vida y el acceso a ella y al saneamiento no sólo es un derecho humano sino que se considera como un factor indispensable en cualquier análisis relacionado con la pobreza, pues un servicio inadecuado de agua y saneamiento aumenta los costos de subsistencia para la población más marginada, disminuyendo su potencial de ingresos y aumentando los riesgos para su vida. Uno de los problemas más acuciantes es la contaminación del agua, proceso inevitable que se origina en su uso cotidiano en todas las actividades humanas. La presencia de los diferentes contaminantes en el medio acuático implica serios riesgos y amenazas a la salud humana y en general de los ecosistemas. En México el tratamiento del agua residual no llega a superar el 70% del agua colectada en los sistemas de drenaje. Un número considerable de hogares, sobre todo en el medio rural, no están conectados a redes de drenaje, significando esto serios problemas ambientales y por lo tanto sociales y económicos en la región. Atendiendo a estos problemas un colectivo de investigadores de México y otros países, que actualmente suman 187 miembros, decidió abordar algunos problemas de la contaminación y los contaminantes del agua, haciendo énfasis en algunas alternativas de tratamiento. Esta obra es la materialización de esta idea que, como toda obra, no puede abarcar todo el Universo de problemas y soluciones, relacionadas con el tema. El colectivo de autores reconoce el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, cuyo aporte económico permite la publicación de esta obra.

Introducción

La contaminación del agua y su tratamiento en México

Carolina Leyva Inzunza¹
José C. Mendoza Hernández²
Amado E. Navarro Frómata³

¹Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Legaria 694, Irrigación, 11500, Miguel Hidalgo, CDMX, México.

²Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 18 sur Jardines de San Manuel, Puebla, Puebla, México. C.P. 72570.

³Universidad Tecnológica de Izúcar de Matamoros, Prolongación Reforma 168 Barrio de Santiago Mihuacan 74420 Izúcar de Matamoros Puebla México,

Tel: 2434363896, autor para correspondencia, navarro4899@gmail.com.

Actualidad de la disponibilidad del agua: aguas superficiales y aguas subterráneas Situación Mundial

Se estima que en el planeta hay aproximadamente 1,400 millones de km³ de agua, de los cuales sólo el 2.5% es agua dulce y de éstos sólo el 0.26% es agua accesible para consumo humano que se encuentra en embalses, ríos, lagos, etc., y que tiende a la escasez a causa de su sobreexplotación y contaminación, así como al cambio climático y su impacto sobre los recursos hídricos. Un factor que afecta la disponibilidad de agua en todas las poblaciones del mundo es su reparto heterogéneo en el planeta (Tabla 1), por ejemplo, mientras que los países del Norte de Europa disponen de una media de 70,000 m³ de agua por persona y año, algunos países de la península de Arabia casi no pueden satisfacer las necesidades básicas de agua. La disponibilidad está también limitada por la calidad, así como el crecimiento de la población mundial que en los últimos años ha causado el aumento del consumo sobre todo en las zonas urbanizadas excediendo la capacidad de recarga por la demanda (Carabias, 2017). Es importante mencionar que por lo general

el problema de la disponibilidad del agua suele simplificarse en un problema de cantidad, el volumen realmente disponible para un consumo humano seguro es menor al reportado, debido a la contaminación y deterioro de los cuerpos de agua (Sosa-Rodríguez, 2012).

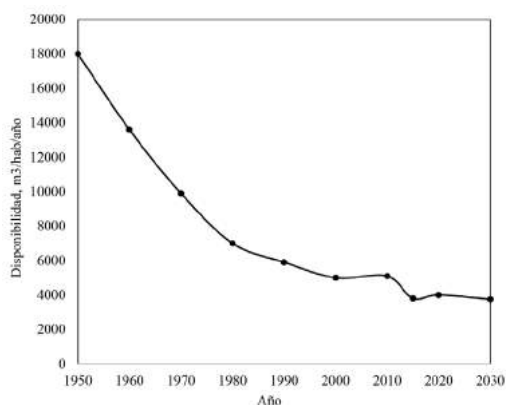
Disponibilidad en México

En México la distribución geográfica del agua no coincide con la distribución geográfica de la población ni tampoco entre las entidades federativas, anualmente recibe 1,449,471 millones de m^3 por precipitación, y se concentra geográficamente al sur y sureste de México. De manera general, se dice que de esta agua el 2.5% se evapora y regresa a la atmósfera, 21.2% escurre por ríos y arroyos y el 6.3% se filtra al subsuelo de forma natural y recarga los acuíferos; y tiene como agua renovable, la cual es la cantidad máxima de agua que es factible explotar anualmente en un país sin alterar el ecosistema y que se renueva por medio de la lluvia (Gleick, 2002), es aproximadamente 451,585 millones de m^3 , es el agua con la cual los mexicanos del presente y el futuro deben satisfacer las crecientes necesidades de forma sustentable incluyendo las de la naturaleza y se debe tomar en cuenta que aun en muchas ciudades siguen satisfaciendo la demanda de agua de sus habitantes por medio de la importación de mayores volúmenes desde fuentes cada vez más lejanas. Según estas cifras el agua renovable per cápita disponible a nivel nacional es de 3338 m^3 /hab/año, cifra calificada como baja, por el - Programa de Naciones Unidas para el Desarrollo en comparación con el valor de este mismo indicador en México para el año de 1950, que era de 18,035 m^3 /hab/año. Se estima que para el año 2030 la disponibilidad de agua per cápita será de 3,253 m^3 /hab/año como lo muestra la figura 1. (CONAGUA, 2018; Avila, 2018).

Tabla 1. Recursos disponibles de agua dulce

Región	Promedio per cápita, m ³ anuales
Oceanía	53711
Sudamérica	36988
África Central	20889
América del Norte	16801
Europa del Este	14818
Europa Occidental	1771
Asia Central y del Sur	1465
África del Sur	1289
África del Norte	495

Figura 1. Disponibilidad de agua renovable per cápita en México de 1950 a 2030



El volumen captado durante el periodo de lluvia determina la cantidad de agua disponible el resto del año para el consumo humano y las actividades económicas de los diferentes sectores, ya sea que este volumen provenga de aguas superficiales, aguas subterráneas o de la infraestructura hidráulica para su almacenamiento (presas, lagunas de almacenamiento o tanques) (Sosa-Rodríguez, 2012).

Aguas superficiales

Las cuencas son unidades naturales de terreno, definidas por la existencia de una división de las aguas debida a la conformación del relieve. Actualmente para la administración de las aguas nacionales se dividen en 757 cuencas hidrológicas, las cuales se agrupan en 37 regiones hidrológicas, éstas a su vez en 13 regiones hidrológico-administrativas (RHA). La agrupación de las cuencas se basa principalmente en rasgos orográficos e hidrográficos, de tal manera que cada región hidrológica se distingue por su tipo de relieve y escurrimientos, presentando características similares en su drenaje. México cuenta con una red hidrográfica de 633 mil kilómetros de longitud, donde destacan 51 ríos principales por los que fluye el 87% del escurrimiento superficial y cuyas cuencas cubren el 65% de la superficie nacional. De entre éstos, el Grijalva- Usumacinta, Papaloapan, Coatzacoalcos, Balsas, Pánuco, Santiago y Tonalá representan dos terceras partes del escurrimiento superficial y sus cuencas cubren el 22% del territorio nacional (CONAGUA, 2018). En la tabla 2 se muestran los principales lagos del país.

Tabla 2. Principales lagos de México

Cuenca	Extensión, km ³	Capacidad, hm ³
Chapala	1, 116	8, 126
Cuitzeo	306	920
Pátzcuaro	97	550
Yuriria 80	80	188
Catemaco	75	454
Dr. Nabor Carrillo	10	12
Tequesquitengo	8	160

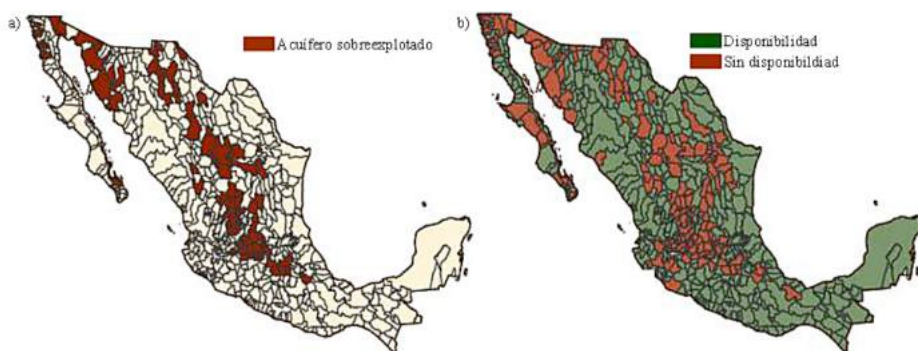
Desde hace mucho tiempo el agua superficial no cumple con los estándares para un consumo humano seguro a pesar de recibir un tratamiento de desinfección y potabilización, puesto que se han registrado contenidos altos de Arsénico y Flúor en agua de consumo humano, esto debido a condiciones naturales y antropogénicas. El 96% de los cuerpos de agua superficial de México tiene diferentes niveles de contaminación, y pero según la CONAGUA, el 22.7% está contaminada, el 33.2% tiene calidad aceptable y el 44.1% calidad buena y excelente, aunque datos de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5), aseguran que sólo el 27% del agua superficial en México tiene

una calidad aceptable; mientras que el 73% restante está contaminada y no se puede disponer directamente para su consumo (Sosa-Rodríguez, 2012). La OCDE estima que el costo económico por la contaminación del agua en México es de \$US 6,000 millones al año.

Aguas subterráneas

En lo que respecta a las aguas subterráneas, el país está dividido en 653 acuíferos, de los cuales 195 (30%) están sin disponibilidad; es decir que toda su capacidad disponible ya está concesionada o comprometida. Del total, 106 acuíferos (16%) se encuentran en condición de sobreexplotación, 31 (5%) con presencia de suelos salinos y agua salobre y 15 (2%) con intrusión marina (CONAGUA, 2018). En 2016 se tenían publicadas las disponibilidades de todos ellos, no obstante, no se tiene conocimiento de la calidad en términos de parámetros físicos, químicos y biológicos, ya sea porque no se cuenta con registros sobre los resultados de estos análisis o porque dichos resultados no están disponibles para el público. La disponibilidad del acuífero es el volumen de agua que puede ser extraída adicional a la descarga natural comprometida y al volumen ya concesionado, sin poner en peligro el equilibrio de los ecosistemas, sin embargo, la contaminación de los recursos hídricos constituye una de las principales causas que reduce la disponibilidad del agua y, por ende, es una problemática prioritaria de atender.

Figura 2. Situación actual de los acuíferos en México en términos de a) sobreexplotación y b) disponibilidad



La contaminación de los mantos acuíferos por minerales naturales como el arsénico y el flúor, significan graves problemas de salud pública, aunado a la sobreexplotación que incide en diversas problemáticas como el agotamiento de los

manantiales y humedales, afectación a lagos, reducción de los caudales de los ríos; hay variaciones en la afectación de la vegetación nativa, afectación a los ecosistemas, en las zonas costeras se provoca la intrusión salina, migración de agua fósil más mineralizada y pérdida de la calidad del agua y contaminación difusa de las zonas urbanas y agrícolas (Rojas, 2011).

Contaminación del agua

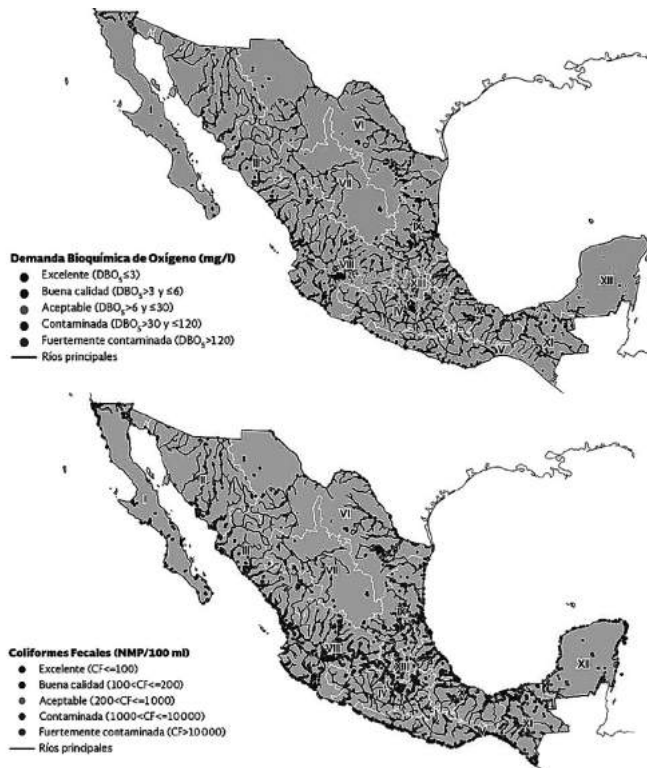
Según las Naciones Unidas, 660 millones de personas actualmente carecen de acceso a agua potable, 1.800 millones dependen de una fuente de agua contaminada y 2.400 millones carecen de acceso a servicios de saneamiento (Naciones Unidas, 2017). El Objetivo 6 de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la ONU exige "garantizar agua limpia y saneamiento para 2030" mediante el aumento de la capacidad mundial de tratamiento y reutilización de las aguas residuales al tiempo que se conservan los ecosistemas de agua. La Organización de las Naciones Unidas en 2010 reconoció que *el derecho al agua potable y el saneamiento es un derecho humano esencial para el pleno disfrute de la vida y de todos los derechos humanos*. (López y Rodríguez 2019).

El derecho a tener agua potable y saludable significa tener *el agua necesaria, tanto para el uso personal como doméstico libre de microorganismos, sustancias químicas y peligros radiológicos que constituyan una amenaza para la salud humana*. El agua desempeña un papel importante en la sostenibilidad ecológica de los sistemas socioeconómicos en todas las escalas. El agua sin contaminantes no solo es esencial para el mantenimiento de ecosistemas y biodiversidad saludables: las actividades humanas de todo tipo dependen de la apropiación de agua de diferentes fuentes y de las entregas diseñadas en calidades y cantidades adecuadas para usos que van desde la producción de energía o alimentos hasta el consumo humano para la supervivencia elemental. La creciente demanda económica se ha cumplido con soluciones de ingeniería que a menudo producen una hidrología altamente intervenida caracterizada por la sobreexplotación de los acuíferos y las modificaciones extensas de los regímenes de flujo de superficie, cuyas consecuencias ecológicas no son en modo alguno despreciables. *El agua ha de presentar un color, olor y sabor aceptables para ambos usos, personal y doméstico*. (Santander et. al. 2018).

La contaminación es uno de los principales problemas que enfrentan los acuíferos en el mundo y en México (ver figura 3). Las aguas superficiales son más susceptibles a la contaminación que las aguas subterráneas, sin embargo, si la contaminación llega a este tipo de agua el tiempo de saneamiento se incrementa considerablemente y por consiguiente eleva considerablemente los costos (tabla 3). Se calcula que mientras el tiempo medio de permanencia del agua en los ríos

es de días, en un acuífero es de cientos de años, lo que hace muy difícil su depuración. En muchas ocasiones, la situación se agrava por el reconocimiento tardío de que se está deteriorando el acuífero, ya que como el agua subterránea no se ve, el problema puede tardar en hacerse evidente.

Figura 3. Clasificación de la contaminación de los principales ríos del país con base en la DBO y los Coliformes Fecales (CONAGUA 2018)



La calidad del agua es un factor determinante de la salud pública y de los ecosistemas, que restringe la oferta de agua y su distribución potencial para los diferentes usos. El agua está asociada a la transmisión de enfermedades que afectan la salud humana, ya sea por ingestión directa o mediante la contaminación de los alimentos, por lo que su calidad está absolutamente relacionada con la calidad de vida de la población. En México los problemas de calidad del agua son severos y tienen un fuerte rezago en su atención comparados con los relativos a la cantidad y a la provisión de servicios a la población. El monitoreo de la calidad del agua es

un proceso que debe ser eficaz, regulado y actualizado. De la misma manera, la evaluación de la calidad del agua es indispensable para poder orientar esfuerzos que favorezcan su reutilización. Los recursos hídricos del país están enfrentados a graves problemas de contaminación, la calidad del agua está por debajo de los límites permisibles para la salud humana, tanto las aguas superficiales como las subterráneas, se utilizan como cuerpos receptores de cargas contaminantes. Las fuentes de contaminación del agua son muy variadas, dependen del vertido de desechos industriales sin tratamiento o con un tratamiento inadecuado siendo fuentes de contaminación de colorantes, metales, compuestos orgánicos clorados; el vertido de desechos municipales (aguas residuales) sin tratar que contribuyen fuertemente a la contaminación microbiológica y con compuestos emergentes, el aumento de la temperatura que ocasiona que haya una disminución del oxígeno disuelto por lo tanto disminuye la capacidad de la vida acuática en esta agua; la deforestación y erosión del suelo que contribuye a la polución por fertilizantes; el uso excesivo de pesticidas del tipo organoclorado, organofosforado, carbamatos, piretroides; la presencia de desechos sólidos en el agua. La presencia de más de un contaminante en los cuerpos de agua hace que sea difícil su tratamiento para la eliminación de los mismo y si consideramos que muchas aguas residuales se usan para riego estos contaminantes entran a la cadena biológica y existe una bioacumulación de éstos. (Xiaowen et. al. 2017).

Las políticas nacionales deben de modificarse para que se considere un monitoreo y el saneamiento del agua por diversos métodos de tratamiento y que la población pueda tener acceso a agua de calidad disminuyendo los riesgos a la salud, el agua debe ser una prioridad de la política hídrica. El promover la sostenibilidad del agua con sistemas y procedimientos de descontaminación de esta es un desafío de importancia para la economía global, considerando las exigencias de la población. Las tareas de comprensión de las relaciones entre los recursos hídricos y los sistemas socioeconómicos requieren marcos analíticos capaces de abordar las particularidades del agua como recurso natural y su ubicuidad esencial para las actividades de producción y consumo. (López y Rodríguez 2019; Santander et. al. 2018).

Tabla 3. Principales contaminantes del agua

Contaminantes
<i>Físicos</i>
Sólidos
Materiales en suspensión
<i>Químicos</i>
<u>Inorgánicos</u>
Ácidos, álcalis, cianuros, sulfuros
Detergentes
Metales (Zn, Cr, Zn, Hg, Pb, Cd, As, Ni, Cu, Fe)
<u>Orgánicos</u>
Naturales que son los desechos de alimentos que producen mal olor
Persistentes: plaguicidas organoclorados, organofosforados, disolventes
<u>Biológicos</u>
Bacterias, virus, protozoarios, hongos.

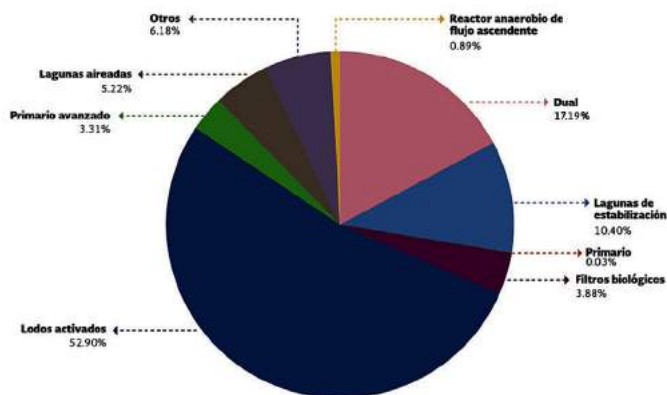
Las aguas residuales

Generación y tratamiento de las aguas residuales en la actualidad

La gestión sostenible del agua es clave para el desarrollo, especialmente de las aguas residuales (AR) que, más que un desecho, son una fuente de oportunidades (WWAP, 2017). Para su reutilización hay dos caminos: el uso directo del AR en la agricultura y algunas otras actividades o su tratamiento para cumplir con las exigencias de las normas pertinentes. La primera vía, muy utilizada en el país, es una amenaza a la salud humana y de los ecosistemas, siendo visibles sus efectos adversos. En el caso del tratamiento, hay incumplimientos de las normas para las descargas en todos los niveles y, aún en el caso de su cumplimiento, es insuficiente la calidad del agua tratada para proteger los ecosistemas, siendo también insuficiente el volumen de AR que se trata. Debido a la insuficiencia de agua de calidad, la reutilización de las AR tratadas puede ser una fuente adicional de agua en la gestión de los recursos hídricos (BID, 2013). Las tecnologías centralizadas de tratamiento no siempre resultan viables para tratar volúmenes pequeños de AR propios de los enclaves socio-económicos de pequeña envergadura (BID, 2013).

En México, las descargas de aguas residuales (AR), se clasifican en municipales (abastecimiento público urbano y rural) y no municipales (otros usos como industria autoabastecida). Según cifras oficiales, se trata el 52.7% de las aguas municipales que se generan, y el 32% de las aguas no municipales (AguaOrg, 2018). La cobertura del alcantarillado es de un 97.39% en zonas urbanas y de 77.52% en las rurales (SINA, 2018). En 2017 según los datos de CONAGUA, se trató el 65% de los 215.6 m³/s colectados en los sistemas de alcantarillado (CONAGUA, 2018). La mayor parte del AR municipal es tratada centralizadamente en plantas de lodos activados (Figura 4), principalmente en tratamiento secundario. La distribución geográfica de las plantas de tratamiento por caudal se muestra en la figura 5. Lo anterior implica que se vierte mucha AR a los cuerpos receptores ocasionando severos problemas de contaminación y riesgos a la salud humana y de los ecosistemas, limitando los servicios ambientales que pueden ofrecer estos últimos.

Figura 4. Principales procesos de tratamiento por caudal tratado, 2017 (CONAGUA, 2018).



Las soluciones basadas en la naturaleza

En los últimos años el hombre ha vuelto más su mirada a la naturaleza, observando los procesos de degradación de los contaminantes que ocurren en ella. No en balde en el año 2018 el Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos hídricos estuvo dedicado a este tema. Esto se refleja por ejemplo en el número de publicaciones que las citan (figura 6).

Figura 5. Distribución de las plantas de tratamiento en el país (CONAGUA, 2018)

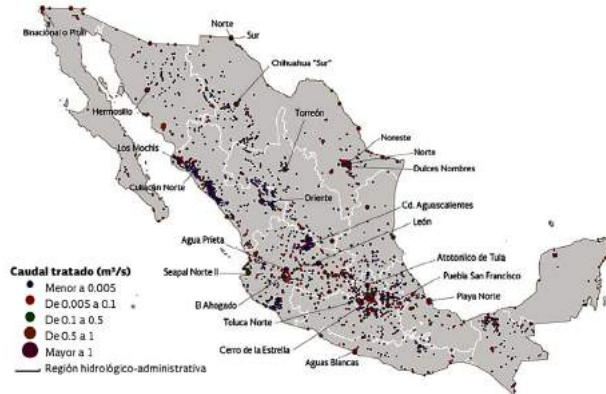
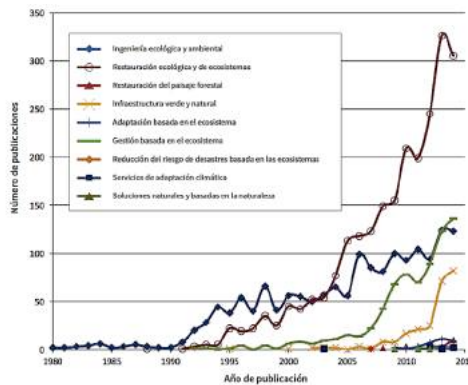


Figura 6. Número de publicaciones que citan a las SbN (WWAP, 2018)



Entonces como podemos definir estas soluciones, Textualmente “Las soluciones basadas en la naturaleza (SbN) están inspiradas y respaldadas por la naturaleza y utilizan o imitan los procesos naturales para contribuir a la gestión mejorada del agua. Una solución basada en la naturaleza puede implicar la conservación o rehabilitación de los ecosistemas naturales y/o la mejora o creación de procesos naturales en ecosistemas modificados o artificiales. Se pueden aplicar a microescala (por ejemplo, un inodoro seco) o a macroescala (por ejemplo, el paisaje)” (WWDR 2018).

Las soluciones basadas en la naturaleza se basan en los procesos que ocurren en todos los componentes de cualquier sistema, compuesto por el suelo, la vegetación, el agua, las comunidades de microorganismos que en ellos habitan y viven

en sinergias beneficiosas para los seres humanos. Los sistemas naturales de tratamiento, mimetizan entonces los procesos naturales.

Los sistemas naturales de tratamiento son la opción adecuada para la descentralización, la toma de responsabilidad por el que la utiliza, aumentar la disponibilidad para la reutilización y disminuir la presión sobre las fuentes naturales, el empoderamiento de las mujeres y la mejora de la gobernanza a nivel local.

Los humedales construidos como un sistema natural de tratamiento

Entre estos sistemas se destacan los humedales construidos o artificiales (HC). Sin embargo, hay en funcionamiento pocos HC en todo el país, que tratan el 1% del AR (1.2 m³/s). Si se tiene entre los objetivos a alcanzar en materia medioambiental el acceso equitativo al saneamiento; mejorar la calidad del agua mediante la reducción de la contaminación y el vertimiento; la reducción del volumen de AR sin tratar y alcanzar la gestión integrada de los recursos hídricos con la participación de las comunidades en esta mejora, esto no puede seguir así.

En la actualidad los humedales artificiales o construidos (HC) son aceptados como una tecnología de tratamiento bien establecida y amigable con el ambiente. En ellos los contaminantes se transforman, por medio de la acción de consorcios microbianos que forman las biopelículas (BP), en la zona radicular de la vegetación y sobre el medio granular (MG), de soporte inerte que se tiene en ellos, teniendo lugar una serie de procesos físicos, químicos y biológicos, similares a los que ocurren en los sistemas naturales y son una opción viable para el tratamiento de AR de la más diversa procedencia (Vymazal, 2010, 2013). Se logran tasas de remoción de los microcontaminantes orgánicos, prioritarios y emergentes (MCO), que no se alcanzan en las plantas de tratamiento convencionales (Navarro, 2011).

Hay mucha investigación sobre el funcionamiento de estos sistemas, en zonas de clima templado de diversos países industrializados. Menos investigación y sistematización se ha realizado en los países en desarrollo, con objetivos diferentes en el tratamiento (reúso del efluente en irrigación y un menor énfasis en la remoción de nutrientes), con preferencia en zonas húmedas de climas tropicales y subtropicales (Zhang et al., 2015). Con temperaturas más elevadas todo el año, en México deben alcanzarse altos porcentajes de remoción de la contaminación, como ha sido observado (Navarro et al., 2015; Herrera et al., 2016).

La construcción de HC requiere de criterios de dimensionamiento y diseño adaptados a las condiciones ambientales de cada zona geográfica, por lo que el futuro de la tecnología está íntimamente vinculado a la innovación local (Durán et al., 2018). Además, la falta conocimiento de los procesos físicos, químicos, biológicos e hidrológicos que intervienen en la remoción de contaminantes en los

HC ha conllevado al uso del enfoque de caja negra para su diseño y explotación. Terminar con el enfoque de caja negra significa comprender cómo funcionan los humedales al nivel más profundo, o sea conocer los mecanismos de degradación y translocación de los contaminantes por los microorganismos y las plantas (Dónde y Xiao, 2017). Una de las principales desventajas de los HC es su requerimiento de terreno debido a los altos tiempos de retención hidráulica. Es un aspecto actual del conocimiento científico, el estudio de los procesos que ocurren en los HC para hacerlos más rápidos y eficientes y reducir el área por habitante equivalente (H-E) (Nakamura, 2017). Se ha logrado disminuir el área por HE a 0.79 m² en HC verticales (Yadav et al., 2018). Asimismo, es necesario profundizar en los mecanismos de remoción y ampliar la cantidad de compuestos individuales estudiados (Gorito et al. 2017; Lv et al. 2017; Vymazal et al. 2017). Además, hay muy poca difusión de estas tecnologías entre los sectores sociales para su implementación.

En general hay varias limitantes asociadas al uso de los HC en una mayor escala:

1. Necesidad de mejorar el desempeño y la eficiencia de los HC para reducir el área requerida, manteniendo las altas tasas de remoción de la contaminación y buen funcionamiento a largo plazo (Carballeira et al., 2017);
2. Necesidad de evaluar en línea el desempeño del sistema;
3. Mejorar la calidad microbiológica del agua efluente, lo que garantiza mayor seguridad en su reutilización;
4. Poca difusión y empleo de la tecnología.

Conclusiones

La situación del agua en México requiere de la acción de todos. Esto motivó la creación de la Red Temática Gestión de la Calidad y Disponibilidad del Agua, apoyada por fondos del CONACyT. Esta Red, que al momento de escribir este capítulo, cuenta con 186 investigadores, presenta el libro que Usted se encuentra leyendo, como parte de un esfuerzo para contribuir a una mejor gestión del agua.

Referencias

- AguaOrg, (2018). Acceso 3 Dic, 2018 <https://agua.org.mx/agua-contaminacion-en-mexico/#aguas-residuales-y-contaminacion>.
- Ávila-García, P.; Pablos-Hach, J.L.; Pelayo-Moller, C.M. (2018); Estudio sobre protección de ríos, lagos y acuíferos desde la perspectiva de los derechos humanos. UNAM y Comisión Nacional de los derechos humanos.

- BID, 2013, Tratamiento de aguas residuales en México, NT IDB-TN-521, 2013.
- Carabias, J. (2017); Agua para principiantes, en: Revista Nexos.
- Carballeira, T., Ruiz, I. and Soto, M., (2017). Aerobic and anaerobic biodegradability of accumulated solids in horizontal subsurface flow constructed wetlands, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119, 396-404, DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.10.048.
- Conagua, (2018). Comisión Nacional del Agua. Subdirección General de Planeación Estadísticas del Agua en México, edición 2018. Coyoacán, México, Ciudad de México.
- Donde, O. O., & Xiao, B. (2017). Understanding wastewater treatment mechanisms: a review on detection, removal, and purification efficiencies of faecal bacteria indicators across constructed wetlands. *Environmental Reviews*, 25(4), 444–451. doi:10.1139/er-2017-0017.
- Durán M.C., Navarro A.E. and Bayona J.M. Eds., (2018). *Artificial & Constructed Wetlands: A Suitable Technology for Sustainable Water Management*. Introduction. CRC, Boca de Ratón, Fla. USA, 2018. ISBN: 978-1138739185.
- Gleick, P.H. (2002). *The World's Water 2002-2003: The Biennial Report on Freshwater Resources*. Island Press, Washington, D.C.
- Gorito, A.M., Ribeiro A.R., Almeida C.M.R. and Silva A.M.T., (2017). A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation. *Environ Pollut.*, 227, 428-443.
- Herrera-Cárdenas, J., Navarro, A. E., & Torres, E. (2016). Effects of porous media, macrophyte type and hydraulic retention time on the removal of organic load and micropollutants in constructed wetlands. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 51(5), 380–388. doi:10.1080/10934529.2015.1120512.
- López-Morales C.A., Rodríguez-Tapia L. (2019). On the economic analysis of wastewater treatment and reuse for designing strategies for water sustainability: Lessons from the Mexico Valley Basin. *Resources, Conservation & Recycling* 140:1–12.
- Lv, T., Carvalho, P.N., Zhang, L., Zhang, Y., Button, M., Arias, Weber, K.P. and Brix, H., (2017). Functionality of microbial communities in constructed wetlands used for pesticide remediation: Influence of system design and sampling strategy. *Wat Res.*, 110, 241-251.
- Nakamura, K. Hatakeyama, R., Tanaka, N., Takisawa, K., Tada, C. Nakano, K., (2017), A novel design for a compact constructed wetland introducing multi-filtration layers coupled with subsurface superficial space. *Ecol Eng.*, 100, 99-106, DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.11.052.

- Navarro, A.E., Hernández, M.E., Bayona, J.M., Morales, L. and Ruiz, P. 2011. Removal of selected organic pollutants and coliforms in pilot constructed wetlands in southeastern Mexico. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 91:680-692. DOI: 10.1080/03067319.2010.547578.
- Navarro, A., Morales L., Sánchez J.M., Montoya R.J.I., (2015). *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias.* 6(12), Número Especial, pp. 86-90.
- Rojas, M. C. M. (2011). Estudios de la contaminación de los recursos hídricos en la cuenca del Río San Pedro, previos a la construcción de una hidroeléctrica (P.H. Las Cruces) en Nayarit, México. Tesis Licenciada en Biología. Universidad de Guadalajara, Jalisco, México
- Santander-Monsalvoa J., Espejel I., Ortiz-Lozano L.(2018). Distribution, uses, and anthropic pressures on reef ecosystems of Mexico. *Ocean and Coastal Management* 165: 39–51.
- Sosa-Rodríguez, F.S. (2012); El futuro de la disponibilidad del agua en México y las medidas de adaptación utilizadas en el contexto internacional. *SOCIO-TAM Vol. XXII*, 2:165-187.
- SINA, (2018). Sistema Nacional de Información del Agua. Acceso: 3 Dic, 2018, <http://sina.conagua.gob.mx/sina/tema.php?tema=coberturaUniversal&ver=reporte&o=1&n=nacional>.
- Vymazal, J. (2010). Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. *Water*, 2(3), 530–549. doi:10.3390/w2030530.
- Vymazal, J. (2013). The use of hybrid constructed wetlands for wastewater treatment with special attention to nitrogen removal: A review of a recent development. *Water Research*, 47(14), 4795–4811. doi:10.1016/j.watres.2013.05.029.
- Vymazal, J., Dvořáková Březinová T., Koželuh, M. and Kule, M., (2017). Occurrence and removal of pharmaceuticals in four full-scale constructed wetlands in the Czech Republic – the first year of monitoring, *Ecol Eng.*, 98, 354-364, DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.08.010.
- WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas). 2017. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado. París, UNESCO.
- WWAP (Programa Mundial de las Naciones Unidas de Evaluación de los Recursos Hídricos) / ONU-Agua. 2018. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2018: Soluciones basadas en la naturaleza para la gestión del agua. París, UNESCO.
- Xiaowen D., Wang S., Jiang G., Huang G. (2017). A simulation program on change trend of pollutant concentration under water pollution accidents and its application in Heshangshan drinking water source area. *Journal of Cleaner*

its application in Heshangshan drinking water source area. *Journal of Cleaner Production* 167: 326-336.

Yadav, A., Chazarenc, F., & Mutnuri, S. (2018). Development of the “French system” vertical flow constructed wetland to treat raw domestic wastewater in India. *Ecological Engineering*, 113, 88–93. doi:10.1016/j.ecoleng.2018.01.001.

Zhang, Y., Carvalho, P. N., Lv, T., Arias, C., Brix, H., & Chen, Z. (2015). Microbial density and diversity in constructed wetland systems and the relation to pollutant removal efficiency. *Water Science and Technology*, 73(3), 679–686. doi:10.2166/wst.2015.542.

Sección 1. Contaminación y contaminantes

Capítulo 1.1 Presencia e impacto de los contaminantes emergentes en aguas superficiales

Jorge Antonio Herrera Cárdenas¹
Amado Enrique Navarro Frómata¹
Saudith Burgos Núñez²
José Luis Marrugo Negrete²
Josep María Bayona Termens³

¹Universidad Tecnológica de Izúcar de Matamoros, Prolongación Reforma 168 Barrio de Santiago Mihuacon 74420 Izúcar de Matamoros Puebla México, Tel: 2434363896, autor para correspondencia navarro4899@gmail.com;

²Universidad de Córdoba, Colombia

³Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, Barcelona, España.

Los contaminantes emergentes

Los ecosistemas acuáticos son el sumidero final de la mayoría de los contaminantes ambientales que se originan o provienen de fuentes naturales y antrópicas como las industrias, granjas de ganado, campos agrícolas, hospitales, los hogares y las descargas de aguas residuales municipales, con una contribución creciente de las actividades agrícolas y pecuarias (Msigala y col., 2017; Evans y col., 2019). La creciente contaminación de estos ecosistemas puede asociarse a los contaminantes prioritarios con efectos conocidos y generalmente legislados tales como los hidrocarburos aromáticos, plaguicidas organoclorados, bifenilos policlorados, entre otros.

Junto a los contaminantes prioritarios debe considerarse una familia amplia de contaminantes conocidos como emergentes (CEs), tal como son los productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, hormonas, drogas de abuso, químicos industriales, pesticidas de nueva generación y los microplásticos. Se denominan emergentes porque a pesar de que se conocía su presencia en el medio, sus efectos a la salud humana y la vida silvestre eran desconocidos y

no existen pautas establecidas para el monitoreo ambiental (Wilkinson y col., 2017). Aunque no están regulados, existen algunos intentos en la UE y América del Norte para crear una lista de prioridades y reducir su liberación al medio ambiente, lo que se relaciona también con las posibilidades analíticas para su detección (Taheran y col., 2018; Sousa y col., 2019).

Los CE han captado el interés de la comunidad científica en los últimos años, debido al daño potencial que pueden ocasionar al medio acuático y su eliminación incompleta en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de última generación (Mousel y col., 2017). En ellas si bien se reducen las concentraciones de algunos CE no se llega a su mineralización total. Aunado a ello, la remoción de estos microcontaminantes en aguas residuales puede no correlacionarse con la reducción de su toxicidad, debido a la formación de productos de su transformación con efectos más tóxicos que ellos (Maya y col., 2018). La preocupación sobre su presencia en las fuentes de agua también ha aumentado debido a que se han descubierto efectos nocivos a concentraciones muy bajas (Pennington y col., 2018). Debido a la utilización masiva de CE, la descarga de los mismos a los cuerpos de agua genera un problema ambiental clave que enfrenta la humanidad hoy en día (Fekete y col., 2018). Las aguas residuales sujetas a un nivel de tratamiento inadecuado son la principal fuente de contaminación química en los ríos (Huerta y col., 2016). Asimismo, las actividades agropecuarias pueden generar un impacto importante vinculado a la escorrentía asociada con los desechos de la cría de animales, la cual se ha reportado como una fuente potencial de estrógenos en este mismo compartimento (Yuan y col., 2014; Huang y col., 2016). Proviendo muchos de ellos de fuentes antrópicas, algunos como los antibióticos y los desinfectantes se detectan con mayor frecuencia en áreas urbanizadas (Bai y col., 2018; Riva y col., 2018). Por ejemplo, los efluentes de la industria farmacéutica, hospitales y otros centros de salud contribuyen a la contaminación acuática por antibióticos (Bielen y col., 2017). Su eliminación por métodos de tratamiento convencionales, aún presenta limitaciones (Tran y col., 2018; Kapelewska y col., 2018; Teodosiu y col., 2018; Kolecka y col., 2019; Lorenzo y col., 2019), además, el desbordamiento de las aguas residuales no tratadas puede liberar concentraciones incluso mayores de algunos productos farmacéuticos, que luego contaminan directamente el medio ambiente (Phillips y col., 2012). Por lo anterior, los CE se encuentran ampliamente distribuidos en el medio ambiente y la cadena alimentaria (Carmona y Pico, 2018) como consecuencia del incremento en el número y cantidad de productos químicos de origen sintético (Lecomte y col., 2017).

Estos CE se liberan continuamente en el medio ambiente y, a pesar de que la mayoría son poco persistentes, su descarga continua hace que las concentraciones de los mismos se mantengan estacionarias, por ello se les denomina pseudo persistentes. Se han detectado en aguas superficiales, aguas residuales, aguas subterráneas y agua potable, a concentraciones muy bajas (de ng / L a µg / L) (Petrie y col., 2015; Richardson y Kimura, 2017), así como en lixiviados (Kapelewska y col., 2018). Su impacto es de particular relevancia para la eliminación y reutilización de aguas residuales en entornos agrícolas debido a la captación y acumulación de CE en cultivos alimentarios y la consiguiente difusión en la cadena alimentaria (Krzeminski y col., 2019), y de su potencial riesgo para los organismos acuáticos (Aquilino y col., 2018).

Impacto de los CE en los ecosistemas acuáticos

La detección de compuestos químicos en cualquier matriz ambiental no significa necesariamente que sea una preocupación o que pueda causar daño. Sin embargo, las principales preocupaciones surgen de la detección de sustancias químicas para las cuales existe evidencia de que pueden afectar adversamente la vida acuática (WHO, 2015). Tal es el caso de los antibióticos, desinfectantes, estrógenos, almizcles sintéticos, protectores solares, alquilfenoles y algunos estimulantes como la cafeína.

Si bien las concentraciones de sustancias de uso terapéutico se han identificado en muy bajas concentraciones en ambientes acuáticos, aun a estas concentraciones se han reportado efectos subletales en la biota (Quadra y col., 2017). Son un problema de salud emergente en todo el mundo debido a que se han reportado alteraciones como el efecto disruptor del naproxeno en peces (Kwak y col., 2018) o cambios en el comportamiento de organismos acuáticos bajo una exposición dinámica a esta sustancia (Neal y Moore, 2017). Respecto a otros residuos de la industria farmacéutica se reportan alteraciones en la actividad enzimática en *Lemna minor* (Bouriouy y col., 2018); así como el deterioro de la salud de microorganismos no diana en las biopelículas de los arroyos por parte de algunos medicamentos antiinflamatorios, como el diclofenaco y el naproxeno (Corcoll y col., 2014). Los antibióticos ingresan continuamente a las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de todas las fuentes (Ferro y col., 2016). La liberación de estas sustancias en el medio ambiente puede provocar efectos nocivos en organismos no objetivo, así como la presión en la adquisición de resistencia a los antimicrobianos (Ribeiro y col., 2018). Se han identificado en efluentes de la industria farmacéutica especies de bacterias cultivables resistentes a diversos antibióticos como: azitromicina, sulfametazina y oxitetraciclina (Bielen y col., 2017), lo cual favorece la proliferación de bacterias resistentes a los antibióticos (Jiménez

-Tototzintle y col., 2018). También se ha reportado que algunos antibióticos como la azitromicina, la doxiciclina, el florfenicol y la oxitetraciclina tienen efecto sobre la síntesis de proteínas en bacterias, por otra parte, la cefotaxima y la amoxicilina muestran efectos tóxicos relativamente bajos para las algas (Fu y col. 2017). Por otra parte, Xiong y colaboradores (2017) reportaron que la ciprofloxacina inhibe el crecimiento e incrementa la producción de pigmentos en *Chlamydomonas mexicana*. Ribeiro y colaboradores (2018) estudiaron el efecto de un producto de fotodegradación de la cefapirina que resultó tóxico para cladóceros pero no para algas.

Otros estudios han demostrado que los efluentes contaminados con antibióticos representan un problema de salud pública debido a su toxicidad para algas y cladóceros, además de inducir anomalías en algunas especies de peces (Bielen y col., 2017). Por otra parte, Kelly (2018) reportó que la tetraciclina inhibe el crecimiento de *Lemna minor* (productor primario) al combinarse con atrazina, lo cual puede alterar la comunidad acuática y la interacción entre las especies.

Biocidas como el triclosan alteran la fisiología del crecimiento y la acumulación de lípidos, lo cual fue demostrado en estudios de reproducción con *Caenorhabditis elegans* (García-Espiñeira y col., 2018). Además, este compuesto tiene un elevado potencial de bioacumulación, lo que puede conducir a la transferencia de triclosan en la cadena alimentaria (Havranek y col., 2017).

Los protectores solares también han sido estudiados para evaluar su toxicidad en ambientes acuáticos. Campos y colaboradores (2017) estudiaron larvas de *Serricostoma vittatum* expuestas a dos protectores solares (benzofenona y metilbenzideno) y observaron una disminución en la tasa de alimentación y un incremento en los niveles totales de glutatión. Otros estudios reportan afectaciones sobre el crecimiento celular y producción de pigmentos en *Chlamydomonas reinhardtii*, potencializándose el efecto en función de la concentración (Mao y col., 2018).

Los compuestos fenólicos representan una preocupación con relación a posibles afectaciones a la salud humana y ecosistemas (Wang y col., 2018). Los alquifenoles etoxilados están clasificados como sustancias peligrosas. Sin embargo, siguen siendo liberados al medio ambiente a partir de diversas fuentes, las cuales no son monitoreadas (Acir y Guenther, 2018); por lo que se han detectado en ambientes acuáticos en concentraciones relativamente altas en comparación con otros microcontaminantes debido en parte a los volúmenes excepcionalmente grandes producidos cada año (Lara-Martín y col., 2012), como consecuencia del incremento en su consumo. En este contexto, la región asiática ha presentado un crecimiento superior al de las otras regiones, a tal punto de convertirse en la mayor consumidora del mundo, dejando a Norteamérica y Europa occidental, en segundo y tercer lugar respectivamente. Sudamérica y otras regiones también han mostrado un crecimiento importante (Álvarez, 2004).

Sus metabolitos tienen efectos adversos en los seres humanos, la vida silvestre y el medio ambiente (Asifa y Chitra, 2018). Tienen varias implicaciones para la salud humana, ya que el conteo de espermatozoides humanos ha disminuido significativamente, principalmente en el área industrial; también se ha encontrado que los casos de cáncer testicular aumentan varias veces en la misma región (Warhust, 1995), siendo las industrias del papel, curtidurías, destilera, textil y farmacéutica las principales actividades generadoras de estos compuestos (Haq y col., 2019). Se ha reportado disminución en el recuento de espermatozoides, aumento de la incidencia de malformaciones congénitas en el caso del tracto reproductivo masculino en hombres jóvenes y casos de cáncer testicular debido a la exposición a 4-nonilfenol (Aravidakshan y Cyr, 2005). Además del impacto en humanos, también se ha encontrado que el nonilfenol afecta a animales de agua dulce y marinos, principalmente sobre sistemas reproductivos y endocrinos (Ali y col., 2017; Sharma y Chadha, 2018). También se han observado cambios histológicos como atrofia, infiltración y degeneración de células neuronales en los tejidos cerebrales en peces (Jayasree y col., 2018). Asimismo, se reportan una inhibición significativa del crecimiento y una reducción del contenido de clorofila en organismos primarios expuestos a cuatro compuestos fenólicos: 2-tert-butil fenol (2-TBP), 2,4 ditert-butil fenol (2,4-DTBP) y 2,6-di tert-butil fenol (2,6-DTBP) (Wang y col., 2018).

Los almizcles sintéticos se han elaborado como un sustituto de los almizcles naturales obtenidos del almizclero y el buey almizclero. En función de su estructura química, se clasifican como almizcles nitro, policíclicos, macrocíclicos y alicíclicos (Kraft, 2004). Estas sustancias pueden ingresar al cuerpo humano a través de la penetración de la piel, la inhalación y la ingestión de alimentos (Rainieri y col., 2017). Se ha reportado que las concentraciones ambientales de galaxolide y tonalide causan daño oxidativo, además de inducir la fragmentación del ADN sin causar daño genético (Parolini y col., 2015). Otro estudio reportó que el efecto combinado del galaxolide y el plomo, disminuye en función de la concentración de sólidos suspendidos (Chen y col., 2015). Se ha demostrado que el galaxolide y el tonalide provocan efectos tanto estrogénicos como antiestrogénicos en varios modelos biológicos y en organismos acuáticos (Rainieri y col., 2017). Una posible actividad estrogénica de estas sustancias fue descrita por Bitsch y col. (2002), quienes observaron un aumento en la tasa de proliferación de células de cáncer de mama MCF-7 humano, relacionadas con la presencia de dos nitroalmizcles.

Finalmente, la cafeína es un contaminante emergente que se considera un indicador de contaminación humana que ha sido ampliamente detectado en varios sistemas acuáticos, especialmente en aguas continentales (Dafouz y col., 2018). Se han reportado alteraciones en la reproducción de *Ceriodaphnia dubia* e inhibición

del crecimiento de *Pimephales promelas* a una concentración de 44 y 71 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Tales resultados demuestran que la cafeína no debería representar un riesgo para vertebrados e invertebrados acuáticos (Moore y col., 2008). No obstante, estudios más recientes han demostrado que la cafeína puede interferir con el mecanismo de biotransformación en *Prochilodus lineatus*, pero no genera suficientes cambios para desencadenar un estado de estrés oxidativo (Santos-Silva y col., 2018).

CEs en aguas superficiales de México y Colombia. Detalles experimentales

Para ilustrar la presencia de los contaminantes emergentes en los ríos de Latinoamérica se estudian dos casos: el Altiplano Central de México y la Región Caribe Norte de Colombia.

En el Altiplano Central de México se estudiaron muestras de los ríos Zahuapan, Atoyac y Nexapa. En la región Caribe colombiana se estudiaron muestras tomadas de los ríos Magdalena (S1, S2, S3, S4), Cauca (S9), Sinú (S12) y San Jorge (S7, S8, S11) además de algunos sitios de la subregión de la Mojana (S5, S6, S10). Las coordenadas de los puntos de colecta de muestras se recogen en las Tablas 1a y 1b.

En el Altiplano Central se realizaron 6 campañas de muestreo durante los años 2012-2013, colectando muestras compuestas de 24 horas. Las mismas fueron extraídas por extracción en fase sólida (SPE) y analizadas por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Los detalles experimentales están descritos en Biache y col., 2015. Para las muestras de la región Caribe colombiana, la extracción en fase sólida (SPE) de los CEs se realizó con cartuchos C18 de Agilent, referencia BOND ELUT-ENV acondicionados con acetato de etilo, metanol y agua. Se pasaron 600 mL de muestras a través del cartucho y los compuestos retenidos fueron eluidos con 10 mL de acetato de etilo para su posterior análisis por CG-EM (Matamoros y col., 2010).

Tabla 1a. Coordenadas de los puntos de muestreo en el Altiplano Central en 2012-2013

Punto	Código	Latitud Norte	Longitud Oeste	Altura, m
Los Molinos (1)	LM	18° 57.021'	98° 23.393'	1927
Santo Domingo Atoyatempan (2)	SD	18° 54.235'	98° 22.616'	1821
Las Fajanas (3)	LF	18° 48.662'	98° 25.984'	1636
Alchichica (4)	AL	18° 37.617'	98° 28.091'	1353
Puctla 1 (5)	PU1	18° 34.055'	98° 28.359'	1240
Puctla 2 (6)	PU2	18° 33.624'	98° 28.777'	1250
Zahuapan (Tlaxco)	TL	19° 37.284'	98° 5.694'	2654
Zahuapan (Ciudad de Tlaxcala)	ZAH	19° 19.248'	98° 15.204'	2229
Atoyac (Ciudad de Puebla)	AT	19° 01.051'	98° 14.275'	2104

Nota: Se indica entre paréntesis el orden de los puntos para el río Nexapa.

Tabla 1b. Coordenadas de los puntos de muestreo en Colombia, 2016-2017

Punto de muestreo	Código	Latitud Norte	Longitud Oeste
Río Magdalena después de Mompo	S1	09°27'42.8"	74°44'17.4"
Río Magdalena – Puente sobre río Magdalena	S2	09°47'22.0"	74°48'43.8"
Río Magdalena - Antes de Calamar	S3	10°14'21.8"	74°54'23.1"
Río Magdalena después del Caño Soledad	S4	10°55'45.2"	74°44'56.7"
Río Cauca - Guaranda	S9	08°28'18.9"	74°32'6.00"
Subregión de la Mojana (SRM) - Ciénaga Machado	S5	08°54'06.9"	75°01'12.3"
SRM - Ciénaga Machado 2	S6	08°54'46.0"	75°0'41.2"
Río San Jorge - puente San Marcos	S7	08°38'55.4"	75°05'50.2"
SRM - Ciénaga San Marcos	S8	08°38'32.9"	75°07'11.5"
SRM - Boca Caño de Lata -Caño Viloría	S10	08°39'10.6"	75°00'24.5"
Río San Jorge - La Lorenzana	S11	08°26'19.6"	75°05'10.7"
Río San Jorge - Puente sobre el río San Jorge	S12	08°38'55.4"	75°05'50.2"

Debe destacarse que las regiones estudiadas tienen características diferentes, lo cual les da amplitud a los resultados del estudio. Por una parte, en el Altiplano se estudiaron ríos de poco caudal, pero con una gran densidad de población y desarrollo industrial en sus cuencas hidrográficas, mientras que en Colombia se estudiaron ríos de gran caudal, algunos con poca densidad poblacional en sus cuencas.

Compuestos identificados

En el Altiplano Central se identificaron cerca de 400 compuestos orgánicos, algunos de ellos pertenecientes a determinadas familias como los alquilfenoles y los alquilfenoles mono- y dietoxilados. Los compuestos cuantificados en el Altiplano Central se muestran en la tabla 2. En la región Caribe colombiana (tabla 4) se identificaron el 2-fenoxietanol (un germicida) y el Dowanol EP (DW) que se emplea en la industria textil (también encontrado en el Altiplano Central, no mencionado en la tabla 2), así como el 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzaldehído (BHT-Al) y la 3,5-di-tert-Butil-4-hidroxiacetofenona (BHT-Ke), que se encuentran en los plásticos y sus residuos, el primero también como un producto de la transformación del BHT (Gauquie y col., 2015; Ryssel y col., 2015; Liu y col., 2017). También se detectó el 2,6-di-tert-butil-4-nitrofenol (Bayer 28589, BAY) y, en el río Sinú, después de la ciudad de Montería, Gemfibrozilo (GEMF) e ibuprofeno (IBUP), este último también detectado en el Altiplano Central.

Como se puede observar en la tabla 2, una cantidad considerable de los compuestos identificados tiene aplicación como fragancias, saborizantes o aditivos para los alimentos o productos del cuidado personal. Esto se relaciona con el hecho de que siendo muchos de ellos productos que se encuentran en la naturaleza, la obtención a partir de las fuentes naturales no alcanza a satisfacer la demanda, por lo que se recurre a la síntesis química de los mismos. No sorprende entonces, el encontrarlos frecuentemente en los ríos. Es de considerar que muchos de los productos comerciales que se usan en el entorno doméstico contienen una gran cantidad de microcontaminantes que incluso no se declaran por los fabricantes (Sarantis y col., 2010).

Se aprecia el elevado grado de contaminación del río Zahuapan (a la altura de Tlaxcala, antes de desembocar en el Atoyac), que presenta la mayoría de las concentraciones medias más elevadas (tabla 3, datos del Nexapa tomados de Navarro y Navarrete, 2019). En el Atoyac se destacan los valores medios del SCR, PAR, BFA, COP y TBF. En el Nexapa se observaron los valores medios más elevados para el TMDD y el NAP. El Zahuapan en Tlaxco presenta las menores concentraciones de los CE_s, debido a una menor presión antrópica sobre el río en ese punto, aunque no está exento de su presencia.

En el río Nexapa la mayor parte de los CE_s presentan las mayores concentraciones en época de seca, relacionado con la concentración de estos en el agua por la disminución de caudal y la dilución en época de lluvia, como ocurre en otras cuencas (Montagner y Jardín, 2011; Gómez y col., 2012; Álvarez y col., 2014; Luo y col., 2014). Lo contrario ocurre únicamente con el PAR, con un comportamiento similar para el herbicida 2,4-D (información no mostrada). Esto puede estar vinculado con la aplicación de herbicidas con preferencia en la época veraniega de lluvia en la subcuenca, como se observa en otros ríos (Qi y col., 2014), utilizándose el PAR como un filtro UV para alargar la vida útil de pesticidas en el entorno, por lo que su concentración estaría vinculada también a la utilización de estos productos (Hexsel y col., 2008; Liu y col., 2014).

Tabla 2. Algunos de los compuestos estudiados en México

Nombre trivial o comercial	Abreviatura	Usos u origen
Alfa terpineol	TERP	AdAl, SinQ, Fra, Cos
Vanillina	VAN	AdAl, Fra
Surfynol 104	TMDD	PrLim, OtroInd
Ethanox 701	26DTBP	SinQ, PlasRes
Butil hidroxitolueno	BHT	AdAl, SinQ
Tributilfosfato	TBF	SinQ, PlasRes
Metildihidrojasmonato	MDHJ	AdAl, Fra
Cafeína	CAF	AdAl, Far
Galaxolide	GAL	AdAl, PrLim, Fra, Cos, BacDes
Tonalide	TON	AdAl, PrLim, Fra, Cos, BacDes
Sunscreen UV15	SCR	Cos
Naproxeno	NAP	Far
Triclosan	TCS	PrLim, Cos, BacDes, Far
Diclofenaco	DCFN	Far
BisfenolA	BFA	PlasRes
Parsol MCX	PAR	PrLim, Pes, Cos, Far
Coprostanol	COP	Excret
Alquilfenoles	AF	PrLim
Alquilfenoles monoetoxilados	AFMEO	PrLim
Alquilfenoles dioetoxilados	AFDEO	PrLim

Ad Al – Aditivo para alimentos; Pr Lim – Producto de limpieza; Sol – Solvente; Sin Q – Síntesis Química; Fra – Fragancia; Pes – Pesticida; Cos – Cosméticos; Bac Des – Bactericida y/o desinfectante; Far – Fármaco o uso medicinal; PlasRes – Plásticos y resinas; Otro Ind – Otros usos industriales; Excret – excretas de muchos mamíferos superiores y aves.

Tabla 3 Estadística descriptiva de las concentraciones de los CE's estudiados en el Altiplano Central ($\mu\text{g L}^{-1}$)

CE	Media \pm Dest Mediana(Min;Max)	Media(Min;Max), Anual			
	Nexapa	Atoyac	Zahuapan	Tlaxco	
MDHJ	3.86 \pm 3.39 3.10(0.13;17.80)	9.10(3.91;16.42)	11.04 (5.17;23.44)	0.38(0.09;0.67)	
CAF	2.49 \pm 2.53 1.77(0.11;9.76)	2.23(0.31;5.66)	5.81 (2.76;7.90)	1.31(0.06;2.57)	
GAL	0.98 \pm 0.93 0.67(0.20;4.06)	1.93(1.25;2.93)	2.56 (1.45;4.67)	0.10(0.09;0.11)	
TON	0.12 \pm 0.11 0.08(0.03;0.54)	0.54(0.15;1.15)	0.26(0.10;0.45)	0.02(0.02;0.03)	
BHT	0.17 \pm 0.11 0.13(0.08;0.52)	0.46(0.18;1.00)	0.70 (0.20;1.38)	0.08(0.07;0.09)	
26DTBP	0.74 \pm 1.15 0.37(0.12;5.42)	0.71(0.37;1.14)	1.98 (0.37;6.46)	0.41(0.28;0.55)	
TCS	1.89 \pm 2.06 0.94(0.00;6.27)	1.42(0.29;2.97)	7.45 (0.31;15.32)	0.03(0.00;0.05)	
AF	14.82 \pm 18.30 7.38(1.00;65.48)	23.46(16.23;35.68)	43.99 (10.75;113.50)	2.08(1.27;2.90)	
AFMEO	3.64 \pm 3.91 2.04(0.18;13.12)	5.33(1.93;9.15)	8.18 (1.13;18.80)	0.24(0.14;0.34)	
AFDEO	1.38 \pm 1.55 0.83(0.15;7.83)	1.86(0.80;2.62)	2.25 (0.39;4.72)	0.23(0.11;0.35)	
NAP	1.43 \pm 1.61 1.04(0.03;8.69)	0.91(0.73;1.22)	0.95(0.36;1.56)	0.04(0.01;0.06)	
SCR	0.73 \pm 0.67 0.52(0.11;3.10)	2.59 (0.89;5.96)	1.15(0.42;1.99)	0.18(0.15;0.21)	
PAR	1.23 \pm 1.19 1.03(0.07;5.39)	10.20 (1.76;23.57)	1.34(0.51;1.86)	0.17(0.08;0.25)	
COP	145.8 \pm 118.7 105.7(9.2;508.2)	288.2 (111.8;423.3)	164.5(3.0;393.5)	115.0(0.3;229.7)	
TMDD	11.72 \pm 13.92 6.94(0.00;54.04)	6.49(4.41;8.57)	3.52(0.37;6.59)	1.12(0.33;1.92)	
VAN	0.55 \pm 0.54 0.31(0.00;2.02)	0.44(0.10;0.85)	0.85 (0.00;2.20)	0.08(0.02;0.13)	
TERP	4.09 \pm 12.45 0.23(0.03;59.98)	3.60(0.08;10.36)	21.50 (0.07;44.42)	0.09(0.09;0.10)	
BFA	10.44 \pm 22.68 3.92(0.65;115.98)	12.55 (5.88;19.24)	9.59(1.48;19.09)	4.79(3.21;6.36)	
TBF	6.05 \pm 7.01 4.10(0.04;29.40)	7.22 (2.59;15.54)	0.85(0.24;1.14)	1.02(0.28;1.76)	
DCFN	0.12 \pm 0.13 0.08(0.00;0.55)	0.15(0.09;0.24)	0.28 (0.12;0.37)	0.00(0.00;0.01)	

En la tabla 4 se muestra el resultado cualitativo de la presencia de los CE's en el Caribe colombiano. La frecuencia de detección de estas sustancias en las muestras de los cuerpos de agua evaluados se muestra en la figura 1. Los compuestos detectados en el 100% de las muestras evaluadas correspondieron en su gran mayoría a aromas o almizcles sintéticos como metildihidrojasmonato (MDHJ), galaxolide (Gal) y tonalide (Ton). Los almizcles policíclicos sintéticos se agregan a la mayoría de los jabones, perfumes y cosméticos, son químicos producidos en cantidades superiores a 100 toneladas métricas anuales, por lo que su entrada a los

ecosistemas acuáticos es bastante alta (Darbre & Harvey, 2015). Adicionalmente se detectaron alquiflenoles en el 100% de los sitios de muestreo estudiados.

Los compuestos ionol,3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzaldehído,3,5-di-tert-butil-4-hidroxiacetofenona y 2,6-di-tert-butil-4-nitrofenol además del plastificante dibutilftalato (DBF) se hallaron en el 88% de las muestras analizadas. La presencia de estos contaminantes en los sitios de muestreo evaluados en este estudio, pertenecientes a las cuencas de los ríos Cauca y Magdalena, se debe a que estos cuerpos de agua atraviesan gran parte del territorio colombiano recibiendo descargas de aguas residuales domésticas e industriales a lo largo de su curso (IDEAM- Cormagdalena, 2001). Según datos del Estudio Nacional del Agua (IDEAM, 2015), el área hidrográfica con mayor demanda de agua en Colombia es el área Magdalena - Cauca con 20.247,23 millones de metros cúbicos, utilizando el 67% del volumen de agua demandada en el país. Cerca de 726 municipios pertenecen a esta cuenca del país, dentro de los cuales se destacan los centros urbanos más poblados: Cali, Medellín, Barranquilla y el distrito capital Bogotá, que suman aproximadamente el 40% de la población colombiana (IDEAM-Cormagdalena, 2001); esto demuestra que aunque el caudal de los mismos es alto, su capacidad depuradora para la eliminación natural de estos compuestos es menor con relación a la cantidad vertida.

Por otro lado en el río Sinú (S12) se evidenció la presencia de los fármacos IBU, GEM, TRAM y TCS; es importante resaltar que este río a lo largo de su cauce recibe aguas de 9 municipios, algunos de los cuales no cuentan con sistemas de tratamiento de aguas residuales (Vitoria de la Hoz 2004), recibiendo de forma directa contaminación de tipo orgánico y metálico. Es significativo que los tres fármacos se detectaron después de un asentamiento urbano grande en el curso del río, la ciudad de Montería, una evidencia más de la relación de la presencia de estos contaminantes en los ríos con la presión antrópica en sus cuencas. La ausencia de los fármacos en las muestras pertenecientes a los ríos Cauca y Magdalena, probablemente se debe a que éstos poseen un caudal mayor que los ríos Sinú y San Jorge, lo que causa un considerable efecto diluyente sobre los compuestos detectados en este estudio.

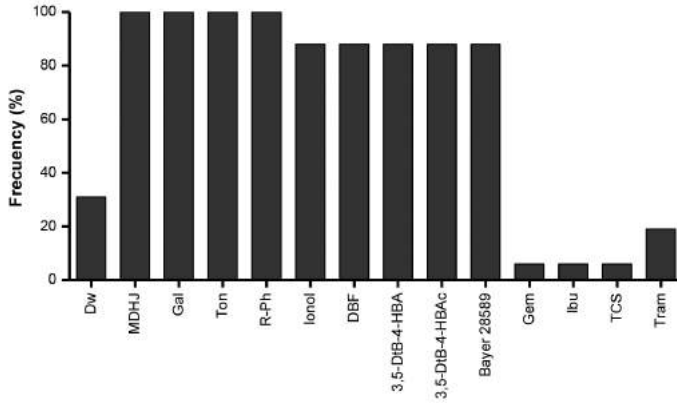
En cuanto a los sitios de la subregión de la Mojana y río San Jorge (S5, S6, S7, S8, S10 y S11) se encontró la presencia de todos los contaminantes emergentes citados en la tabla 4; estos sitios de muestreo se encuentran ubicados en la región de la Mojana, zona que se ve influenciada por la carga contaminante que arrastran los ríos Magdalena, Cauca y San Jorge a través de su curso por todo el país. Es conveniente resaltar que los ríos Magdalena y Cauca hacen parte del sistema fluvial de mayores caudales y extensión de la vertiente del Caribe (IDEAM, 2014). La región de la Mojana históricamente ha sido inundada en época de lluvias por los desbordamientos de estos ríos, constituyéndose en un reservorio de los contami-

nantes. Adicionalmente, los residuos sólidos comunes y aguas residuales domésticas en la subregión de la Mojana son arrojados a cuerpos de agua, debido a la baja cobertura de alcantarillado. Adicionalmente, en esta subregión no se construyen rellenos sanitarios, ya que el nivel freático es relativamente alto, lo cual obstruye la operación de algún sistema de relleno, sin embargo, en varios municipios existen algunos rellenos sanitarios pero no cumplen con la normatividad requerida por la legislación colombiana (Urquijo & Vargas, 2013). Debido a la importancia ecológica de la subregión de la Mojana por ser un reservorio natural de agua asociado a gran biodiversidad de fauna y flora silvestre, además de su alto potencial productivo agropecuario y pesquero (Urquijo & Vargas, 2013), es preocupante la presión antropogénica que se ejerce sobre la misma.

Tabla 4. ECs detectados en la región del Magdalena

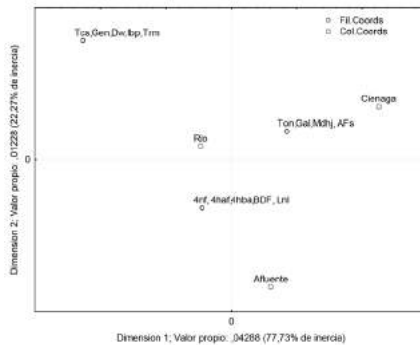
Compuesto	Abreviatura	Uso del compuesto
Dowanol EP	DW	Cosm, PrLim
Metil dihidrojasmonato	MDHJ	AdAl, Fra
Galaxolide TR	Gal	AdAl, PrLim, Fra, Cos, BacDes
Tonalide	Ton	AdAl, PrLim, Fra, Cos, BacDes
Alquilfenoles	R-Ph	PrLim
Ionol	Ionol	Antioxidante
Dibutilftalato	DBF	PlasRes
3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzaldehído	3,5-DtB-4-HBA	Antioxidante
3,5-di-tert-butil-4-hidroxiacetofenona	3,5-DtB-4-HBAc	Antioxidante
2,6-di-tert-butil-4-nitrofenol (Bayer 28589)	Bayer 28589	Aditivo de pinturas
Gemfibrozilo	Gem	Far.
Ibuprofeno	Ibu	Far.
Triclosan	TCS	PrLim, Cos, BacDes, Far
Tramadol	Tram	Far.

Figura 1. Frecuencia de detección (%) de los contaminantes emergentes evaluados en este estudio



Un análisis factorial (figura 2) muestra que varios de los CE's evaluados fueron característicos de algunas zonas particulares de los sitios evaluados en el Caribe colombiano, confirmando lo anteriormente descrito. El eje horizontal, explica el 77.73 % de los resultados, mientras que la segunda dimensión, el eje vertical, explica un 22.27%. Se observa una agrupación de los compuestos monitoreados: un grupo 1 con TON, GAL, MDHJ y AFs sobre la parte derecha del eje horizontal (estos compuestos se detectaron en todas las muestras evaluadas), otro grupo 2 con INL, BDF, 4HBA, 4HAF y 4NF (este tipo de compuestos se detectaron en la subregión de la Mojana, que incluye ciénagas y algunos efluentes, y en el río San Jorge); un tercer grupo lo conforman DW, TCS, IBP, TRM y GEN los cuales fueron compuestos que únicamente se detectaron en los ríos, estos últimos solo en río Sinú.

Figura 2. Proyecciones de las variables en los dos primeros componentes



Conclusiones

De la revisión de la literatura periódica resulta evidente que el estudio de la distribución y toxicidad de los CE es un aspecto relevante para evaluar adecuadamente el impacto que estos microcontaminantes orgánicos tienen en los ecosistemas acuáticos.

La amplia distribución y elevadas concentraciones de los CE en los ríos de México y Colombia estudiados reafirma la necesidad de abordar con mayor amplitud los estudios de estas sustancias en el ámbito de Latinoamérica. Evidentemente, sólo sobre esta base será posible alertar a las autoridades y la sociedad para tomar medidas para su regulación normativa y sobre todo atender a su tratamiento y a un menor vertido al ambiente.

Agradecimientos

Se agradece a la Dra. María Hijosa-Valseo por sus valiosos comentarios sobre el manuscrito.

Referencias

- Acir, I. H., & Guenther, K. (2018). Endocrine-disrupting metabolites of alkylphenol ethoxylates—A critical review of analytical methods, environmental occurrences, toxicity, and regulation. *Sci Total Environ*, 635, 1530-1546.
- Ali, T., Abdel-Aziz, S. H., El-Sayed, A. F., & Zeid, S. (2017). Effects of nonylphenol on plasma steroids, vitellogenin synthesis and sex reversal in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) fingerlings. *Indian J Geo-Mar Sci*, 46, 521-528.
- Alvarez, D., Perkins, S., Nilsen, E., & Morace, J. (2014). Spatial and temporal trends in occurrence of emerging and legacy contaminants in the Lower Columbia River 2008–2010. *Sci Total Environ*, 484, 322-330.
- Álvarez, M. (2004). La industria de los surfactantes: tendencias mundiales y perspectivas para Colombia. *Revista Palmas*, 25(especial), 340-353.
- Aquilino, M., Martínez-Guitarte, J. L., García, P., Beltrán, E. M., Fernández, C., & Sánchez-Argüello, P. (2018). Combining the assessment of apical endpoints and gene expression in the freshwater snail *Physa acuta* after exposure to reclaimed water. *Sci Total Environ*, 642, 180-189.
- Aravindakshan, J., & Cyr, D. G. (2005). Nonylphenol alters connexin 43 levels and connexin 43 phosphorylation via an inhibition of the p38-mitogen-activated protein kinase pathway. *Biol Reprod*, 72(5), 1232-1240.

- Asifa, K. P., & Chitra, K. C. (2018). Evaluation of acute toxicity of octylphenol in the cichlid fish, *Pseudotropheus maculatus* (Bloch, 1795). *Int J Appl Res*, 4(3), 197-203.
- Bai, X., Lutz, A., Carroll, R., Keteles, K., Dahlin, K., Murphy, M., & Nguyen, D. (2018). Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds. *Chemosphere*, 200, 133-142.
- Biache, C., Frómeta, A. E. N., Czechowski, F., Lu, Y., & Philp, R. P. (2015). Thiosteranes in samples impacted by fecal materials and their potential use as marker of sewage input. *Environ Pollut*, 196, 268-275.
- Bielen, A., Šimatović, A., Kosić-Vukšić, J., Senta, I., Ahel, M., Babić, S., & Udiković-Kolić, N. (2017). Negative environmental impacts of antibiotic-contaminated effluents from pharmaceutical industries. *Water Res*, 126, 79-87.
- Bitsch, N., Dudas, C., Körner, W., Failing, K., Biselli, S., Rimkus, G., & Brunn, H. (2002). Estrogenic activity of musk fragrances detected by the E-screen assay using human MCF-7 cells. *Arch Environ Contam Toxicol*, 43(3), 0257-0264.
- Bouriou, M., Mazzitelli, J. Y., Marty, P., Budzinski, H., Aleya, L., Bonnafé, E., & Geret, F. (2018). Assessment of *Lemna minor* (duckweed) and *Corbicula fluminea* (freshwater clam) as potential indicators of contaminated aquatic ecosystems: responses to presence of psychoactive drug mixtures. *Environ Sci Pollut R.*, 25(12), 11192-11204.
- Campos, D., Gravato, C., Fedorova, G., Burkina, V., Soares, A. M., & Pestana, J. L. (2017). Ecotoxicity of two organic UV-filters to the freshwater caddisfly *Sericostoma vittatum*. *Environ Pollut*, 228, 370-377.
- Carmona, E., & Picó, Y. (2018). The use of chromatographic methods coupled to mass spectrometry for the study of emerging pollutants in the environment. *Crit Rev Anal Chem*, 48(4), 305-316.
- Chen, F., Yao, Q., & Zhou, X. (2015). The Influence of Suspended Solids on the Combined Toxicity of Galaxolide and Lead to *Daphnia magna*. *Bull Environ Contam Toxicol*, 95(1), 73-79.
- Corcoll, N., Acuña, V., Barceló, D., Casellas, M., Guasch, H., Huerta, B., & Sabater, S. (2014). Pollution-induced community tolerance to non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in fluvial biofilm communities affected by WWTP effluents. *Chemosphere*, 112, 185-193.
- Dafouz, R., Cáceres, N., Rodríguez-Gil, J. L., Mastroianni, N., de Alda, M. L., Barceló, D., & Valcárcel, Y. (2018). Does the presence of caffeine in the marine environment represent an environmental risk? A regional and global study. *Sci Total Environ*, 615, 632-642.

- Darbre, P. D., & Harvey, P. W. (2015). Regulatory Considerations for Dermal Application of Endocrine Disrupters in Personal Care Products. In *Endocrine Disruption and Human Health* (pp. 343-361).
- Evans, A. E., Mateo-Sagasta, J., Qadir, M., Boelee, E., & Ippolito, A. (2019). Agricultural water pollution: key knowledge gaps and research needs. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 36, 20–27.
- Fekete-Kertész, I., Ullmann, O., Csizmár, P., & Molnár, M. (2018). *Tetrahymena pyriformis* Phagocytic Activity Test for Rapid Toxicity Assessment of Aquatic Micropollutants. *Period Polytech-Chem.*, 62(2), 167-174.
- Ferro, G., Guarino, F., Castiglione, S., & Rizzo, L. (2016). Antibiotic resistance spread potential in urban wastewater effluents disinfected by UV/H₂O₂ process. *Sci Total Environ*, 560, 29-35.
- Fu, L., Huang, T., Wang, S., Wang, X., Su, L., Li, C., & Zhao, Y. (2017). Toxicity of 13 different antibiotics towards freshwater green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and their modes of action. *Chemosphere*, 168, 217-222.
- García-Espiñeira, M. C., Tejada-Benítez, L. P., & Olivero-Verbel, J. (2018). Toxic Effects of Bisphenol A, Propyl Paraben, and Triclosan on *Caenorhabditis elegans*. *Int J Environ Res Public Health*, 15(4), 684.
- Gauquie, J., Devriese, L., Robbens, J., & De Witte, B. (2015). A qualitative screening and quantitative measurement of organic contaminants on different types of marine plastic debris. *Chemosphere*, 138, 348-356.
- Gómez, M. J., Herrera, S., Solé, D., García-Calvo, E., & Fernández-Alba, A. R. (2012). Spatio-temporal evaluation of organic contaminants and their transformation products along a river basin affected by urban, agricultural and industrial pollution. *Sci Total Environ*, 420, 134-145.
- Haq, I., & Raj, A. (2019). Endocrine-Disrupting Pollutants in Industrial Wastewater and Their Degradation and Detoxification Approaches. In *Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management* (pp. 121-142). Springer, Singapore.
- Havranek, I., Coutris, C., Norli, H. R., Rivier, P. A., & Joner, E. J. (2017). Uptake and elimination kinetics of the biocide triclosan and the synthetic musks galaxolide and tonalide in the earthworm *Dendrobaena veneta* when exposed to sewage sludge. *Environ Toxicol Chem*, 36(8), 2068-2073.
- Hexsel, D. M., & Soirefnmann, M. (2008). B'tumors are frequent in all skin types. The diag. *Aesthetics and Cosmetic Surgery for Darker Skin Types*, 327.
- Huang, G. Y., Liu, Y. S., Chen, X. W., Liang, Y. Q., Liu, S. S., Yang, Y. Y., & Chen, J. (2016). Feminization and masculinization of western mosquitofish (*Gambusia affinis*) observed in rivers impacted by municipal wastewaters. *Sci Rep.*, 6, 20884.

- Huerta, B., Rodríguez-Mozaz, S., Nannou, C., Nakis, L., Ruhí, A., Acuña, V., & Barcelo, D. (2016). Determination of a broad spectrum of pharmaceuticals and endocrine disruptors in biofilm from a waste water treatment plant-impacted river. *Sci Total Environ*, 540, 241-249.
- IDEAM, Estudio Nacional del Agua 2014. Bogotá, D. C., 2015. 496 páginas.
- IDEAM-Cormagdalena. Estudio ambiental de la cuenca Magdalena-Cauca y elementos para su ordenamiento territorial. 2001. Colombia.
- Jayasree, P. J., Sumi, N., & Chitra, K. C. (2018). Effects of octylphenol on oxidative stress-mediated neurotoxicity in brain of the fish, *Oreochromis niloticus* (Linnaeus, 1758). *Int J Fish Aquat Stud*, 6(1), 52-8.
- Jiménez-Tototzintle, M., Ferreira, I. J., da Silva Duque, S., Barrocas, P. R. G., & Saggiaro, E. M. (2018). Removal of contaminants of emerging concern (CECs) and antibiotic resistant bacteria in urban wastewater using UVA/TiO₂/H₂O₂ photocatalysis. *Chemosphere*, 210, 449-457.
- Kapelewska, J., Kotowska, U., Karpińska, J., Kowalczyk, D., Arciszewska, A., & Świrnydo, A. (2018). Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters. *Microchem. J.*, 137, 292-301.
- Kelly, M. R. (2018). The Combined Effects of Atrazine and Tetracycline on Primary Producers and Zooplankton in Freshwater Microcosms. Georgia Southern University, University Honors Program Theses. <https://digitalcommons.georgiasouthern.edu/honors-theses/323>.
- Kołecka, K., Gajewska, M., Stepnowski, P., & Caban, M. (2019). Spatial distribution of pharmaceuticals in conventional wastewater treatment plant with Sludge Treatment Reed Beds technology. *Sci Total Environ*, 647, 149-157.
- Kraft, P. (2004). Aroma chemicals IV: musks. *Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances*, 143.
- Krzeminski, P., Tomei, M. C., Karaolia, P., Langenhoff, A., Almeida, C. M. R., Felis, E., Fatta-Kassinos, D. (2019). Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *Sci Total Environ*, 648, 1052-1081.
- Kwak, K., Ji, K., Kho, Y., Kim, P., Lee, J., Ryu, J., & Choi, K. (2018). Chronic toxicity and endocrine disruption of naproxen in freshwater waterfleas and fish, and steroidogenic alteration using H295R cell assay. *Chemosphere*, 204, 156-162.
- Lara-Martín, P. A., González-Mazo, E., & Brownawell, B. J. (2012). Environmental analysis of alcohol ethoxylates and nonylphenol ethoxylate metaboli-

- tes by ultra-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 402(7), 2359–2368.
- Lecomte, S., Habauzit, D., Charlier, T. D., & Pakdel, F. (2017). Emerging Estrogenic Pollutants in the Aquatic Environment and Breast Cancer. *Genes*, 8(9), 229.
- Liu S.Q., Scott I.M., Pelletier Y., Kramp K., Durst T., Sims S.R., Arnason J.T., 2014. Dillapiol: a pyrethrum synergist for control of the Colorado potato beetle. *J Econ Entomol.* 107(2), 797-805.
- Liu, R., Lin, Y., Ruan, T., & Jiang, G. (2017). Occurrence of synthetic phenolic antioxidants and transformation products in urban and rural indoor dust. *Environ Pollut*, 221, 227–233.
- Lorenzo, M., Campo, J., Morales Suárez-Varela, M., & Picó, Y. (2019). Occurrence, distribution and behavior of emerging persistent organic pollutants (POPs) in a Mediterranean wetland protected area. *Sci Total Environ*, 646, 1009–1020.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J.,... & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci Total Environ*, 473, 619–641.
- Mao, F., He, Y., & Gin, K. Y. H. (2018). Evaluating the Joint Toxicity of Two Benzophenone-Type UV Filters on the Green Alga *Chlamydomonas reinhardtii* with Response Surface Methodology. *Toxics*, 6(1), 8.
- Matamoros, V., Jover, E., Bayona, J.M., (2010). Part-per-Trillion determination of pharmaceuticals, pesticides, and related organic contaminants in river water by solid-phase extraction followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Anal Chem.* 82, 699–706.
- Maya, N., Crispo, C., McFarland, V., Nasuhoglu, D., Isazadeh, S., Yargeau, V., & Metcalfe, C. D. (2018). Toxicity of extracts from municipal wastewater to early life stages of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) to evaluate removals of micropollutants by wastewater treatment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 37(1), 136–144.
- Montagner, C. C., & Jardim, W. F. (2011). Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). *J Braz Chem Soc*, 22(8), 1452–1462.
- Moore, M. T., Greenway, S. L., Farris, J. L., & Guerra, B. (2008). Assessing caffeine as an emerging environmental concern using conventional approaches. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 54(1), 31–35.
- Mousel, D., Palmowski, L., & Pinnekamp, J. (2017). Energy demand for elimination of organic micropollutants in municipal wastewater treatment plants. *Sci Total Environ*, 575, 1139–1149.

- Msigala, S. C., Mabiki, F. P., Styrihave, B., & Mdegela, R. H. (2017). Pollution by endocrine disrupting estrogens in aquatic ecosystems in Morogoro urban and peri-urban areas in Tanzania. *Afr. J. of Environ Sci. Technol.*, 11(2), 122-131.
- Navarro-Fròmeta A.E., Navarrete-Rosas D., Addressing Stressors to Riverine Waters Quality: The Case of the Nexapa River. In Water availability in management in Mexico (Otazo E., Navarro A. and Singh V., editors), pp. 127-149 Springer, 2019.
- Neal, A. E., & Moore, P. A. (2017). Mimicking natural systems: changes in behavior as a result of dynamic exposure to naproxen. *Ecotoxicol Environ Saf*, 135, 347-357.
- Parolini, M., Magni, S., Traversi, I., Villa, S., Finizio, A., & Binelli, A. (2015). Environmentally relevant concentrations of galaxolide (HHCB) and tonalide (AHTN) induced oxidative and genetic damage in *Dreissena polymorpha*. *J Hazard Mater.*, 285, 1-10.
- Pennington, M. J., Rothman, J. A., Jones, M. B., McFrederick, Q. S., Gan, J., & Trumble, J. T. (2018). Effects of contaminants of emerging concern on *Myzus persicae* (Sulzer, Hemiptera: Aphididae) biology and on their host plant, *Cap-sicum annuum*. *Environl Monit Assess*, 190(3), 125.
- Petrie, B., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Res*, 72, 3-27.
- Phillips, P. J., Chalmers, A. T., Gray, J. L., Kolpin, D. W., Foreman, W. T., & Wall, G. R. (2012). Combined sewer overflows: an environmental source of hormones and wastewater micropollutants. *Environ Sci Technol*, 46(10), 5336-5343.
- Qi W., Müller B., Pernet-Coudrier B., Singer H., Liu H., Qu J., Berg M., 2014. Organic micropollutants in the Yangtze River: seasonal occurrence and annual loads. *Sci Total Environ.*, 472, 789-799.
- Quadra, G. R., De Souza, H. O., dos Santos Costa, R., & dos Santos Fernandez, M. A. (2017). Do pharmaceuticals reach and affect the aquatic ecosystems in Brazil? A critical review of current studies in a developing country. *Environ Sci Pollut Res*, 24(2), 1200-1218.
- Rainieri, S., Barranco, A., Primec, M., & Langerholc, T. (2017). Occurrence and toxicity of musks and UV filters in the marine environment. *Food Chem Toxicol*, 104, 57-68.
- Ribeiro, A. R., Sures, B., & Schmidt, T. C. (2018). Ecotoxicity of the two veterinarian antibiotics ceftiofur and cefapirin before and after photo-transformation. *Sci Total Environ*, 619, 866-873.

- Richardson, S. D., & Kimura, S. Y. (2017). Emerging environmental contaminants: challenges facing our next generation and potential engineering solutions. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 40-56.
- Riva, F., Zuccato, E., Davoli, E., Fattore, E., & Castiglioni, S. (2018). Risk assessment of a mixture of emerging contaminants in surface water in a highly urbanized area in Italy. *J Hazard Mater*, 361, 103-110.
- Ryssel, S. T., Arvin, E., Lützhøft, H. C. H., Olsson, M. E., Procházková, Z., & Albrechtsen, H. J. (2015). Degradation of specific aromatic compounds migrating from PEX pipes into drinking water. *Water Res*, 81, 269-278.
- Santos-Silva, T. G., Montagner, C. C., & Martinez, C. B. (2018). Evaluation of caffeine effects on biochemical and genotoxic biomarkers in the neotropical freshwater teleost *Prochilodus lineatus*. *Environ Toxicol and Pharmacol* 58, 237-242.
- Sarantis, H., Naidenko, O. V., & Gray, S. (2010). Not so sexy: The health risks of secret chemicals in fragrance. *Breast Cancer Fund CaEWG*.
- Sharma, M., & Chadha, P. (2018). Toxicity of non-ionic surfactant 4-nonylphenol an endocrine disruptor: A review. *International Journal of Fisheries and Aquatic Studies*, 6(2): 190-197.
- Sousa, J. C. G., Ribeiro, A. R., Barbosa, M. O., Ribeiro, C., Tiritan, M. E., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (201p). Monitoring of the 17 EU Watch List contaminants of emerging concern in the Ave and the Sousa Rivers. *Sci Tot Environ.*, 649, 1083-1095.
- Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2018). Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.*, 10, 122-126.
- Teodosiu, C., Gilca, A. F., Barjoveanu, G., & Fiore, S. (2018). Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *J Clean Prod*. 197, 1210-1221
- Tran, N. H., Reinhard, M., & Gin, K. Y. H. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Res*, 133, 182-207.
- Urquijo C. & Vargas M. (2013). Caracterización territorial y de inundaciones en la región de la Mojana. Tesis de pregrado. Universidad Católica De Colombia Facultad De Ingeniería Programa De Ingeniería Civil. Bogotá D.C.
- Viloria de la Hoz, J., (2004). La economía del departamento de Córdoba: ganadería y minería como sectores claves. Documentos de trabajo sobre Economía Regional Banco de la República.
- Wang, J., Wang, J., Liu, J., Li, J., Zhou, L., Zhang, H., & Zhuang, S. (2018). The evaluation of endocrine disrupting effects of tert-butylphenols towards estrogenic receptor α androgen receptor and thyroid hormone receptor β and aquatic toxicities towards freshwater organisms. *Environ Pollut*, 240, 396-402.

- Wang, J., Wang, J., Liu, J., Li, J., Zhou, L., Zhang, H., ... & Zhuang, S. (2018). The evaluation of endocrine disrupting effects of tert-butylphenols towards estrogenic receptor α , androgen receptor and thyroid hormone receptor β and aquatic toxicities towards freshwater organisms. *Environ Pollut*, 240, 396-402.
- Warhurst, A. M. (1995). An Environmental Assessment of Alkylphenol Ethoxylates and Alkylphenols. *Friends of the Earth*, 26-28.
- WHO (Ed.), Antibiotic Resistance: Multi - Country Public Awareness Survey, World Health Organisation (2015).
- Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S., & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution*, 231, 954-970.
- Xiong, J. Q., Kurade, M. B., Kim, J. R., Roh, H. S., & Jeon, B. H. (2017). Ciprofloxacin toxicity and its co-metabolic removal by a freshwater microalga *Chlamydomonas mexicana*. *J Hazard Mater.*, 323, 212-219.
- Yuan, X., Li, T., Zhou, L., & Zhao, X. (2014). Characteristics and risk assessment of estrogenic compounds in rivers of southern Jiangsu province, China. *IERI Procedia*, 9, 176-184.

Capítulo 1.2

Contaminantes y consecuencias ambientales en la Acuicultura

Abigail Magaly Reyes Vera¹
Alma Delia Román Gutiérrez¹
Fabiola Araceli Guzmán Ortiz²
Griselda Pulido-Flores³

¹Área Académica de Química

²CONACYT – en Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. *Autores para correspondencia:
aroman@uaeh.edu.mx, fabiguzman01@yahoo.com.mx

³Área Académica de Biología. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo,
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, Ciudad del Conocimiento,
Mineral de la Reforma, Hidalgo 42184, México.

Introducción

En la actualidad, la acuicultura va más allá de la cría de peces en estanques o en campos de arroz. La FAO define la acuicultura como la explotación de organismos acuáticos, incluyendo peces, moluscos, crustáceos y plantas. En este caso, explotación implica cierta forma de intervención en el proceso de cría con la finalidad de mejorar la producción, asimismo asegurar la propiedad de las existencias que están siendo cultivadas (FAO, 2018).

La acuicultura se asemeja mucho más a la agricultura y a la ganadería que a la pesca, porque implica la cría y el manejo de los recursos acuáticos vivientes en un medio ambiente restringido. Por otro lado, la pesca y de la caza, son actividades que conllevan la colecta de peces y animales terrestres a partir de recursos de acceso común o libre (SAGARPA, 2016). La acuicultura se clasifica dependiendo de la organización de cada sistema (tabla 1), según del tipo de agua por la concentración de solutos (dulce, salobre o salada), densidad de cultivo por

el número de peces en metro cuadrado (extensivo, semi-intensivo, intensivo, super-intensivo), el número de especies por cultivo (Monocultivo policultivo), la ubicación del cuerpo de agua que se aprovecha (aguas interiores, costeras o marinas), flujo de agua (abierto, semi-cerrado, cerrado) y escala del sistema de producción (laboratorio, planta piloto, industrial) (SAGARPA, 2016).

Tabla 1. Clasificación de la acuicultura según organización

Tipo de agua	Densidad de cultivo	Número de especie	Ubicación	Flujo de agua	Escala
Dulce	Extensivo	Monocultivo	Interior	Abierto	Laboratorio
Salobre	Semi-extensivo	Policultivo	Costa	Semi-cerrado	Planta piloto
Salada	Intensivo			Cerrado	
	Súper-intensivo		Mar		Industrial

Elaboración propia a partir de SAGARPA, 2016, FAO 2018.

El tipo de cultivo según la densidad de siembra es uno de los puntos más importantes en el estudio de impacto ambiental y para obtener una buena producción teniendo en cuenta la especie, se puede estimar la cantidad de materia orgánica dependiendo de la cantidad de peces por metro cuadrado (Cuaical y col., 2013).

Extensivos: se realiza con fines de repoblamiento o aprovechamiento de un cuerpo de agua determinado. Se elabora en embalses, reservorios y jagüeyes, dejando que los peces subsistan de la oferta de alimento natural que se produzca. La densidad está por debajo de un organismo/m² (Castelán y Vargas, 2018).

Semi-intensivos: se practican en forma similar a la extensiva, pero en estanques artificiales, en donde se hace abonamiento y algo de alimento de tipo casero o esporádicamente concentrados. La densidad de siembra final está entre 1 y 5 organismos/m² (Castelán y Vargas, 2018; García y col., 2011).

Intensivos: se efectúa con fines comerciales en estanques construidos. Se realiza un control permanente de la calidad de agua. La alimentación básicamente es concentrada con bajos niveles de abonamiento. La densidad de siembra final va de 5 a 20 organismos/m² dependiendo del recambio y/o aireación suministrada al estanque (Farmaki y col., 2015; Buschmann y col., 2005).

Super-intensivos: aprovecha al máximo la capacidad del agua y del estanque. Se hace un control total de todos los factores y en especial a la calidad del agua, aireación y nutrición. Se utilizan alimentos concentrados de alto nivel proteico y

nada de abonamiento. Las densidades de siembra finales están por encima de 20 peces/m² (Farmaki y col., 2015).

La acuicultura se ha considerado, durante las últimas décadas, la industria de producción de alimentos de más rápido crecimiento impulsada por el gobierno y tecnológico. Sin embargo, similar a la mayoría de las actividades de producción de alimentos para humanos, la acuicultura planteó varios problemas relacionados con el bienestar ambiental y la seguridad del consumidor (Grigorakis, 2011). En este capítulo se describirán los principales contaminantes del agua que perjudican la acuicultura, así como la problemática ambiental, social, económica y de salud que se genera en torno a esta actividad.

Principales contaminantes generados por la acuicultura

Una de las principales críticas de la actividad acuícola, es la poca sustentabilidad ya que ocasiona impactos ambientales importantes (Martínez y col., 2009). La acuicultura modifica perjudicialmente al ambiente a través de tres procesos: el consumo de recursos, el proceso de transformación y la generación del producto final (Barbieri y col., 2014).

La contaminación acuática y otras modificaciones importantes del ambiente a su vez pueden afectar a la acuicultura muy seriamente y por ello, se deben tomar medidas adecuadas de control en la planificación de su desarrollo (Edwards, 2015; Vicente y col., 2018). Los sistemas artificiales en la acuicultura mantienen a un alto nivel de producción, utilizando aportes externos de energía, lo que genera inestabilidad ecológica y es más propenso a experimentar un desequilibrio en comparación con los sistemas naturales (Farmaki, 2014).

El impacto ambiental por efluentes, se da en el proceso de transformación u obtención del producto, en ocasiones el agua resultante es aprovechada en cultivos de riego agrícola lo que representa un punto de contaminación y el riesgo para los consumidores por enfermedades de transmisión alimentarias (ETA), por otro lado, el agua generada en algunas unidades de producción acuícola (UPA) es reincorporada a los cuerpos de agua, generando aumento de nutrientes y otros insumos adicionados (antibióticos, químicos, entre otros) en los estanques de cultivo (Barbieri y col., 2014, Vita y col., 2002 y Vergara y col., 2005). Es difícil determinar el impacto aislado de los efluentes de la acuicultura en el medio ambiente, ya que existe mucha interacción con factores ambientales (Velasco, 2015). Entre los principales contaminantes encontramos la materia orgánica y microorganismos patógenos asociada a ella, fármacos utilizados en la crianza y cuidado de los peces entre otros.

Contaminantes orgánicos de las aguas residuales de la acuicultura

El mayor problema de contaminación de la producción acuícola es el acrecentamiento de materia orgánica producida por las excreciones de los organismos, por el alimento no consumido y por las prácticas alimentarias (Pardo y col., 2006; Espinosa y Bermúdez, 2012). El agua que sale del estanque (efluente) en muchas ocasiones va hacia una fuente natural, generando problemas como disminución en la concentración de oxígeno (OD), crecimiento en la concentración de sólidos en suspensión (SST), aumento en la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), incremento en la demanda química de oxígeno (DQO), compuestos nitrogenados y fosfatados, proliferación desmedida de algas, eutrofización, entre otras (Vergara y col., 2005 y Pardo y col., 2006; Mejía-López; 2017).

Manchas urbanas y como afectan la acuicultura

Si bien existe un impacto de la actividad acuícola en el ambiente, esta práctica se ve afectada por la contaminación del agua causada por los asentamientos humanos aledaños y viceversa, contaminantes provenientes de los restos agrícolas, domésticos e industriales. La mayoría de los residuos orgánicos biodegradables, en cantidades limitadas solo pueden servir como fertilizantes y colaborar a la productividad de las instalaciones de acuicultura: en este principio se basa el uso tradicional de desechos animales como fuente de nutrientes para los cultivos. Sin embargo, el uso de aguas de alcantarillado no tratadas provocan riesgos para la salud, especialmente cuando se cultivan especies filtradoras. Por consiguiente, deberán tomarse precauciones para asegurarse de que los residuos utilizados están libres de microorganismos nocivos (Zevallos, 2018). Los mayores problemas pueden ser causados por descargas excesivas de residuos orgánicos o las de desechos industriales que contienen sustancias tóxicas, en aguas dedicadas a la acuicultura. La sobrecarga de nutrientes puede causar la proliferación de algas, una disminución de oxígeno, una turbiedad creciente y otros cambios en la calidad del agua, todo esto afectará negativamente la producción acuícola y originará una mortandad a gran escala en el stock en cultivo (Byron y col., 2015).

Es cierto que la acuicultura intensiva puede causar alguna contaminación orgánica como resultado de la acumulación de subproductos metabólicos de las especies cultivadas y la demanda bioquímica de oxígeno causada por el alimento no utilizado, especialmente en ambientes limitados donde el intercambio del agua es lento y el proceso de mezcla reducido (Buschmann y col., 2005; Farmaki y col., 2015). Pero no sería adecuado aplicar arbitrariamente a la acuicultura las reglamentaciones sobre los residuos animales y las reglamentaciones sobre la descarga

de contaminantes que puedan existir en el país. Las reglamentaciones sobre los residuos animales están orientadas principalmente hacia el control del almacenamiento y la distribución de los residuos altamente concentrados producidos por partidas de alimentos para ganado o aves. Ciertas cláusulas de tales reglamentaciones se refieren al olor, lo que rara vez es un problema para la acuicultura (Espinosa y Bermúdez, 2012). Los residuos producidos en sistemas cerrados o semi-cerrados como los estanques de organismos se están descomponiendo continuamente y son reciclados por procesos naturales. Existe la posibilidad de algunas descargas de los sistemas de descarga en los cultivos como en las canaletas y las jaulas, pero sería relativamente simple reciclar los residuos orgánicos por medio de algas u otros tipos de cultivo, o los efluentes pueden hacerse inofensivos estabilizándolos o con una disolución adecuada antes de ser descargados. Una acuicultura bien planificada incluirá medidas para la biodegradación de sus propios residuos. Los productos químicos elegidos para un empleo en las instalaciones de acuicultura serán del tipo degradable y se tomarán medidas necesarias para evitar descargas de materiales tóxicos. Cuando se utilizan para la acuicultura extensiones abiertas de agua, como en el caso de los cultivos en jaula o cercas, se dará la debida atención a sus posibles efectos sobre el flujo del agua, sedimentación, acumulación de residuos, etc., y se tomarán las medidas necesarias para prevenir la deterioración del ambiente. Contaminantes tóxicos, cambios agudos de temperatura, calidad de agua, pueden aumentar las posibilidades de que estos organismos sucumban a enfermedades infecciosas (Nakano y col., 2015).

Ictiopatologías

La contaminación del agua y las malas prácticas en la acuicultura favorecen la proliferación de agentes patógenos para los organismos en el cultivo acuícola, pero también afectan las especies en el ambiente natural y pueden llegar a afectar a las personas que aprovechan los recursos acuícolas de sitios contaminados. Los virus, bacterias y parásitos representan las causas biológicas de enfermedad, la fisiología de algunos de estos microorganismos está condicionada por factores fisicoquímicos del medio ambiente. Su penetración puede ser de tres formas: la vía digestiva, respiratoria, y transcutánea (Morales-Serna y col., 2017). La vía digestiva, es la vía de infección de numerosos parásitos y la mayor parte de los helmintos cuyos hospedadores intermediarios son los invertebrados, ingeridos por los peces, completando el ciclo. Para algunos hongos, bacterias o virus esta no es la única vía que utilizan. En la vía respiratoria, la superficie branquial es recorrida por una corriente de agua, bajo una ligera presión, que aporta, al contacto, todos los elementos en suspensión en el medio acuático, los protistas hongos y virus tienen así

todas las probabilidades de penetrar por esta vía. La vía transcutánea, es la vía de infestación que utiliza tanto las larvas de trematodos y los hongos (Ardila, 2017).

Enfermedades víricas de los peces en cautiverio

Los virus son agentes infecciosos que comprenden material genético protegido por una capa proteica, que solo pueden replicarse dentro de células vivas del huésped, siendo esta una de las características distintivas. El estudio de los virus en la acuicultura es relativamente reciente, y se diferencian de otros por su especificidad hacia el hospedero y la temperatura a la que se realiza su replicación. En peces de aguas frías, se multiplican a una temperatura entre 5 - 25°C, mientras que en aguas templadas los hacen entre 15 - 30°C ya que no toleran temperaturas iguales o mayores a 37°C. La temperatura es un factor fundamental para la virulencia. Hay una larga lista de enfermedades causadas por virus (tabla 2), todas consideradas de alto riesgo por la Oficina Internacional de Epizootias, cuya función es evitar la distribución de enfermedades certificables (Oelckers, y col., 2017).

Tabla 2. Enfermedades víricas que afectan a peces en granjas acuícolas

Tipo de Virus	Enfermedad	Referencias
Birnavirus	Necrosis Pancreática Infecciosa (NPI)	Papic y col., 2017.
Rhabdovirus	Necrosis Hematopoyética Infecciosa (IHN)	Torres y col., 2016.
Iridovirus	Enfermedad Viral del Bagre de Canal (CCVD)	Millán y Fontanillas, 2017.
Iridovirus	Necrosis Eritrocítica Viral (VEN)	Huanca, 2017.
Rhabdovirus	Viremia de Primavera de la Carpa (SVC)	Medina, 2017.
Ranavirus	Necrosis Hematopoyética epizoótica (EHN)	Gibello y col., 2016.
Rabdovirus	Septicemia Hemorrágica Viral (VHS)	Jiménez y col., 2016.

Hongos patógenos en la acuicultura

Los hongos filamentosos son organismos que se clasifican como saprófitos o parásitos, pueden crecer con aspecto algodonoso, esto incluye el micelio o masa de filamentos, hifas, que se observan a simple vista, pero que para estudiarse en detalle requieren del microscopio. Son pocos los géneros y especies que se conocen como causantes de enfermedades de peces, y entre las que causan están la Ictiofoniasis (*Ichthyophonus hoferi*) este hongo ataca peces de agua dulce, salada y de acuario, los principales síntomas son la formación de abscesos o úlceras y lesiones en hígado

y corazón. En la práctica no existe tratamiento efectivo contra esta enfermedad, Saprolegniasis (*Saprolegnia parasitica*, *Achlya hoferi*, *Dictyuncus sp.*) los peces de agua dulce, salada y los huevos son susceptibles se presenta como manchas blancas o grisáceas con aspecto algodonoso y Branchiomycosis (*Branchiomyces sanguinis*, *Branchiomyces demigrans*) afecta con frecuencia a las carpas, sus principales síntomas son: letargo, invade a las branquias, zonas necróticas, branquias de color rojo brillante, estas atacan branquias, piel, aletas y pueden llegar a causar la muerte (Pérez, 2017; López, y col., 2017).

Bacterias de importancia sanitaria en la acuicultura

Generalmente los problemas sanitarios en peces causados por bacterias y hongos, están asociados al inadecuado manejo de los organismos, principalmente por la mala calidad del agua y a otros factores bióticos como son parásitos que causan lesiones externas en donde microorganismos oportunistas arriban, complicando el cuadro de lesiones (Leira y col., 2018).

Tabla 3. Enfermedades producidas por bacterias

Bacteria	Enfermedad	Referencias
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Pseudomoniasis	Mancini y col., 2016
<i>Aeromonas salmonicida</i>	Aeromoniasis (Ascitis), Furunculosis	Leira y col., 2018
<i>Clostridium botulinum</i>	Botulismo de los Peces	Romero y col., 2016
<i>Streptococcus sp.</i>	Estreptococosis	Leira y col., 2018; Pulido y col., 2016
<i>Flavobacterium columnare</i>	Columnaris	Leira y col., 2018
<i>Vibrio anguillarum</i>	Vibriosis	Mira-Gutiérrez y García-Martos, 2016
<i>Yersinia ruckeri</i>	Boca roja entérica	Sierralta y col., 2016
<i>Renibacterium salmoninarum</i>	Enfermedad bacteriana del riñón	Hall y col., 2015

Entre las enfermedades causadas por bacterias de alto riesgo está la Penibacteriosis (enfermedad del riñón, causada por la *Renibacterium salmoninarum*) y la Septicemia Entérica del Bagre (producida por *Edwardsiella ictaluri*), de las cuales, en los registros nacionales solamente existe un caso reportado en donde se sospecha de ésta última. Otras enfermedades bacterianas (tabla 3) de menos riesgo son la Vibrosis y Furunculosis, zoonosis causadas tanto por bacterias del género *Vibrio*, *Aeromonas* y *Pseudomonas*, comunes en México, en casos graves las enfermedades bacterianas pueden causar Septicemia (Pulido y col., 2016; Mira-Gutiérrez y García-Martos, 2016).

Principales enfermedades parasitarias en peces

El parasitismo es un fenómeno frecuente, en los peces, sin embargo, las enfermedades parasitarias no se manifiestan más que cuando las condiciones del medio ambiente permiten la proliferación del parásito. El parasitismo es una interacción ecológica en la que una de las partes (parásito) obtiene un beneficio de su otra parte (hospedero) ya sea protección o alimento. El hospedero no recibe beneficio por el contrario el parásito causa un daño que puede llevarlo a la muerte. Entre los parásitos encontramos animales unicelulares, llamados protistas (*Trichodina*, *Ichthyophthirius*, *Myxobolus*) o multicelulares como Platelminetos, Nemátodos, Acanhocéfalos. La mayoría de los peces, tanto en estado silvestre como en cautividad, se encuentran infestados por parásitos cuyas lesiones pasan inadvertidas en la mayoría de los casos. Sin embargo, en poblaciones de peces en cautividad, los parásitos causan a menudo, serios brotes de enfermedad, debido a las altas densidades mantenidas en esas condiciones que los favorecen, de forma que éstos pueden aumentar hasta un nivel muy alto y causar la mortandad de organismos. (Padilla, y col., 2017).

Contaminación de ríos por presencia de fármacos procedentes de la acuicultura

El uso de antibióticos y otros químicos en el tratamiento de diversas patologías de los organismos es suministrado vía oral o directamente en el agua de cultivo, por consecuencia son vertidos a los efluentes afectando al medio ambiente. Durante la producción animal, la aplicación de antibióticos (Quinolona, Oxitetraciclina, Flumequina), antiparasitarios (Emamectina e Ivermectina) en exceso con fines no solo terapéuticos si no también profilácticos, metaflácticos y promotores de crecimiento, conduce a un riesgo de bacterias resistentes, las cuales posteriormente pueden ser diseminadas hacia la población humana, otros animales o el medio ambiente (Gatica y Rojas, 2018; Fortt y col., 2007). La exposición de humanos y animales silvestres a bacterias resistentes puede deberse al consumo de alimentos

de origen animal, el contacto directo con animales de granja, y la contaminación ambiental y acuática por desechos de la producción animal (Economou y Gousia, 2015; Gatica y Rojas, 2018).

Otros fármacos que producen preocupación ambiental son diferentes compuestos utilizados en el control de ectoparásitos, por ejemplo, Verde Malaquita. El sulfato de cobre es un compuesto utilizado comúnmente para controlar las poblaciones de plantas acuática, pero es tóxico para otros organismos que habitan estos ecosistemas, se ha encontrado sobre los sedimentos (Barbieri y col., 2014; Vera y David, 2018).

Uso de hormonas en la producción piscícola

La tecnología de la piscicultura presenta diversos métodos, con niveles diferentes de inversión, costo de producción y beneficios. Iniciando con los sistemas conocidos como ecológicos, hasta los super-intensivos, con elevado potencial contaminante. La hormona más comúnmente usada para reversión sexual es la 17-alfa-dimetil testosterona, que crea solo machos. Es mezclada con el alimento en una concentración de 0.06 g/kg de este, con niveles de eficiencia del 75 al 95%, dependiendo de las condiciones de manejo del cultivo (como temperatura y calidad del agua, disponibilidad de alimento vivo, frecuencia de alimentación), de las condiciones del alimento (como porcentaje de proteína, cantidad de hormona masculinizante y homogenización de esta) y otras como competencia por la comida, condiciones climáticas y sanidad (López y col., 2017). Las hormonas incluso son utilizadas con un efecto inmunomodulador, asociadas con las adaptaciones fisiológicas y ambientales, particularmente el papel de la lactoferrina, la angiotensina II y las hormonas tiroideas. Estos compuestos tienen consecuencia en el sistema inmunológico y el endocrino, no solo en teleosteos sino también en mamíferos. La lactoferrina, extraída principalmente de leche vacuna, es una de las hormonas que más se investigan. En tilapia y pez gato se registra un aumento de la actividad de la lisozima y de los fagocitos, cuando se tratan con esta hormona. Mientras los efectos endocrinos de las hormonas circulantes pueden modular la competencia inmunológica general, los efectos locales paracrinos y autocrinos son más significativos (Pérez, y col., 2014).

Consecuencias de la contaminación del agua

Debido a la importancia económica que esta actividad genera actualmente se encuentra en un crecimiento constante. Lo anterior propicia mayor número de granjas rurales, afectando a los ecosistemas y provocando un impacto ambiental

por el vértido del agua contaminada con una gran carga de materia orgánica sin tratamiento, dando lugar a un proceso de eutrofización (Flores, 2017). La eutrofización es el enriquecimiento de cuerpos de agua con materia orgánica, ocasionado principalmente por el alimento no consumido y lixiviado, y por la fertilización orgánica e inorgánica en las granjas acuícolas. Esto puede causar serios problemas en los ecosistemas receptores de las descargas, como florecimientos explosivos de fitoplancton (Martínez y col., 2009; Martínez-Córdova y col., 2009). La magnitud del problema, se relaciona con la intensificación del sistema de cultivo y consecuentemente la cantidad de comida artificial utilizada, así como con el manejo del sustento y las prácticas de alimentación (Tacon y Forster 2003 Crab y col., 2007 y Deutsch y col., 2007).

Lo anterior afecta a las comunidades bentónicas, la disminución de oxígeno en sedimentos enriquecidos con materia orgánica, ocasionan la mortalidad o la emigración de muchas de las especies características de los sedimentos blandos no perturbados, ocasionando una reducción en la riqueza o diversidad de especies, llegando a veces hasta un 90%-100% de pérdida (Vergara y col., 2005). Tanto los cambios provocados en los ecosistemas bentónicos como en la columna de agua afectan también a las poblaciones silvestres de peces pelágicos en las cercanías de las instalaciones (Vergara y col., 2005).

La acuicultura puede producir un considerable aporte de nutrientes a las aguas circundantes por lo que deben ser supervisadas y gestionadas con mayor rigor. Algunos de los brotes de algas producen tóxicos. Estas sustancias ocasionan la muerte de animales al ser consumidas. Los organismos contaminados pueden actuar como vector afectando a otras especies y causar enfermedades a los humanos. Las condiciones anóxicas del fondo dan lugar al crecimiento de bacterias que crean toxinas letales para pájaros y mamíferos que no se ven directamente afectados por la falta de oxígeno de las aguas (Valarezo e Izquierdo, 2013).

Especies introducidas en México

Las especies invasoras representan uno de los problemas más severos y menos controlados en México (Contreras-MacBeath y col., 2014). También llamadas introducidas o exóticas, provocan graves daños a las comunidades nativas, al interactuar o alterar los ecosistemas, los organismos acuícolas introducidos en México se clasifican según la actividad que las introdujo, puede ser con fines para la acuicultura, uso ornamental, deportivo (tabla 4). Estas especies se establecen en lugares fuera de su área de distribución, su presencia cambia la composición, estructura y procesos del ecosistema. El aumento en la competencia, la depredación e incluso microbiota a la que las poblaciones originarias no están adecuados pone

en peligro la diversidad nativa. Se toma en cuenta la regla del diez por ciento, que marca el porcentaje de especies que pueden escapar al ser alojadas en un sistema controlado y generar implicaciones mayores. (Mojica y Figueroa, 2016; CONABIO, 2018).

Tabla 4. Lista de especies acuáticas introducidas en México

Especie	Familia	Origen	Causa
<i>Herichthys cyanoguttatus</i>	Cichlidae	Norte de México	Accidental
<i>Oreochromis mossambicus</i>	Cichlidae	África	Acuicultura y pesca
<i>Oreochromis aureus</i>	Cichlidae	África	Acuicultura y pesca
<i>Oreochromis niloticus</i>	Cichlidae	África	Acuicultura y pesca
<i>Tilapia rendalli</i>	Cichlidae	África	Acuicultura
<i>Tilapia zillii</i>	Cichlidae	África	Acuicultura
<i>Andinoacara rivulatus</i>	Cichlidae	Sudamérica	Ornato
<i>Thorichthys ellioti</i>	Cichlidae	Golfo de México	Ornato
<i>Amatitlania nigrofasciata</i>	Cichlidae	Centroamérica	Ornato
<i>Cyprinus carpio</i>	Cyprinidae	Asia	Acuicultura y pesca
<i>Carassius auratus</i>	Cyprinidae	Asia	Ornato y pesca
<i>Ctenopharyngodon idella</i>	Cyprinidae	Asia	Acuicultura y pesca
<i>Poeciliopsis gracilis</i>	Poeciliidae	Golfo de México	Accidental
<i>Heterandria bimaculata</i>	Poeciliidae	Golfo de México	Accidental
<i>Xiphophorus hellerii</i>	Poeciliidae	Golfo de México	Ornato
<i>Xiphophorus variatus</i>	Poeciliidae	Golfo de México	Ornato
<i>Pterygoplichthys disjunctivus</i>	Loricariidae	Sudamérica	Ornato
<i>Pterygoplichthys pardalis</i>	Loricariidae	Sudamérica	Ornato
<i>Ictalurus punctatus</i>	Ictaluridae	Norte de México	Acuicultura y pesca

Tomada de (CONABIO 2018).

Efecto de la contaminación en la salud humana

Se denomina zoonosis a las enfermedades de los animales vertebrados que se transmiten naturalmente al hombre, parte de la medicina de la conservación se

dedica a determinar la causa y efecto de enfermedades que pueden afectar tanto a animales como a humanos (OMS, 2018).

El desarrollo de una acuicultura sana requiere de mantener condiciones adecuadas de recirculación de agua, temperatura y oxígeno, una alimentación que reúna los requerimientos nutritivos de los organismos, en calidad y cantidad, densidades adecuadas a la especie en cultivo y medidas profilácticas al final de cada ciclo de producción. La sanidad piscícola atiende todas aquellas enfermedades de origen infeccioso como son las ocasionadas por parásitos (Salgado-Maldonado y Rubio-Godoy, 2014). La mayoría de los peces, tanto en estado silvestre como en cautiverio, se encuentran infestados por parásitos cuyas lesiones pasan inadvertidas en la mayoría de los casos. Por eso hoy en día las ictiozoonosis son las enfermedades transmitidas al ser humano por bacterias, virus y parásitos, a través del consumo de pescado, productos pesqueros y productos de la acuicultura (Benítez, 2010; Salgado-Maldonado y Rubio-Godoy, 2014).

Medidas de mitigación para la contaminación del agua

A pesar de existir interés en el tratamiento de los efluentes desde la década del 70, hubo un estancamiento en las investigaciones al respecto y solamente a partir del final de los 80 y comienzo de los 90 se reinician basados en el sentido común de aprovechar el residuo, más que descargarlo y diluirlo. El flujo bajo en corrientes de agua limita la oxigenación, lo que puede llevar a condiciones anaerobias en el sedimento, el metabolismo de los microorganismos que habitan en dichos sedimentos produce dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y metano, estos gases pueden causar mortalidades en los organismos acuáticos debido a su toxicidad (Barbieri y col., 2014 y Vergara y col., 2005; Velasco, 2015).

Los cultivos tradicionales, la mayoría de los que se lleva a cabo en estados sin litoral, se basan en la utilización directa, o con procesos de filtración no adecuados, de agua del medio de abastecimiento (laguna o ríos); esta se hace pasar por los sistemas (piletas de engorda), teniendo la adición de alimentos y diversos insumos, para obtener una producción de la especie en cultivación. El manejo inadecuado de estos insumos ocasiona un deterioro en la calidad del agua de cultivo, la cual repercute en la salud de los organismos, llegando a ocasionar mortalidades masivas o en gran porcentaje de la población de la piletta, principalmente por la propagación rápida de las enfermedades y por afectación de branquias (Vicente y Gálvez, 2018; Gonzaga y col., 2017).

El agua es un recurso valioso, se utiliza en la mayoría de las actividades diarias, después del uso aportamos nuevos componentes que disminuyen la calidad. A medida que las poblaciones humanas aumentan este problema crece. Es por esto

que es una preocupación a nivel mundial la contaminación del agua. Los gobiernos de todo el mundo han acordado dos estrategias de mitigación, en primer lugar, el uso consciente del recurso y en segundo lugar la recuperación de la calidad del agua. (Valencia y Ramírez, 2009).

En México se aplican leyes para la protección de los cuerpos de agua naturales, las normas oficiales de SEMARNAT, NOM-001-SEMARNAT-1996 niveles máximos permisibles en el caso de agua residual para la descarga en el alcantarillado -1996, que dictan los niveles máximos permisibles para descarga en bienes nacionales, NOM-002-SEMARNAT-1996 niveles máximos permisibles en el caso de agua residual para la descarga en el alcantarillado y la NOM-003-SEMARNAT-1997 los niveles máximos permisibles en agua de reúso (DOF, 1996; DOF, 1996; DOF, 1997). Junto con la Ley Federal De Derechos En Materia De Aguas Nacionales que dictan los costos para las dependencias e industrias que no cumplan con las normas oficiales, son algunas de las medidas legislativas que protegen los cuerpos acuíferos del país.

Conclusión

Las aguas resultantes de la actividad acuícola están mezcladas con compuestos que disminuyen su calidad, por ejemplo, materia orgánica y microorganismos asociados a ella, fármacos y en algunos casos hormonas propios del desarrollo y crianza de los peces. El agua contaminada vertida en los acuíferos naturales cambia la composición y afecta ecosistemas completos que dependen de agua limpia. Las consecuencias de esta contaminación van desde casos alarmantes de eutrofización por un aporte excesivo de nutrientes, acidificación de los cuerpos de agua, pérdidas económicas por baja producción, muerte de los recursos acuícolas en las granjas e incluso el riesgo de enfermedades zoonóticas. Por todo lo anterior es necesario implementar métodos de tratamiento que aseguren la restauración de la calidad de los acuíferos. Estados como Chihuahua, Coahuila, Nuevo León, Zacatecas, Durango, Sonora y Tamaulipas han implementado sistemas de recirculación de agua en sus granjas. Este tipo de tratamientos primarios son efectivos para retirar contaminantes sólidos suspendidos como basura, materia orgánica entre otros, pero son poco efectivos contra contaminantes disueltos o microorganismos patógenos (De la Peña y col., 2013). Para obtener una actividad acuícola sustentable se debe cumplir con las tres bases, desarrollo económico, bienestar social y responsabilidad ambiental. Para lograr una acción amigable con el ambiente es necesario aplicar procedimientos para lograr disminuir el impacto que tiene el agua residual de las granjas acuícolas en los ecosistemas naturales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. William Scott Monks Sheets, por el tiempo dedicado a la revisión de este capítulo. Abigail Magaly Reyes Vera, (CVU 892645), agradece al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) POR la beca doctoral otorgada durante esta investigación.

Referencias

- Ardila, F. J. (2017). Evaluación del efecto de aislados bacterianos sobre el peso, talla y supervivencia a infecciones experimentales en juveniles de tilapia nilótica *Oreochromis niloticus*. Tesis profesional. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano.
- Barbieri, E., Marquez, H. L. D. A., Campolim, M. B., & Salvarani, P. I. (2014). *Avaliação dos Impactos ambientais e socioeconômicos da aquicultura na região estuarina-lagunar de Cananéia*, São Paulo, Brasil. *Revista de Gestão Costeira Integrada*, 14(3), 385-398.
- Benítez, A. C. 2010. Enfermedades zoonóticas de interés veterinario transmitidas a través del consumo de productos acuícolas Ángel García Hernández. Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia, U.N.A.M.
- Buschmann H. y Fortt A. (2005). *Efectos ambientales de la acuicultura intensiva y alternativas para un desarrollo sustentable*. *Revista Ambiente y Desarrollo*. 21(3), 58-64.
- Byron, C. J., Jin, D., y Dalton, T. M. (2015). *An Integrated ecological-economic modeling framework for the sustainable management of oyster farming*. *Aquaculture*, 447, 15-22.
- Castelán, H. Q., y Vargas, M. D. (2018). *Los bordos y su aprovechamiento en Morelos. Inventio, la génesis de la cultura universitaria en Morelos*. *Inventio*. (12), 33-38.
- Contreras-MacBeath, T., Gaspar-Dillanes, M. T., Huidobro-Campos, L., y Mejía-Mojica, H. (2014). *Peces invasores en el centro de México*. Especies acuáticas invasoras en México. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, México, 413-424.
- De la Peña, M. E., Ducci, J., y Zamora Plascencia, V. (2013). Tratamiento de aguas residuales en México. Inter-American Development Bank.
- Dimas, M. J. J., Guzmán, O., Daniel, D., y Ortega Ramírez, G. O. 2016. Contaminantes en el agua de la playa manzanillo de Acapulco, Guerrero y la opinión de los turistas. 21° Encuentro Nacional sobre Desarrollo Regional en México. Mérida, Yucatán.

- DOF. 1996. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación. México D.F.
- Economou, V., y Gousia, P. (2015). *Agriculture and food animals as a source of antimicrobial-resistant bacteria. Infection and drug resistance.* Infect Drug Resist. 8 (49).
- Edwards, P. (2015). *Aquaculture environment interactions: past, present and likely future trends.* Aquaculture, 447, 2-14.
- Espinosa P. A. y Bermúdez A. M. D. C. (2012). *La acuicultura y su impacto al medio ambiente.* Estudios Sociales, (2).
- FAO. (2018). El Estado mundial de la pesca y la acuicultura, 2018. Food y Agriculture Org. (Roma, 2018). 250 pp.
- Farmaki, E. G., Thomaidis, N. S., Pasiadis, I. N., Baulard, C., Papaharisis, L., y Efstathiou, C. E. (2014). *Environmental impact of intensive aquaculture: Investigation on the accumulation of metals and nutrients in marine sediments of Greece.* Science of the Total Environment, 485, 554-562.
- Flores, N. C. (2017). *Impacto ambiental y socioeconómico de las actividades acuícolas y pesqueras en la región Tacna.* Ciencia y Desarrollo, (9).
- Fortt Z, Antonia, Cabello C, Felipe, & Buschmann R, Alejandro. (2007). Residues of tetracycline and quinolones in wild fish living around a salmon aquaculture center in Chile. *Revista chilena de infectología*, 24(1), 14-18. <https://dx.doi.org/10.4067/S0716-10182007000100002>.
- García, J. J., Celis, L. M., Villalba, E. L., Mendoza, L. C., Brú, S. B., Atencio, V. J., & Pardo, S. C. (2011). *Evaluación del policultivo de bocachico prochilodus magdalenae y tilapia oreochromis niloticus utilizando superficies fijadoras de periphyton: evaluation of the polyculture of bocachico prochilodus magdalenae and tilapia oreochromis niloticus using periphyton fixing surfaces.* Revista de la Facultad de Medicina Veterinaria y de Zootecnia, 58(2), 71-83.
- Gatica, M. D. L. A., y Rojas, H. (2018). *Gestión sanitaria y resistencia a los antimicrobianos en animales de producción.* Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública, 35, 118-125.
- Gibello, A., M. B., M., Domínguez, L., y Fernández-Garayzábal, J. F. (2016). *Utilización de la PCR para el diagnóstico en Ictiopatología.* Revista AquaTIC, (15).
- Gonzaga A. S., Morán Molina, G. G., Bravo, B., & Bolívar, B. (2017). *Análisis exploratorio de buenas prácticas de manufactura del sector camaronero: asociación Aprocam JK. Estudio de caso.* Revista Universidad y Sociedad, 9(1), 28-35.

- Grigorakis, K., y Rigos, G. (2011). Aquaculture effects on environmental and public welfare—The case of Mediterranean mariculture. *Chemosphere*, 85(6), 899-919.
- Hall, L. M., Duguid, S., Wallace, I. S., y Murray, A. G. (2015). *Estimating the prevalence of Renibacterium salmoninarum infected salmonid production sites*. *Journal of fish diseases*, 38(2), 231-235.
- Hernández-Cruz, C. M., Sarih, S., La Barbera, A., Schuchardt, D., Roo, J., Izquierdo, M., y Fernández-Palacios, H. 2015. Eficacia de la inducción hormonal con GCH y GnRHα en reproductores de corvina (*Argyrosomus regius*). Universidad de las Palmas de Gran Canaria.
- Huanca, F. H. R., y López, J. M. Y. 2017. Identificación de marcadores SNP (polimorfismo de nucleótido único) asociados a la resistencia frente al virus de la necrosis pancreática. Tesis Magistral. Facultad De Ciencias Veterinarias y Pecuarias. Escuela de Posgrado y Postítulo.
- Jiménez, N., Coll, J., Estepa, A., y Tafalla, C. (2016). *Futuro de las vacunas ADN frente a virus en Acuicultura*. *Revista AquaTIC*, (23).
- Leira, M. H., Reghim, L. S., da Silva Ciacci, L., da Cunha, L. T., Botelho, H. A., Braz, M. S. y Melo, C. C. V. (2017). *Problemas sanitários das pisciculturas brasileiras*. *PUBVET*, 11, 538-645.
- López, C. A., Carvajal, D., & Aguirre, M. C. B. (2007). Masculinización de Tilapia roja (*Oreochromis spp*) por inmersión utilizando 17 alfametiltesterona. *Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias*, 20(3), 318-326.
- López, D., Naranjo, I., Pérez, O., & Uday, V. (2017). *Influencia del alga Ascophyllum nodosum como promotor de crecimiento en la etapa de alevinaje de la trucha arco iris (Oncorhynchus mykiss)*. *Enfoque UTE*, 8(5), 37-45.
- Mancini, M., Rodríguez, C., Finola, M., Basualdo, C., y Prospero, C. (2016). *Mortandad de peces en un lago recreacional del Sur de Córdoba*. Argentina. *Revista Aquatic*, (11).
- Medina G. R. R. 2017. Cambios a nivel epigenético y proteómico en pez cebrá en respuesta a la infección con virus de la viremia primaveral de la carpa (SVCV). Tesis Doctoral. Universidad Miguel Hernández de Elche Instituto de Biología Molecular y Celular.
- Mejía-López, A., Cabrera, M., y Carrillo, Y. (2017). *Remoción de contaminantes orgánicos presentes en agua residual doméstica mediante prototipo a escala de laboratorio*. *LA GRANJA: Revista de Ciencias de la Vida* 26(2):72-83.
- Millán, L. M., y Fontanillas, J. C. P. (2017). *Terapéutica en acuicultura*. *Panorama actual del medicamento*, 41(404), 579-588.
- Mira-Gutiérrez, J., y García-Martos, P. (2016). *Vibrios de origen marino en patología humana*. *Revista AquaTIC*, (2).

- Mojica, H. M., y Figueroa, J. L. (2016). *Especies no nativas, el riesgo ambiental y la alternativa económica*. *Inventio, la génesis de la cultura universitaria en Morelos*, (22), 25-31.
- Morales-Serna, F. N., Martínez-Brown, J. M., Medina Guerrero, R. M., y Fajer-Avila, E. J. (2017). *Caligids–Potential pathogens for marine finfish aquaculture in Mexico? Submission article platform–Latin American*. *Journal of Aquatic Research*, 44 (3).
- Nakano, T., Kameda, M., Yamaguchi, T., Sato, M., Afonso, L. O., Iwama, G. K., y Devlin, R. H. (2015). *Effects of Thermal Stressors on Growth-Related Gene Expressions in Cultured Fish. En Marine Productivity: Perturbations and Resilience of Socio-ecosystems* Springer International Publishing, 147-157.
- Oelckers, K., Vike, S., Duesund, H., González, J., Nylund, A., y Yany, G. (2017). *Caligus rogercresseyi: possible vector in the horizontal transmission of the virus of infectious salmon anaemia (ISA)*. *Submission article platform–Latin American Journal of Aquatic Research*, 43(2).
- OMS. 2018. http://www.who.int/foodsafety/areas_work/zoonose/es/ (05 de agosto de 2018).
- Padilla, N., Arrollo, A., Márquez, C., & Pineda, M. (2017). *Evaluación Microbiológica y Parasitológica de Pescado de la especie Mugil cephalus (Lisa) Comercializados en la Ciudad de Barquisimto, estado Lara*. *Revista Venezolana de Salud Pública*, 5(2), 35-41.
- Papic M. L., García, K., y Romero, J. (2017). *Limitaciones en el uso de los dsRNA como estrategias de control y prevención de enfermedades en sistemas acuícolas*. *Submission article platform–Latin American Journal of Aquatic Research*, 43(3).
- Pérez, R., Romeu, B., Lastre, M., Morales, Y., Cabrera, O., Reyes, L., ... & Pérez, O. (2014). *Inmunopotenciadores para la acuicultura*. *VacciMonitor*, 23(1), 24-31.
- Pérez, J. C. F. 2017. *Acuariofilia: enfermedades y tratamientos de peces de acuario*. *Panorama actual del medicamento*, Unidad de Zoología. Departamento de Fisiología Animal. Universidad Complutense de Madrid. 41(403), 470-476.
- Pérez-Marín, J. L., Leyva-Tellez, C. C. S., Centeno-Albino, C. L. C., Moreno-Marcano, M. S. C. A., y Matute-Fermín, T. C. (2016). *Efectos del extracto hipofisiario de carpa y el análogo LH-RH sobre el Coporo prochilodus mariae*. *Hombre, Ciencia y Tecnología*, 20(1), 45-50.
- Pulido, A., Iregui, C., Figueroa, J., y Klesius, P. (2016). *Estreptococosis en tilapias (Oreochromis spp.) cultivadas en Colombia*. *Revista AquaTIC*, (20).
- Romero G. J. L., Grande Burgos, M. J., Pérez Pulido, R., Gálvez, A., y Lucas, R. 2016. *Resistencias a biocidas de cepas aisladas de diferentes pescados*. *Anales*. 28 (1): 235-253.

- Salgado-Maldonado, G., y Rubio-Godoy, M. (2014). *Helminthos parásitos de peces de agua dulce introducidos*. Especies acuáticas invasoras en México, 269-285.
- Sierralta, V., León, J., De Blas, I., Bastardo, A., Romalde, J. L., Castro, T., y Mateo, E. (2016). *Patología e identificación de Yersinia ruckeri en trucha arco iris (Oncorhynchus mykiss) en piscigranjas de Junín, Perú*. Revista AquaTIC, (38).
- Torres, P., Eissler, Y., Tapia, D., Espinoza, J. C., y Kuznar, J. (2016). *Genotipificación y relación hospedador-específica del virus de la necrosis pancreática infecciosa en Chile*. Latin american journal of aquatic research, 44(4), 860-868.
- Valarezo, M. C. e Izquierdo, A. E. 2013. Efecto del fósforo y nitrógeno amoniacal sobre la eutrofización del estero Huaylá del cantón Machala. Tesis Porfrecional. Machala: Universidad Técnica de Machala.
- Valencia Denicia, E., & Ramírez Castillo, M. L. (2009). *La industria de la leche y la contaminación del agua*. Elementos: ciencia y cultura. 73 (16): 27-35.
- Vera, C., y David, C. 2018. Análisis de residuos de verde de malaquita y leucoverde de malaquita en camarón ecuatoriano de exportación. Tesis Profesional. Universidad de Guayaquil. Facultad de Ciencias Químicas.
- Vicente, H. G. F., López, F. P., y Gálvez, D. I. S. (2018). *Buenas prácticas de manufactura y preservación a bordo: pescado inocuo*. Big Bang Faustiniiano. 3(4): 4.
- Zevallos D. T. S. (2018). Calidad de agua, bioacumulación de metales pesados y niveles de estrés en la trucha arcoíris (*Oncorhynchus mykiss*) en Challhuahuacho, Apurímac. Tesis Magistral. Lima, Perú. Universidad Peruana Cayetano Heredia.

Capítulo 1.3

Agua y salud

Miguel Ángel Karam Calderón¹
Yazmín Castillo Sánchez
Keila Isaac Olivé
Ninfa Ramírez Durán
Pablo Moreno Pérez

¹Autor para correspondencia, miguelangel.karam@gmail.com
Facultad de Medicina de la Universidad Autónoma del Estado de México,
Paseo Tollocan esq. Jesús Carranza, Toluca, Méx. C.P. 50620

"El agua es la cosa más necesaria para la vida, pero es fácil corromperla... Por ello necesita que la ley venga en su auxilio. La ley que yo propongo es: aquel que corrompa el agua ajena, agua de manantial o de lluvia, o la desvíe de su cauce, además de la reparación del daño tendrá que limpiar la fuente o depósito conforme a las reglas prescritas por los intérpretes, según las exigencias de los casos y las personas".

Platón

Disponibilidad del agua en la tierra

El planeta Tierra, es hasta ahora, el único que se conoce con diferentes formas de vida y para todas ellas el agua es indispensable. La Tierra tiene aproximadamente un total de 1 359 millones de km³ de agua, y esta representa el 71.5% de la superficie terrestre. Aparentemente es una inmensa cantidad de agua, pero de ese total el 97.5% es agua salada, por lo tanto, no es utilizada por los humanos. Del 2.5% de agua fresca potencialmente utilizable por el hombre, el 1.75% es agua congelada (glaciales), el 0.75% es agua subterránea, y menos del 0.025% se encuentra en lagos, ríos, humedad en el suelo y aire, humedales, plantas y animales. (Popkin y col., 2010; Clarke y King, 2004).

El agua dulce accesible y utilizable en el planeta son 12 231 000 km³. El agua con la que cuenta el planeta es la que hay y no hay manera de producirla, esta se recircula, pero no se produce. Por tanto, no hay agua en abundancia en el planeta. La que hay ni siquiera es suficiente, de ahí la necesidad imperiosa de cuidarla y reutilizarla. A nivel mundial, de acuerdo con datos de la Organización de Naciones Unidas (ONU), más de dos mil millones de personas no tienen acceso al agua potable. Como consecuencia de esto, hay una significativa morbilidad debida a enfermedades transmitidas por el agua. (ONU, 2018).

Importancia del agua para el ser humano

El agua y la salud de la población son dos cosas inseparables. La disponibilidad de agua de calidad es una condición indispensable para la propia vida, y más que cualquier otro factor, la calidad del agua condiciona la calidad de la vida. De ahí podemos deducir que aquellos que son responsables por el abastecimiento de agua son en realidad los responsables por la vida que la población lleva.

El agua salubre y fácilmente accesible es fundamental para el hombre en varios aspectos, tales como en las labores domésticas y recreativas, interviene, además, en la producción de bienes de consumo, entre otros aspectos. El agua es fisiológicamente necesaria para la supervivencia humana, debiendo existir un equilibrio a largo plazo entre la ingestión y la pérdida de agua en la persona. En 2010, la Asamblea General de las Naciones Unidas reconoció explícitamente el derecho humano al abastecimiento de agua y al saneamiento. Todas las personas tienen derecho a disponer de manera permanente de agua suficiente, salubre, físicamente accesible, asequible y de una calidad aceptable, para uso personal y doméstico. (Popkin, 2010; WHO, 2017).

La falta de agua segura, de saneamiento y de higiene es uno de los principales y más urgentes problemas relacionados con la salud. Prácticamente la décima parte de la carga global de enfermedad podría prevenirse mejorando el abastecimiento de agua, el saneamiento, la higiene y la gestión de los recursos hídricos. Asegurar el acceso a las poblaciones pobres a un agua segura para beber y a un saneamiento adecuado y favorecer la higiene personal, doméstica y comunitaria mejorará la calidad de vida de millones de personas. Mejorar la gestión de los recursos hídricos para reducir la carga de enfermedades transmitidas por vectores (como las enfermedades víricas transmitidas por los mosquitos) y asegurar la salubridad de las aguas para uso recreativo y otros usos podría salvar muchas vidas y tiene unos beneficios directos e indirectos muy importantes que van desde la perspectiva micro-económica de las familias a la perspectiva macro-económica de las economías nacionales (OMS, 2017).

Enfermedades relacionadas con el agua

Las enfermedades relacionadas con el agua pueden dividirse en dos grandes grupos. Aquellas derivadas directamente por la poca ingesta de agua, y las derivadas por la mala calidad del agua o por el poco uso de esta. La causa directa del primer grupo de enfermedades es la deshidratación (pérdida de líquido corporal que no se repone), y como consecuencia de ella se asocian en mayor o menor medida la aparición de fatiga, exceso de peso y obesidad, presión arterial alta o baja, elevación del colesterol, estreñimiento, problemas digestivos, problemas respiratorios, infecciones urinarias, trastornos cardiovasculares, dolores de cabeza, entre otros. (Popkin y col., 2010; Clarke y King, 2004).

Existe otro grupo de enfermedades que son causadas por la mala calidad del agua, situación que se ha convertido en uno de los grandes problemas que la humanidad enfrenta actualmente, el de la ingesta de agua contaminada, tanto por sustancias químicas como por microorganismos. Si bien se tiene el gran inconveniente de la baja disponibilidad de agua, a esta situación hay que sumarle la continua contaminación de la poca agua disponible. Los riesgos a corto plazo son el resultado de la contaminación del agua por elementos químicos o microbiológicos que pueden suscitar trastornos en un período que va desde unas pocas horas hasta varias semanas después de la ingestión. La OMS enlista enfermedades relacionadas con el agua, en la que la mayoría son debidas al agua contaminada, estas son: anemia, arsenicosis, ascariasis, cólera, toxinas cianobacterianas, dengue y dengue hemorrágico, diarrea, fluorosis, tiña, escabiosis, entre muchas otras. (Clarke y King, 2004; WHO, 2017).

De acuerdo con datos de la OMS (2017), al menos 2 000 millones de personas utilizan fuentes de agua potable contaminada con materia fecal. Aproximadamente 500 000 muertes anuales se deben a diarrea, que en su mayoría son consecuencia de la ingesta de agua contaminada. Estas cifras agrupan fundamentalmente países en desarrollo debido al consumo de agua no potable y a las malas condiciones sanitarias. Además, se calcula que una tercera parte de las defunciones que ocurren en los países en desarrollo se deben a la mala calidad del agua y, en promedio, hasta una décima parte del tiempo productivo de cada persona se ve sacrificado a raíz de las enfermedades relacionadas con el agua. (OMS, 2017; Straub y Chandler, 2003).

Sanearamiento Básico

Según la OMS, en 2017 se tenía la siguiente panorámica respecto al agua: (WHO, 2017; OMS, 2017). En lo que se refiere al agua potable: “El 71% (5.200 millones)

de la población mundial utilizó un servicio de agua potable gestionado de manera segura, es decir, ubicado en la vivienda, disponible cuando se necesita y libre de contaminación. Una de cada tres personas que usan servicios de agua gestionados (1.900 millones) vivían en zonas rurales. Tres cuartas partes de la población mundial (5.400 millones) utilizaron fuentes mejoradas situadas en la vivienda. Un 89% de la población mundial (6.500 millones de personas) utilizaron por lo menos un servicio básico, es decir una fuente mejorada situada al máximo 30 minutos ida y vuelta para recoger agua. 844 millones de personas carecían incluso de un servicio básico de agua potable”.

Asimismo, en cuanto al saneamiento, refiere que: “El 39% de la población mundial (2.900 millones de personas) utilizó un servicio de saneamiento gestionado de manera segura, es decir, excrementos eliminados de manera segura in situ o tratadas fuera del mismo. Dos de cada cinco personas que utilizaban servicios de saneamiento gestionado de manera segura (1.200 millones) vivían en zonas rurales. Un 13% de la población mundial (900 millones) utilizaban retretes o letrinas donde la excreta se eliminaba in situ. El 68% de la población mundial (5.000 millones) utilizó al menos un servicio de saneamiento básico. 2.300 millones de personas todavía carecen incluso de un servicio básico.” (WHO, 2017; OMS, 2017).

Un aspecto muy ligado al saneamiento es el de la Higiene, que según datos de la O.M.S. del 2017, se considera que “entre 2000 y 2015, el número de personas que practicaban la defecación al aire libre disminuyó de 1.229 millones a 892 millones. 70 países disponían de datos comparables sobre el lavado de manos con jabón y agua, que representaban al 30% de la población mundial. En los países menos desarrollados, el 27% de la población disponía de instalaciones básicas de lavado de manos con jabón y agua, mientras que el 26% contaba con estas pero carecían de jabón o agua para el lavado de manos. El 47% restante no disponía de instalaciones”. (WHO, 2017).

Contaminación del agua y salud

Para preservar la salud de la población es indispensable proteger las fuentes de suministro de agua potable con el fin de eliminar o reducir al mínimo el riesgo que significa su contaminación. La contaminación hídrica puede definirse como el resultado de la adición de cualquier tipo de sustancia o forma biológica que lleva a alterar su calidad a tal punto que restringe e impide su utilización. (Hayes y col., 2003).

De acuerdo con datos de la Comisión Nacional de Aguas (CONAGUA), un 70% de los lagos, lagunas, ríos, y otros cuerpos de agua en México tienen algún grado de contaminación y se desconoce la calidad en la que están más de la mitad

de los 653 acuíferos que hay en el país. Los principales contaminantes son: materia orgánica, nutrientes (nitrógeno y fósforo) y microorganismos (coliformes totales y coliformes fecales), pero hay otros como los metales y los derivados de hidrocarburos, que se presentan en áreas con actividad industrial. (CONAGUA, 2017).

Las principales fuentes de contaminación son: lixiviados de desechos sólidos, descargas de agua residual no incorporadas al drenaje municipal y disolución de minerales y formaciones rocosas. También se presenta un problema general de contaminación difusa en los acuíferos que subyacen en las zonas agrícolas. En los casos del arsénico y el fluoruro, la mayor parte de los problemas de salud se deben a la presencia natural de los contaminantes en el suelo. Sin embargo, una cantidad cada vez más alta de problemas por deficiencias en la calidad del agua se debe a la contaminación generada por los seres humanos y a la degradación generalizada del medio ambiente. (Straub, 2003; CVA, 2006).

Como consecuencia de la contaminación, las enfermedades transmitidas por el agua pueden agruparse en aquellas originadas por sustancias químicas y aquellas originadas por formas biológicas (enfermedades virales, bacterianas y parasitarias). El riesgo que representan para la salud las sustancias químicas tóxicas que se encuentran en el agua potable es distinto del que suponen los contaminantes microbiológicos. Una diferencia notable entre las dos subcategorías es que las enfermedades producidas por organismos microbiológicos generalmente se manifiestan en los individuos en episodios agudos, mientras que las producidas por sustancias químicas tóxicas pueden manifestarse tanto en forma aguda como en forma acumulativa crónica, dependiendo de su concentración en el agua. (WHO, 2017; Córdoba y col., 2010).

Contaminación Biológica

La contaminación microbiológica puede ser directa o indirecta debido a excretas humanas o animales. Los patógenos pueden ser transmitidos directamente de humano a humano o de animal a humano, o indirectamente a través de alimentos, agua u otros objetos, los cuales estuvieron en contacto con heces. La mayoría de estos organismos patógenos llegan al agua mediante la contaminación con excretas humanas y finalmente ingresan al cuerpo a través de la boca, de allí, el término de "transmisión fecal-oral". Muchas de las enfermedades de este tipo se transmiten fácilmente a través de otros medios, por ejemplo, de las manos a la boca o mediante alimentos contaminados con materia fecal. De este modo, por ejemplo, no todas las tifoideas se transmiten a través del agua. (CVA, 2006; CONAGUA, 2017; Córdoba y col., 2010; OMS, 2018).

El riesgo de contraer una enfermedad infecciosa es siempre mayor cuando los excrementos de humanos y/o animales son ingeridos oralmente. La transmisión indirecta por el agua es posible porque los patógenos son resistentes a la acción de condiciones medioambientales desfavorables. En el agua o en el medio ambiente los patógenos pueden sobrevivir por días o semanas. Si la contaminación es reciente y los responsables de la misma son microorganismos patógenos causantes de enfermedades pueden producir enfermedad en la población que la utilice ya sea como agua de bebida o para la preparación de alimentos. (Theron y Cloete, 2002; EPA, 1999).

No todos los organismos presentes en el agua son patógenos estrictos, algunos se encuentran naturalmente en el agua y producen enfermedades oportunistas afectando principalmente a individuos cuyos mecanismos de defensas locales o generales se hallan disminuidos. Dentro de las enfermedades transmitidas por el agua, las afecciones intestinales son las más importantes. (EPA, 1999; Ford, 1999; Aguilar y col., 2000).

Contaminación Química

La gestión inadecuada de las aguas residuales urbanas, industriales y agrícolas conlleva a que el agua que beben cientos de millones de personas se vea peligrosamente contaminada químicamente. Estas sustancias pueden ser de origen natural o artificial y generalmente son de localización específica. Las medidas a tomarse incluyen su eliminación, generalmente costosa, o la elección de fuentes alternativas. Esta contaminación puede estar vinculada con el manejo inadecuado de las aguas residuales urbanas e industriales o la escorrentía agropecuaria, lo que entraña la posibilidad de una exposición prolongada a los contaminantes y, como consecuencia, una variedad de consecuencias graves para la salud. Otra posibilidad es que la contaminación sea causada por la aparición natural de sustancias inorgánicas, como el arsénico y el flúor, que causan cáncer y lesiones dentales y óseas, respectivamente. (WHO, 2018; WHO, 2017).

Muchos tipos de sustancias químicas, orgánicas e inorgánicas, pueden estar presentes en los desechos municipales y, aun en mayor medida, en las descargas de establecimientos industriales, pero sus implicaciones para la salud sólo se conocen con precisión en el caso de un número relativamente reducido. En algunos casos, sus descargas están reguladas para controlar los impactos adversos conocidos. En otros, están reguladas debido a que se sospechan, aunque se desconocen, sus efectos. En muchos casos, no tienen ningún tipo de regulación ya que no existe conocimiento sobre sus impactos potenciales ni sobre las concentraciones que podrían perjudicar al medio ambiente. (OMS, 2018).

En forma similar, los efectos dañinos de las sustancias químicas descargadas en las aguas residuales industriales pueden llegar, mediante su transmisión directa por vía del agua, hasta una persona que podría enfermar como consecuencia del consumo de agua proveniente de la corriente receptora. En otros casos, la ruta de transmisión puede ser mucho menos directa. Por ejemplo, una sustancia química presente en el agua receptora en una concentración baja puede acumularse en organismos acuáticos, magnificando su concentración mediante cadenas alimenticias hasta que finalmente alcanza niveles inaceptables en peces u otros animales o vegetales acuáticos que pueden ser consumidos por humanos. De esta manera, sustancias químicas, presentes inicialmente en el agua en concentraciones inocuas pueden ser "bioacumuladas" hasta niveles muy dañinos para la persona que se encuentra al final de la cadena alimenticia. (OMS, 2018; Almiron, 2006).

Mecanismos básicos para reducir los riesgos para la salud

La calidad del agua potable es un poderoso determinante ambiental de la salud. La garantía de la calidad del agua potable ha sido un pilar de la prevención primaria por más de 150 años y sigue constituyendo la base de la prevención y el control de las enfermedades transmitidas por el agua. (WHO, 2017; OMS, 2017).

Los riesgos para la salud vinculados con la descarga de excretas y aguas residuales incluyen la probabilidad de: a) la descarga de un agente dañino en el ambiente, b) su transmisión desde el punto de disposición hasta una persona que podría ser negativamente afectada y c) la posterior interacción del agente con la víctima, produciéndole en la práctica efectos negativos. Considerándola en los términos más amplios, la reducción o eliminación de los riesgos puede basarse en el ataque contra esta cadena de eventos, en uno o más puntos, buscando reducir la probabilidad de que el agente dañino alcance finalmente un receptor e interactúe con él. (WHO, 2017; OMS, 2017).

La prevención de las enfermedades relacionadas con el agua tiene 4 vertientes fundamentales: concientizar sobre la necesidad de ingerir agua (prevención de enfermedades por bajo consumo de agua), concientizar sobre la necesidad de mantener una higiene adecuada (prevención de enfermedades por el bajo uso del agua), concientizar sobre la necesidad de hervir el agua para su consumo si esta no es potable (prevención de enfermedades por contaminación microbiológica), y educación ambiental (prevención de enfermedades por contaminación química antropogénica) (OMS, 2017; Straub y Chandler, 2003).

Contaminación del agua y pobreza

La relación entre el acceso al agua y la pobreza ha sido bien establecida. Es una relación que se retroalimenta: los pobres tienen menos acceso al agua, y la falta de agua es un factor que aumenta la pobreza (Guevara Sanginés & Lara Pulido, 2015).

La disponibilidad de un buen sistema de abastecimiento de agua potable no basta por sí solo para garantizar la salud. El acceso al agua potable no sólo depende de la condición geográfica o de desarrollo del lugar donde se habite, sino que también depende del nivel de ingresos. La pobreza afecta negativamente el acceso al agua potable, se habite en una ciudad o en una zona rural. Un adecuado manejo de alimentos y una correcta eliminación de excretas evitan que el agua de bebida pueda contaminarse e impiden que la comunidad se vea expuesta a gérmenes patógenos presentes en la materia fecal. (WHO, 2017; OMS, 2018).

Aunque los datos confiables sobre la extensión y gravedad de la contaminación son incompletos, se estima que la producción global de aguas residuales es de aproximadamente 1.500 km³. Asumiendo que un litro de aguas residuales contamina 8 litros de agua dulce, la carga mundial de contaminación puede ascender actualmente a 12.000 km³. Como siempre, las poblaciones más pobres resultan las más afectadas, con un 50% de la población de los países en desarrollo expuesta a fuentes de agua contaminadas. (WHO, 2018; WHO, 2017).

El agua dulce se ha convertido en un tema fundamental de debate en todo el mundo. No existe actividad humana con la que el agua no tenga relación, y las problemáticas alrededor de ella son tan diversas como sus actores. De manera especial, México padece importantes problemas de agua de diversa índole: de infraestructura, de conservación, de financiamiento, de contaminación, de distribución, de equidad en el acceso, de gestión, además de enfrentar también una alta vulnerabilidad por el cambio climático global. (CVA, 2006; Almirón, 2006).

El agua promueve o desincentiva el crecimiento económico y el desarrollo social de los países. También afecta los patrones de vida y cultura regionales, por lo que se la reconoce como un agente preponderante en el desarrollo de las comunidades. (Watkins, 2006).

En este sentido, el agua es un factor indispensable en el proceso de desarrollo regional o nacional, debido a que el acceso al agua y el saneamiento son uno de los principales motores de la salud pública y del desarrollo, con incidencia directa en temas como la reducción de la pobreza, la reducción de la mortalidad infantil, el fin de las desventajas del ciclo de vida, la disminución en los costos de los servicios de salud, la equidad de género (mejorar la educación de las niñas y liberar a las mujeres y niñas del tiempo que pasan buscando agua y la garantía de la dignidad humana). (Almirón, 2006; Watkins, 2006).

Un análisis de la relación entre la disponibilidad del recurso agua y la pobreza de los países pasa por considerar dos dimensiones diferentes del problema. En la primera se enfatiza la dimensión de satisfacción de necesidades básicas de la población y en la segunda, el rol del agua como insumo en la producción y su posible contribución al crecimiento de un sector económico y al crecimiento de un país. (BID, 2003).

El cambio climático, el aumento de la escasez de agua, el crecimiento de la población, los cambios demográficos y la urbanización ya suponen desafíos para los sistemas de abastecimiento de agua. Entre los efectos más serios del cambio climático se encuentra la agudización de la escasez de agua, que puede aumentar el número de conflictos violentos y migración forzada por un aumento de la competencia entre los usos del agua. De aquí a 2025, la mitad de la población mundial vivirá en zonas con escasez de agua. La reutilización de las aguas residuales para recuperar agua, nutrientes o energía se está convirtiendo en una estrategia importante. Los países están utilizando cada vez más las aguas residuales en actividades agrícolas en los países en desarrollo, esto representa el 7% de las tierras de regadío. Si bien esta práctica plantea riesgos para la salud, la gestión segura de las aguas residuales puede aportar múltiples beneficios, como el aumento de la producción de alimentos. El cambio climático conllevará a mayores fluctuaciones en la cantidad de agua de lluvia recogida. La gestión de todos los recursos hídricos tendrá que mejorarse para garantizar el abastecimiento y la calidad. (Patz, 2000; Bernard y col., 2001; OMS, 2017b).

El plan de instrumentación de la Cumbre Mundial de Desarrollo Sustentable, en septiembre de 2002, retomó una antigua tradición al señalar: "La erradicación de la pobreza representa el mayor desafío del mundo actual y es requisito indispensable para lograr el desarrollo sustentable, en particular en los países en desarrollo". Más de 783 millones de personas en países en desarrollo no tienen acceso a agua potable. Además, 2 mil 500 millones de personas no tienen servicios de drenaje adecuados. (PNUMA, 2002; ONU, 2013).

Los impactos de la escasez y contaminación del agua afectan a grandes sectores de la población, pero inciden de manera desproporcionada en los sectores de menores ingresos. El acceso al agua ha sido reconocido como un derecho fundamental para una vida digna por las Naciones Unidas, por lo que si el Estado no pone los medios para el acceso universal al agua, estaría impidiendo la realización de los derechos humanos de una parte de la población. Así, la relación agua -pobreza es de mayor importancia tanto desde el punto de vista de salud pública como el de equidad social. (PNUMA, 2002; ONU, 2013).

En el caso de México todavía un millón de personas no tienen acceso a servicios de drenaje y 1.27 millones carecen de servicio de agua potable. Si bien esta cantidad de personas pudiera parecer menor comparándola con el total de la población mexicana, cabe señalar que el problema de acceso a agua, así como de su mala cantidad y calidad que impone una carga adicional a la población más pobre. (INEGI, 2010; Barkin, 2006; Guevara y Lara, 2015).

Los impactos de la escasez y contaminación del recurso afectan a grandes sectores de la población, pero inciden de manera desproporcionada en los pobres. Esto se debe a las condiciones de sus viviendas y a la provisión inadecuada de servicios básicos como el agua, drenaje, salud y recolección de basura. Los pobres son más propensos a obtener una distribución desigual de recursos escasos, en este caso, el agua, aumentando así su vulnerabilidad. (ONU, 2013).

El acceso al agua ha sido reconocido como un derecho fundamental para una vida digna por la Asamblea General de las Naciones Unidas. Por lo que si el Estado no pone los medios para el acceso universal al agua, estaría impidiendo la realización de los derechos humanos de una parte de la población. Tal es la importancia del derecho al acceso al agua en nuestro país que está establecido a nivel constitucional, en el Artículo 4to de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos. (ONU, 2013; CEPAL, 2018).

En este sentido, la relación agua - pobreza es de la mayor importancia desde el punto de vista de salud pública y equidad social. Analizar la relación que existe entre la pobreza y la problemática del agua es una tarea compleja por la inherente circularidad que existe entre ambos fenómenos. Por ejemplo, para una persona en condiciones de pobreza probablemente le será más difícil tener suficiente agua para vivir de manera plena en comparación con las dificultades a las que se enfrenta una persona con mayores ingresos. En otro sentido, la privación de este recurso puede impedir el que una persona desarrolle plenamente todas sus capacidades, lo cual la hará más propensa a caer o permanecer en la pobreza. (Guevara y Lara, 2015).

En la búsqueda de soluciones hay muchas iniciativas de distintos sectores de la sociedad, entre los cuales las organizaciones de la sociedad civil, las organizaciones de base, los académicos y especialistas no son la excepción en esta tarea. Debemos integrarnos y discutir, proponer y principalmente, actuar en distintos temas relacionados con el agua, muchas veces con distintas ópticas, pero con un mismo fin: lograr la conservación de los recursos hídricos y su adecuada gestión, respetando al máximo los derechos humanos, la equidad de género, la gestión democrática, los derechos de las etnias, la vida en general y los derechos de la propia naturaleza. (COMS, 2017; CVIA, 2006).

Dadas las condiciones de los seres humanos con respecto a la disponibilidad de agua, las metas mundiales que se han planteado como Objetivos del Desarrollo

Sustentable para el 2030, lo que pretenden básicamente es la erradicación de la pobreza. (PNUD, 2013).

Con relación al punto del acceso a mejores fuentes de agua, se tienen planteados algunos puntos como:

- Poner fin a la defecación al aire libre: lograr el acceso a servicios de saneamiento e higiene adecuados y equitativos para todos prestando especial atención a las necesidades de las mujeres y las niñas y las personas en situaciones de vulnerabilidad.
- Lograr el acceso universal a los “servicios básicos”: garantizar que todos los hombres y mujeres, en particular los pobres y los vulnerables, tengan los mismos derechos a los recursos económicos, así como acceso a los servicios básicos. (OMS, 2017; PNUD, 2013).

Evaluación de riesgo a la salud

El agua es esencial para la vida y todas las personas deben disponer de un abastecimiento satisfactorio, es decir, que sea suficiente, seguro y accesible. La mejora del acceso al agua de consumo humano puede proporcionar beneficios tangibles para la salud. Se debe realizar el máximo esfuerzo para lograr que éste recurso sea tan seguro como sea posible. (OMS, 2018).

Se considera que el agua de consumo humano segura no ocasiona ningún riesgo significativo para la salud cuando se consume a lo largo de toda una vida, teniendo en cuenta las vulnerabilidades diferentes que se pueden presentar en distintas etapas de la vida, como lo es, por ejemplo, la niñez. (OMS, 2018; OMS, 1997).

La salud y la calidad del agua son fundamentales para el desarrollo y el bienestar humanos y de los países. Proporcionar acceso a agua salubre es uno de los instrumentos más eficaces para promover la salud y reducir la pobreza. Las metas para la protección de la salud son objetivos medibles referentes a la salud, la calidad del agua o al desempeño de las medidas adoptadas, que se establecen teniendo como base un criterio de seguridad y evaluaciones del riesgo de peligros transmitidos por el agua. (OMS, 2018; OMS, 1997).

Las metas de protección de la salud deben ayudar a determinar intervenciones específicas necesarias para el suministro de agua de consumo humano segura, incluidas las medidas de control, tales como la protección de las fuentes y los procesos de tratamiento. (OMS, 1997).

Ninguna persona debe morir o enfermarse como resultado de beber agua contaminada, por estar expuesto a las excretas de otras personas, o no tener un lugar apropiado para lavarse las manos. Lamentablemente, demasiados niños, mujeres

y hombres en todo el mundo viven alguno o todos estos riesgos para su salud y bienestar, y, por lo tanto, su futuro. (OMS, 1997).

Considerando lo anterior, la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible reconoce al agua potable, el saneamiento efectivo y la buena higiene, como elementos de un fin en sí mismo y como guías del progreso para otros más de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), incluidos salud, nutrición, educación e igualdad de género. Para cumplir con estos objetivos, necesitamos una mejor comprensión del progreso que hemos realizado y contar con un enfoque estratégico para enfrentar los desafíos que nos esperan en un futuro no muy lejano, la escasez de agua. (Guevara y Lara, 2015).

Un elemento fundamental que se establece en los ODS es la erradicación de la pobreza, terminar con la pobreza en todas sus formas, e incluye un objetivo universal que es el acceso a los servicios básicos, con un enfoque particular en las personas pobres y en los grupos vulnerables. El objetivo 6 del Desarrollo Sostenible es "Garantizar la disponibilidad y gestión sostenible de agua y saneamiento para todos" e incluye objetivos que abordan todos los aspectos del ciclo del agua dulce, aumentar el tratamiento, el reciclaje y la reutilización de aguas residuales, así como mejorar su eficiencia para asegurar un desarrollo sostenible y proteger los ecosistemas relacionados con el agua, como parte de un enfoque integrado de la gestión de los recursos hídricos. (Guevara y Lara, 2015).

Es así, que las metas relacionadas con la salud deben formar parte de la política general de salud pública y deben tener en cuenta la situación y las tendencias de la salud pública y la contribución del agua de consumo humano a la transmisión de enfermedades infecciosas y a la exposición general a productos químicos peligrosos, tanto en entornos individuales como en el contexto de la gestión global de la salud. (OMS, 2018; Sandín y Sarría, 2018; Bacigalupe y col., 2009).

El agua que no cumple con los requisitos para que se considere apropiada para el consumo humano puede tener diferentes efectos en la salud de las personas. Algunos efectos pueden ser considerados como leves, por ejemplo, la diarrea; mientras que otros pueden ser graves, por ejemplo, el cólera, el síndrome hemolítico urémico asociado con *Escherichia coli* O157 o el cáncer. Así mismo, se pueden considerar que algunos efectos sean de tipo agudo, como es el caso de la diarrea, mientras que otros se pueden presentar a largo plazo, como es el caso de la hepatitis infecciosa o el cáncer. (OMS, 2018; Sandín y Sarría, 2018; Bacigalupe y col., 2009).

En Estocolmo, en 1999, se acordó que las futuras guías para el agua de consumo humano, las aguas residuales y las aguas recreativas deben incorporar la evaluación del riesgo, opciones de gestión de riesgos y elementos de control de la exposición en un marco único que contenga los objetivos de calidad. Siguiendo

este abordaje, la evaluación del riesgo no es un objetivo en sí mismo, sino más bien una base para la toma de decisiones. (Bacigalupe y col., 2009).

Posteriormente, la OMS integra el enfoque de la salud y propone la denominada Evaluación del Impacto en la Salud (EIS), entendida como “una combinación de procedimientos, métodos y herramientas a través de las cuales se puede juzgar una política, programa o proyecto en relación con sus efectos potenciales sobre la salud de la población y la distribución de tales efectos.” En relación con la EIS de proyectos de desarrollo de recursos hídricos, los esfuerzos se centran en la preparación de metodologías y capacidades para la EIS. (Sandín y Sarría, 2018; OMS-EUROPA, 2014).

La EIS puede llevarse a cabo en diferentes momentos del proceso de planificación y realización de una política, programa o proyecto. No obstante, la función predictiva de la EIS en el apoyo a la toma de decisiones políticas hace recomendable que ésta sea prospectiva, es decir, que se realice con anterioridad a la intervención. De esta forma, será posible modificar su planteamiento inicial, maximizando sus efectos beneficiosos para la salud y minimizando los perjudiciales. A menudo, sin embargo, diversas razones prácticas no permiten planificar la EIS con anterioridad a la implantación de la intervención, con lo que la evaluación se realiza durante la intervención (EIS concurrente) o con posterioridad a ésta (EIS retrospectiva). La EIS concurrente permite actuar durante el proceso de implementación del proyecto, corrigiendo algunos de sus elementos en función de los resultados. La EIS retrospectiva, por su parte, aporta información relevante de las consecuencias sobre la salud que cabe tener en cuenta en futuras intervenciones similares. (Sandín y Sarría, 2018; OMS-EUROPA, 2014; WHO, 2001).

El planteamiento para el desarrollo de la EIS es que si las intervenciones con un impacto real en la salud de las poblaciones deben tener un enfoque global y deben ser de nivel estructural, con medidas de Salud Pública decididas a nivel político, los responsables de poner en marcha esas medidas deben implicarse en el proceso de toma de decisiones y en la posterior evaluación de la efectividad de las mismas. (Bacigalupe y col., 2009; WHO, 2001).

La propia complejidad y riqueza de la interacción de las dimensiones social/salud hace necesario utilizar metodologías de investigación diferentes, cuantitativas y cualitativas, con la finalidad de intentar conseguir una comprensión lo más completa posible de los efectos de la intervención que se pretende evaluar. (OMS-EUROPA, 2014; WHO, 2001).

En este contexto, la obtención de información proveniente de diversas fuentes (revisión bibliográfica, búsqueda de registros, consulta a la población y documentación histórico-social, principalmente) conlleva sus propias peculiaridades que la diferencian de otros ámbitos de investigación sanitaria. En el caso de la revisión

sistemática de la bibliografía, la identificación de publicaciones sobre el efecto de intervenciones similares en la salud o, al menos, sobre la relación entre los determinantes de los determinantes de interés en la EIS y resultados concretos en salud, no responde a estrategias clásicas. (OMS-EUROPA, 2014; WHO, 2001).

La especificidad del objeto, junto con la falta de bases de datos especializadas y de palabras clave apropiadas en las disponibles, ha obligado al desarrollo de herramientas de búsqueda específicas para la EIS. Además, intervenciones similares en contextos diferentes pueden no tener los mismos efectos en la salud de la población. A diferencia del ámbito anglosajón, donde ya hay un cuerpo de evidencias relativamente extenso, en nuestro contexto la falta de tales experiencias obliga a confiar en estudios basados en poblaciones culturalmente diferentes. (OMS-EUROPA, 2014; WHO, 2001).

El análisis del impacto implica organizar la evidencia de impactos de las diversas fuentes de datos (cualitativo y cuantitativo) teniendo en cuenta que hay que determinar: (WHO, 2001).

1. Impacto en la salud: los determinantes de salud afectados y el efecto consecuente sobre resultados de la salud.
2. Dirección del cambio: indica una ganancia o pérdida de estado de salud.
3. Escala/gravedad del impacto: (sobre mortalidad, morbilidad y bienestar) y del tamaño / proporción de la población afectada (total, intermedio, bajo).
4. Probabilidad del impacto: definido (únicamente en EIS retrospectivas en las que la política, programa o proyecto ya se ha implementado), probable, posible o especulativo, basado en la evidencia (por ejemplo, de revisiones sistemáticas o metaanálisis) y el número de fuentes que lo corroboran (literatura, decisores políticos, informadores, documentos relevantes...).
5. Latencia del impacto (cuándo ocurrirá): a inmediato, corto, mediano o a largo plazo. La vigilancia de la calidad del agua de consumo humano puede definirse como la “evaluación continua y vigilante de la salud pública, y la revisión de la seguridad y aceptabilidad de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo humano”. (WHO, 2001).

Finalmente, en el diseño de la EIS, es fundamental considerar debidamente el tipo de riesgo al que se expone la persona y/o la población, es decir, si es un riesgo a corto plazo, el cual resulta “de la contaminación del agua por elementos químicos o microbiológicos que pueden suscitar trastornos en un período que va desde unas pocas horas hasta varias semanas después de la ingestión”. Un par de bocados de alimentos contaminados o un vaso de agua contaminada pueden causar síntomas cuya gravedad depende de la vulnerabilidad del consumidor y de la naturaleza del

agente de infección. Los riesgos a mediano y largo plazo son principalmente de origen químico y producen intoxicación durante meses, años o incluso decenios. En 1993, la OMS publicó valores guía para 106 sustancias químicas cuya concentración en el agua potable debía ser limitada. Si bien estos valores no son considerados sistemáticamente como normas de referencia, deben tomarse como base para establecer estándares locales de acuerdo a las condiciones socioeconómicas, de salud o de nutrición de cada país. (WHO, 2001).

Considerando la gran cantidad de patrones para la transmisión de constituyentes indeseables y los factores que afectan ese proceso, existen varios mecanismos básicos que pueden emplearse para reducir los riesgos para la salud asociados a la disposición de excretas y aguas residuales. Estas son técnicas que pueden emplearse para interrumpir el movimiento de los agentes indeseables de su punto de origen a los consumidores de agua e incluyen: a) el aislamiento de las descargas respecto a la población en riesgo, b) el almacenamiento para dar tiempo a que las reacciones naturales reduzcan los riesgos, c) el tratamiento de las excretas o aguas residuales para remover o destruir los constituyentes indeseables y d) el control de los organismos huéspedes que pueden constituir un paso necesario en el proceso de transmisión. (WHO, 2017).

El logro del acceso universal a una fuente básica de agua potable parece posible, pero el acceso universal a instalaciones de saneamiento básicas requerirá esfuerzos adicionales, la integración de diversos profesionales, donde se considere siempre la salud de las poblaciones en las propuestas de solución y de abastecimiento de agua. La situación de los pobres en zonas urbanas plantea un desafío creciente, ya que estas personas viven cada vez más en megalópolis en las que los sistemas de alcantarillado son deficientes o inexistentes y donde escasean los aseos de los inodoros y de las instalaciones de eliminación de residuos. Las desigualdades en el acceso se ven agravadas cuando las aguas residuales de los hogares más ricos se vierten en desagües pluviales, cursos de agua o vertederos y contaminan las zonas residenciales pobres, o en el caso de las mismas zonas pobres que carecen de un manejo integrado de sus propias aguas residuales. (WHO, 2001; OMS, 1999).

Referencias

- Aguilar PC, Cepero M JA, Coutin MG. (2000). Quality of drinking water and diarrheal diseases in Cuba, 1996-1997. *Rev Panam Salud Pública* 7(5):313-318.
- Almirón, E. (2006). El agua como elemento vital en el desarrollo del hombre, Observatorio de Políticas Públicas de Derechos Humanos en el MERCOSUR, Montevideo, versión electrónica disponible en <http://www.observatoriomercosur.org.uy/libro/index.php>

- Bacigalupe, A. Esnaola, S. Calderón, C. Zuazagoitia, J. & Aldasoro, E. (2009). La evaluación del impacto sobre la salud: una herramienta para incorporar la salud en las intervenciones no sanitarias. *Gaceta Sanitaria*, 23(1), 62-66. Recuperado en 23 de agosto de 2018, de http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0213-91112009000100013&lng=es&tlng=es
- Banco Interamericano de Desarrollo (BID) (2003). AGUA Y POBREZA Informe de avance sobre la iniciativa regional para América Latina y el Caribe. Recuperado 20 de octubre de 2018. https://www.gwp.org/globalassets/global/gwp-cam_files/agua-y-pobreza-informe-de-avance.pdf
- Barkin, D. (2006). *La Gestión del Agua Urbana en México. Retos, Debates y bienestar*. México: Universidad de Guadalajara. ISBN: 9702708885.
- Bernard, SM, Samet JM, Grambsch A, Ebi KL; Romieu I. (2001). The potential impacts of climate variability and change on air pollution related health effects in the United States. *Environ Health Perspect*. 109 Suppl 2:199-209.
- Centro Virtual de Información del Agua. (2006). El agua en México: lo que todas y todos debemos saber, primera edición, disponible en: www.agua.org.mx
- CEPAL (2018). Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible Una oportunidad para América Latina y el Caribe. https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/40155/10/S1700334_es.pdf
- Clarke R and King J(2004). *The water atlas. A Unique Visual Analysis of the World's Most Critical Resource*. The New Press by Myriad Editions Limited.
- Contraloría social al programa de tratamiento de aguas residuales. Primer Informe, agosto 2017, CONAGUA. <https://agua.org.mx/categoria/transparencia-y-rendicion-de-cuentas-politica-publica/>
- Córdoba, M. y Del Coco, V. y Basualdo, J. (2010). Agua y salud humana. *Química Viva*, [en línea] 9(3), pp.105-119. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=86315692002>
- Ford TE. (1999). Microbiological safety of drinking water: United States and global perspectives. *Environ Health Perspect*. 107(1):191-206.
- Guevara SA., y J.A. Lara P. (2015). Agua, pobreza y uso del tiempo en México: Análisis cuantitativo como sustento del diseño de una política pública de doble dividendo, *Revista Electrónica Nova Scientia*, N° 15 Vol. 7 (3). ISSN 2007 - 0705. pp: 462 – 481
- Guías para la calidad del agua de consumo humano; Organización Mundial de la Salud. (2018), Ginebra, Suiza: Licencia: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. 4° ed. Pp 41-56.
- Hayes C, Elliot E, Krales E, Downer G (2003). Food and water safety for persons infected with human immunodeficiency virus. *Clin Infect Dis* 36(2): 106-109.

- INEGI 2010. Censo de Población y Vivienda (2010), México: INEGI. Disponible en: www.beta.inegi.org.mx/proyectos/ccpv/2010/
- Naciones Unidas. (2018). The United Nations World Water Development Report 2018 (UNWWDR2018). unesdoc.unesco.org/images/0026/002614/261424e.pdf
- Objetivos de Desarrollo Sustentable 20130. Programa de Naciones Unidas para el Desarrollo. <http://www.mx.undp.org/content/mexico/es/home/post-2015/sdg-overview.html>
- Oficina Regional para Europa de la Organización Mundial de la Salud. (2014). Manual para el desarrollo de planes de seguridad del agua: metodología pormenorizada de gestión de riesgos para proveedores de agua de consumo. Revisado el 27 de julio del 2018. http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/75142/1/9789243562636_spa.pdf
- Organización Mundial de la Salud. Agua y Salud. OPS/HEP/99/33 <http://www.bvsde.paho.org/acrobat/aguasa.pdf>
- OMS. (1997) Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 3. Surveillance and control of community supplies. Ginebra, Organización Mundial de la Salud.
- OMS. (2010). Declaración de Adelaida sobre la salud en todas las políticas. “Hacia una gobernanza compartida en pro de la salud y el bienestar”. http://www.who.int/social_determinants/spanish_adelaide_statement_for_web.pdf
- O.M.S. (2017). Progresos en materia de agua potable, saneamiento e higiene, actualización de 2017 y línea de base de los ODS. http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/coverage/jmp-update-2017-graphics/es/
- OMS. Seguimiento del suministro de agua, el saneamiento y la higiene. (2017b). Revisado 20 de agosto del 2018 <http://www.who.int/es/news-room/factsheets/detail/drinking-water>
- Patz JA et al. (2000). The Potential Health impacts of climate variability and change for the United States: executive summary of the report of the health sector of the U.S National Assessment. *Environ Health Perspect*; 108 (4): 367-76.
- Popkin BM, D'Anci KE, Rosenberg IH. Water, hydration, and health. *Nutr Rev*. (2010), Aug; 68(8): 439–458).
- Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). (2002). Plan de Implementación de la Cumbre Mundial de Desarrollo Sustentable. <https://www.cepal.org/cgi-bin/getProd.asp?xml=/prensa/noticias/comunicados/0/10900/P10900.xml&cxls=/prensa/tpl/p6f.xsl&base=/tpl/imprimir.xslt>
- Sandín Vm, Sarría, SA. (2018). Evaluación de impacto en salud: valorando la efectividad de las políticas en la salud de las poblaciones. *Rev. Esp. Salud Pública* [Internet]. (2008) Jun [citado 2018 Ago 30]; 82(3):261-272.

- Disponible en: http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1135-7272008000300003&Ing=es
- Straub TM, Chandler DP. (2003). Towards a unified system for detecting waterborne pathogens. *J Microbiol Methods*. 53:185-197.
- Theron J, Cloete TE. (2002). Emerging waterborne infections: contributing factors, agents and detection tools. *Crit Rev Microbiol* 28(1): 1-26.
- United Nations. (2013) World Water Day. Sitio web: Disponible en: <http://www.unwater.org/water-cooperation-2013/water-cooperation/facts-and-figures/en/>
- United States Environmental Protection Agency.(1999). Office of Water (4606) Washington, DC 20460. EPA 816-K-99-001. Drinking Water and health. <http://www.epa.gov/safewater/dwh/dw-health.pdf>
- Watkins,K. (2006). Informe sobre Desarrollo Humano (PNUD), Más allá de la escasez: Poder, pobreza y la crisis mundial del agua. Consultado en; http://hdr.undp.org/sites/default/files/hdr_2006_es_completo.pdf
- WHO water, sanitation and hygiene strategy 2018-2025. (2018). Developing drinking-water quality regulations and standards. WHO/CED/PHE/WSH/18.03.
- World Health Organization. (2001). Water quality—Guidelines, standards and health: Assessment of risk and risk management for water-related infectious disease. Ed. L. Fewtrell y J. Bartram. Publicado en 2001 por IWA Publishing en nombre de Organización Mundial de la Salud. Revisado el 6 de agosto de 2018 http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/whoiwa/en/
- World Health Organization. (2017). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition incorporating the first addendum. apps.who.int/iris/bitstream/10665/254637/1/9789241549950-eng.pdf

Capítulo 1.4

Problemas e impactos de la contaminación sobre el recurso hídrico del estado de Hidalgo, México

Víctor A. Nolasco Arizmendi¹
Edgar Vázquez Núñez²
Galdy Hernández Zarate³
Alfredo Moctezuma Martínez¹
Theddy Yerena López Ugarte¹
Sonia Hernández González⁴

¹Universidad Tecnológica de Tula-Tepeji, Av. Universidad Tecnológica No. 1000, Col. El 61, El Carmen, Tula de Allende, Hidalgo, México. Tel. +52 (773)7329100 ext. 371. victoralfredo.nolasco@utt.edu.mx; alfredo.moctezuma@utt.edu.mx; theddyerena.lopez@utt.edu.mx.

²Departamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica, División de Ciencias e Ingenierías, Universidad de Guanajuato, Campus León, Lomas del Bosque 103, Lomas del Campestre, MX37150. Tel. +52 (477)7738357 ext. 8466. edgar.vazquez@ugto.mx

³Colegio de Postgraduados-Campus Veracruz, Carretera Federal Xalapa-Veracruz Km88.5. Predio Tepetates, Municipio de Manlio Fabio Altamirano. C.P. 91960. Veracruz, México. Tel: +52 (229)2010770. hernandez.galdy@colpos.mx

⁴Universidad Tecnológica de Tula-Tepeji, Av. Universidad Tecnológica No. 1000, Col. El 61, El Carmen, Tula de Allende, Hidalgo, México. Tel. +52 (773)7329100 ext. 371.

Autor para correspondencia: sonia.hernandez@utt.edu.mx

La problemática asociada a la contaminación del agua

Se estima que las primeras civilizaciones florecieron a lo largo del Nilo, el Tigris y el Éufrates en la antigua Mesopotamia, en el río Indo en India y Huang-He en China debido a su ubicación cerca de las fuentes de agua (Kumasi, 2011). En los primeros días de la existencia del hombre, la cantidad de desechos que se generó fue pequeña. Más tarde, cuando se establecieron asentamientos humanos y ciudades más grandes, la eliminación de desechos comenzó a causar la contaminación obvia de calles y de los recursos hídricos. De acuerdo con Kumasi, (2011), la UNESCO en el 2003, alrededor de 2 millones de toneladas de desechos por día se eliminan dentro del agua que se distribuye, incluidos los desechos industriales, los

desechos humanos y los desechos agrícolas, como los fertilizantes, los plaguicidas y residuos de pesticidas.

La contaminación del ambiente se produce por la incorporación de cualquier tipo de energía, organismo o sustancia, que afecta las características de los ecosistemas, modificando negativamente sus propiedades y su capacidad para asimilarlas o degradarlas. Su entrada se realiza como consecuencia de las actividades antropogénicas, aunque también se puede producir de forma natural. De manera general, los contaminantes se clasifican en: contaminantes orgánicos e inorgánicos (Delgadillo-López y col., 2011).

Los contaminantes de las descargas industriales y alcantarillados, además de encontrar su manera de aparecer en depósitos de agua y ríos, también se están filtrando en el suelo para contaminar las fuentes de agua. La contaminación del agua ocurre cuando se descargan materiales externos, mientras se va degradando la calidad del agua. El agua contaminada puede tener presencia de contaminantes que pueden ser de tipo orgánico o inorgánico y que pueden estar representadas por químicos dañinos y tóxicos, metales pesados, pesticidas así como desechos de la industria aunado a un color indeseable, olor, sabor, turbiedad, virus, bacterias, protozoarios y helmintos, entre otros. (Dawodu, 2015).

La identificación de la calidad del agua resulta necesaria e importante como una estrategia para el manejo de los recursos hídricos (Hakanson y col., 2000); sin embargo, tanto en el entorno nacional como en el contexto internacional los desafíos relacionados con los recursos hídricos son un reto para los gobiernos, debido a la creciente escasez de agua y a la incertidumbre en cuanto a los efectos asociados a las personas, la energía, los alimentos además de los ecosistemas. Siendo uno de los factores de escasez, la degradación de la calidad ocasionando a su vez una reducción en la disponibilidad y reúso del agua dulce (UNESCO, 2014).

A partir de la observación de la creciente problemática del agua, un sector amplio de la población en México, generó un debate significativo sobre la posibilidad y la conveniencia de proteger este recurso constitucionalizando el derecho fundamental al agua, basado en la conciencia de que este recurso es escaso y está en grave peligro (Gutiérrez, 2008). Por lo que en el 2010, la Organización de las Naciones Unidas reconoce que el derecho al agua potable y el saneamiento debe ser un derecho humano esencial para el pleno disfrute de la vida y de todos los derechos humanos (Resolución A/RES/64/292); promoviéndose a través del Programa Hídrico Internacional (PHI) en su octava fase 2014-2021, la seguridad hídrica la cual debe ser entendida como “la capacidad de una determinada población para salvaguardar el acceso a cantidades adecuadas de calidad de agua aceptable, que permita sustentar tanto la salud humana como la del ecosistema”(UNESCO, 2014).

Los recursos hídricos en México, al igual que el resto del mundo, se encuentran bajo una presión creciente. El crecimiento demográfico, la urbanización y el incremento en el consumo de agua en los hogares, la agricultura y la industria, han aumentado significativamente el uso global del agua hasta un 60% en agricultura (Guzmán y col., 2011). Ante esta problemática, el saneamiento del agua residual, adquiere más importancia para asegurar su recolección, conducción, tratamiento y adecuada disposición en los cuerpos receptores, en condiciones que no perjudiquen al ambiente y la salud de la población (Jiménez, y col., 2004).

En México, se han delimitado 1,471 cuencas hidrográficas que, con propósitos administrativos la Comisión Nacional del Agua ha agrupado en 731 cuencas, que a su vez conforman 37 regiones hidrológicas, nuevamente agrupadas en 13 regiones económico administrativas. Por su parte, el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático las agrupó en 393 cuencas regionalizadas de acuerdo a sus características socioambientales y económicas (Cotler, 2010).

México enfrenta en la actualidad grandes problemas, entre los que destaca la disminución acelerada de la disponibilidad de agua en las zonas más pobladas y la creciente contaminación de los cuerpos de agua, susceptibles de servir como fuente de abastecimiento; esto ha propiciado un aumento en la extracción y el consumo de agua, que se traduce en una mayor generación de agua residual (Can y col., 2018).

En este sentido el Estado Mexicano, enfrenta un desafío para que los municipios provean servicios de tratamiento y disposición del agua residual y cumplir con el derecho humano al agua; ya que en México sólo se tratan en promedio 99.8 m³/s, de los 210 m³/s de agua residual colectada en los sistemas formales de alcantarillado (Semarnat, 2014).

Así el Plan Nacional de Desarrollo 2013-2018, menciona que uno de los retos importantes es el aumentar el tratamiento de agua residual colectada más allá del 47.5% del agua tratada actualmente, teniendo como parte de sus líneas de acción, el incrementar la cobertura y mejorar la calidad de los servicios de agua potable, alcantarillado y saneamiento. Por su parte, el Plan Hídrico Nacional 2014-2018, incluye como una de sus estrategias el sanear el agua residual municipal e industrial por medio de la construcción de nueva infraestructura de saneamiento, como lo ha sido la construcción y puesta en marcha de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales ubicada en el municipio de Atotonilco de Tula en el estado de Hidalgo.

Sin embargo, si se observa como ha sido el manejo del agua en México, se pueden ver diferentes fases en la madurez del Estado frente al manejo del recurso hídrico, de acuerdo con Mussetta (2009) se diferencian: 1) la etapa donde la política hidráulica impulsada durante parte del siglo XX se centró en privilegiar la construcción de infraestructura y el aprovechamiento del agua, sin tomar en cuenta

los efectos sobre el medio ambiente; 2) posteriormente, en las primeras décadas de la segunda mitad del siglo XX, agua fue sinónimo de alianza con el sector agropecuario, 3) en la década de los noventa estuvo marcada por los procesos de reforma del Estado donde se adoptaron valores de cuidado y protección ambiental.

A pesar de lo anterior, y de la voluntad de realizar diversos instrumentos que apoyan a la Política Ambiental y a su vez a la Política hídrica en México, la situación de la degradación y cambios en la calidad del agua, cobra mayor relevancia cuando en la actualidad se ha potenciado el desarrollo y crecimiento urbano e industrial de la zona centro de la República Mexicana, lo que representa grandes inversiones de capital y disposición de recursos naturales, resultando muy evidente que el acelerado y desproporcionado crecimiento poblacional e industrial en zonas específicas del país como el estado de Hidalgo, ha traído grandes impactos ambientales, específicamente en los municipios enmarcados por el denominado Valle del Mezquital, que cabe señalar, ésta región es una de las más contaminadas y degradadas.

Recurso hídrico del Valle del Mezquital

El estado de Hidalgo se encuentra ubicado $21^{\circ} 23' 55''$ al norte, $19^{\circ} 35' 52''$ al sur, $97^{\circ} 59' 06''$ al este, $99^{\circ} 51' 34''$ al oeste; cuenta con 84 municipios, de los cuales la principal actividad realizada en la mayoría de estos es la agricultura, seguido de la ganadería y la pesca (INEGI, 2017). El agua superficial en el estado de Hidalgo están representada por los ríos Actopan, Temporal, Avenidas, Tula, Mezquital y Hondo. En cuanto al agua subterránea, se tienen 21 acuíferos de los cuales 2 están sobreexplotados; los acuíferos con mayor reserva son: Actopan – Santiago de Anaya, Valle del Mezquital, Tecocomulco e Ixmiquilpan (INEGI, 2018).

El Valle del Mezquital dentro de éste estado cubre más de 7,000 kilómetros cuadrados en el límite septentrional mesoamericano, comprendiendo el occidente del estado de Hidalgo, parte norte del Estado de México y una zona limitada del sureste del estado de Querétaro (figura 1). Su delimitación se basa en aspectos culturales, históricos y ecológicos con énfasis en los hidrológicos, es decir, en la localización de los parteaguas de las subcuencas de los cauces afluentes del río Tula y San Juan; los ríos Alfajayucan, Arroyo Zarco, Rosas, Salado, Tecozautla, Tlautla, Actopan y Tula (López & Fournier, 2009).

Aunado a estas aportaciones hídricas naturales, las descargas de diferentes cauces superficiales y de drenaje profundo de la Ciudad de México son conducidas hasta el Río Tula y transportadas a cielo abierto hasta la Presa Endhó. Señalando que a lo largo de su cauce de más de 24 kilómetros, el Río Tula tiene además aportaciones naturales de otros cuerpos de agua, principalmente de la Presa Requena y de los ríos Tlautla y Rosas, como se muestra en la figura 2.

El Valle de Mezquital, localizado a 60 kilómetros al noroeste de la zona metropolitana de la Ciudad de México, es el sitio del parque industrial de Tula-Tepeji donde ocurre actividad antropogénica intensiva, incluyendo el refinamiento del petróleo, generación y extracción de la piedra caliza y producción del cemento, así como de la industria textil. Es el sitio de la refinería más grande de México y del uso de combustible termoeléctrico para el uso de la central eléctrica, y se ha estimado que juntos contribuyen al 90% de la contaminación en la Región. (Sosa y col., 2013).

La escasez de agua para uso urbano y la cada vez mayor dependencia del riego para la producción agrícola en zonas de rápido crecimiento demográfico, han contribuido a que aumente el interés en el reúso del agua (Cifuentes y col., 1994). En el caso de la región del Valle del Mezquital, desde hace más de 100 años se ha utilizado el agua residual que proviene de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) con fines agrícolas (Vázquez-Alarcón y col., 2001); los residuos industriales, agroquímicos así como metales pesados, arrastrados desde ésta gran urbe, y los contenidos en los suelos de la región, que por la naturaleza geomorfológica de la región agrícola donde está embebida; han contribuido significativamente al incremento en la concentración de los metales pesados, generando un proceso de acumulación (Prieto y col., 2015b) cuestión que ha traído consigo innumerables efectos negativos en el ambiente y la salud poblacional.

Figura 1. Ubicación geográfica del Valle del Mezquital. Fuente: López & Founier, 2009.

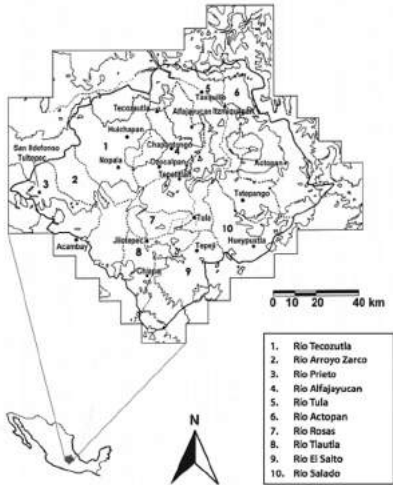


Figura 2. Localización de las corrientes de agua que llegan al Valle del Mezquital provenientes de corrientes naturales y del Tunel Emisor Central. Fuente: Lesser-Carrillo, y col., 2011.



La problemática actual en la región del Valle tiene su origen entre los años de 1973 y 1975 durante el sexenio de Luis Echeverría Álvarez en el cual la presa Endhó se convirtió en el depósito de agua negra proveniente de la Ciudad de México (Muñoz 2014, citado por Olgún, 2017), ésta agua se compone del 47% de desechos industriales y el 53% de desechos domésticos, las cuales han sido aprovechadas por los campesinos locales para el cultivo de cereales, vegetales, hortalizas y alimento para ganado beneficiando a un total de 85,000 hectáreas de tierras de cultivo. Lo anterior, a través de los años ha dado lugar a la bioacumulación y movilidad de metales pesados en los cuerpos de agua (superficiales y subterráneos) existentes en el estado de Hidalgo.

Efectos en el suelo y en la salud por el uso de agua residual

Los componentes residuales en el agua pueden ser variados, tanto compuestos orgánicos como inorgánicos, dentro de estos, Guadarrama-Brito y Galván (2015) mencionan que los metales pesados pueden ser alojados en la matriz del suelo; su concentración dependerá de la textura del suelo, el porcentaje de materia orgánica y su paso a los mantos acuíferos, así como a plantas y animales. Es así que las formas de ingreso al cuerpo humano se pueden dar por diferentes formas, por bioacumulación o causando toxicidad cuando son ingeridos en niveles altos desarrollando efectos adversos, desde daños renales hasta la muerte.

Los principales contaminantes inorgánicos dispersos en el agua, son originados por medio de descargas domésticas, agrícolas o bien por actividades industria-

les (Navarro y Navarro, 2003); dentro de estos se pueden encontrar a los cloruros, nitratos, sulfatos y carbonatos, también desechos ácidos, alcalinos y gases tóxicos disueltos en el agua tales como los óxidos de azufre, de nitrógeno, amoníaco, ácido sulfhídrico y cloro (Wihlock, 2009). Los cloruros ocasionan toxicidad en plantas; sulfatos y carbonatos ocasionan problemas de sodicidad y salinidad en los suelos (Navarro y Navarro, 2003), mientras que los nitritos, causan eutrofización y cianosis, cuyos efectos en humanos pueden ser graves (Alloway, 2013).

Dentro de estos contaminantes se pueden mencionar también a los metales pesados, término utilizado para metales o metaloides que tienen potencial tóxico (Alloway, 2013).

Los metales son componentes propios de la naturaleza ubicados en la corteza terrestre, al ser parte fundamental de las funciones bioquímicas y fisicoquímicas en los organismos son imprescindibles para el mantenimiento de los sistemas bioquímicos de los mismos, aunque también pueden actuar como potentes tóxicos, para los ecosistemas y los mismos seres vivos (Al-Kashman, 2004).

Los metales pesados se encuentran generalmente en forma de minerales, sales u otros compuestos. No pueden ser degradados de forma natural o biológica ya que no poseen funciones metabólicas específicas para los seres vivos (Prieto y col., 2009). Sin embargo, estos metales pesados pueden estar contenidos en residuos industriales que, sin previo tratamiento y por una mala disposición final, se puedan depositar en sistemas acuíferos, teniendo como resultado la contaminación de todo un sistema de abastecimiento de agua (Duffus, 2002). Ahora bien, también es cierto que la presencia de metales pesados en el agua residual en rangos de 50 a 100 ppm y el uso de la misma para riego de cultivos, pueden llevar a la acumulación de estos metales en el suelo y su absorción mediante las raíces o por la deposición en el follaje de partículas en plantas, tal es el caso de mercurio, cromo y plomo (Mor y Ceylan, 2008).

Uno de los metales pesados que se pueden encontrar es el mercurio, donde la exposición a altos niveles (de 25 hasta 220 mg/kg) puede ocasionar daño permanente a los riñones, cerebro y posee efectos teratogénicos; cuando la exposición es por corto tiempo, causa lesiones en pulmones, náuseas, vómitos, diarrea y aumento de presión sanguínea (ASTDR, 2005). El plomo está asociado a la industria agrícola y se ha demostrado que sus efectos son adversos a quienes están en exposición continua, en varones en edad adulta, ocasiona daño cromosómico (Yucra y col., 2008), cambios en los niveles de testosterona y también se considera un neurotóxico (Matte, 2003). En relación al cromo, se ha identificado que si se ingiere en niveles altos puede producir náusea, vómitos y diarrea, se puede indicar la toxicidad que presenta en su forma hexavalente, la cual puede causar erupciones cutáneas, irritaciones, sangrados de nariz, debilitamiento del sistema inmune,

malestar estomacal y úlceras, también está asociado a cáncer de pulmón (Chavez, 2010). En relación al cobre se ha identificado que concentraciones altas del mismo (38 mg/kg) pueden causar daños a hígado y riñones. (ATSDR, 2005).

Otro de los considerados como contaminante es el arsénico, éste puede ocasionar alteraciones de la piel con efectos secundarios en el sistema nervioso, respiratorio y gastrointestinal (Carabantes & Fernicola., 2003), la toxicidad del arsénico en el humano puede ser aguda en una exposición corta a altas concentraciones y crónica como consecuencia de constante exposición a bajas concentraciones pero que pueden originar daños al hígado, causar cáncer de riñón y vejiga (Prieto y col., 2015a); el níquel, en el cuerpo puede ocasionar embolia en el pulmón, fallos respiratorios, anomalías congénitas, asma y bronquitis crónica, también puede provocar reacciones alérgicas y desórdenes del corazón (ATSDR, 2005).

Cuando la concentración de metales pesados, rebasa los límites máximos permisibles marcados en la NOM-021-RECNAT-2000, en los suelos agrícolas, uno de los efectos posibles es la inhibición del desarrollo de las plantas, limitación en su crecimiento o disminución de las poblaciones microbianas presentes; al igual que pueden provocar la inactivación enzimática, derivados de la formación de enlaces químicos con proteínas, causando daños irreversibles en los diferentes organismos (Prieto y col., 2009).

En el agua, los contaminantes inorgánicos tienen un tiempo de residencia medio; tienen un alto daño en los organismos, ya que la vía de entrada es directa y su uniformidad de dispersión es media (Zúñiga, 1999). El comportamiento que estos metales tengan en el suelo, dependerá de las características físicas y químicas que tengan los suelos en cuestión, tales como textura, capacidad de intercambio catiónico, pH y conductividad entre otros (Prieto y col., 2009). El bicarbonato constituye la forma química de mayor contribución a la alcalinidad. Dicha especie iónica es particularmente importante cuando hay gran actividad fotosintética de algas o cuando hay descargas industriales en un cuerpo de agua (Montelongo y col., 2011).

En el Distrito de Riego 003, se han realizado varios estudios de calidad de agua, así por ejemplo: Siebe (1994), describió que en este distrito se ha regado durante 80 años con aguas negras, en dicho estudio, se encontró tres veces más acumulación de metales pesados en el suelo regado con aguas negras, donde el cadmio (0.005 a 0.006 mg/l) fue el más disponible, esto es comparación con suelos con las mismas características, pero regados con agua de pozo.

En el 2001, Vázquez y col., llevaron a cabo un estudio donde determinaron la concentración de cadmio, níquel y plomo, en suelo, aguas residuales y cultivos, donde se demostró que a medida que hay exposición a la fuente, los cultivos acumulan metales pesados, actualmente son más de 100 años de uso de agua residual

donde han cambiado los hábitos de consumo de la población, donde se utilizan grandes cantidades de productos de limpieza personal, de casa, así como alimentos y desechos de fármacos, sólo por mencionar algunos, que también van a los sistemas de drenaje.

Por su parte Montelongo y col., en el 2008, realizaron una modelación de la calidad del agua del Río Tula, a través del sistema QUAL2E, que permite configurar los principales parámetros de calidad del agua, como lo es oxígeno disuelto (OD), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), nutrientes, organismos coliformes entre otros. Como resultado de dicho análisis, se encontró que de los 35 sitios muestreados, en cuanto a materia orgánica, 50% sitios fueron encontrados con excelente calidad, mientras que un 44.8% de las muestras, referente al DBO van de excelente a aceptable calidad.

Un estudio realizado en el 2011 por Lesser-Carrillo y colaboradores, detectaron en pozos para suministro doméstico la presencia de sodio (mayor a 0.05 mg/l) y sólidos disueltos totales (mayor a 1000 mg/l), por encima de los límites máximos permisibles de acuerdo a la normatividad mexicana (NOM-127-SAA1-1994), en zonas pertenecientes al Distrito 003 de riego; también se detectó en sus niveles máximos permisibles la presencia de arsénico (mayor a 0.05 mg/l), fluoruro (mayor a 1.5 mg/l) y plomo (mayor a 0.025 mg/l). Además de que detectaron la presencia de coliformes totales y fecales en aguas subterráneas, por lo que cabe mencionar que los microorganismos provenientes de heces fecales constituyen un riesgo para la salud pública.

Particularmente en el municipio de Tepeji del Río de Ocampo, la Presa Requena recibe aguas residuales de origen municipal e industrial las cuales tienen concentraciones elevadas de diversos compuestos, entre los que se encuentran sólidos disueltos y en suspensión, fósforo, grasas y aceites, al igual que detergentes, plaguicidas, sustancias orgánicas, sales solubles, metales y microorganismos patógenos que alteran la calidad del agua (IMTA, 2001). Como lo indica también Perea, y col., 2012, encontraron que al analizar el agua de dicho embalse, existen concentraciones de cadmio y mercurio derivado de las características hidrogeológicas del terreno y/o asociado a la actividad regional. Perea-Cantero, y col, (2010) reportaron de igual manera concentraciones de cadmio y de plomo del orden de 0.05 ppb, encontradas también dentro del mismo estudio en los tejidos de los peces comestibles de la presa como lo es la Tilapia roja.

A su vez, el Ordenamiento Ecológico Territorial de Tepeji del Río de Ocampo (2004), indica que conforme a criterios de la calidad del agua establecidos por la CONAGUA, el embalse se considera contaminado y no apto para la recreación, la pesca y la vida acuática ni para el abastecimiento público, el cual requiere un tratamiento secundario; cabe mencionar que la Presa Requena ha sido considera

da como un cuerpo de agua eutrófico (Valdez, 2012), de tal forma que incluso la calidad del agua del embalse ha afectado el hábitat de los organismos, teniendo como parte de esta problemática que la especie de pez *Girardinichtys viviparus* desapareció del embalse (Navarrete, *et. al*, 2003, citado por Valdez, 2012).

Las características de este embalse (Presa Requena) refieren de un sistema impactado de baja calidad de agua. Haciendo notar que en él se realiza la descarga de aguas residuales municipales de localidades como Tlaxinacalpan y Tepeji Centro por medio de la barranca “Los Conejos”, lo que contribuye a la degradación y contaminación del embalse.

En el caso del municipio de Mixquiahuala, se llevó a cabo un estudio por Repper y col, (2011), en el cual se evidencia la presencia de metales pesados extraíbles en suelo (Pb, Ni, Cd, As y Cr), teniendo como elementos de mayor disponibilidad al Pb, Ni y Cd, sin embargo, es de suma importancia mencionar, que aunque las concentraciones encontradas son importantes, se encontró que el Pb, Ni y Cd no tienden a acumularse en los suelos agrícolas estudiados y que las concentraciones de los metales pesados encontradas cumplen con los límites establecidos por la NOM-021-Semarnat-2000.

Es importante mencionar también que existen estudios como el realizado por Cervantes-Mendez y Armenta (2004) donde se menciona que hay una relación muy estrecha de la calidad del agua con respecto a la estructura geológica del Valle del Mezquital, como sucede en otras zonas del estado como lo es Zimapan.

Para la región de Ixmiquilpan Nuñez, (2015), llevó a cabo un análisis cualitativo sobre la calidad del agua y sus efectos en la salud humana, en él se toma registro desde el punto de vista ambiental, de las consecuencias del riego con agua negra, enfermedades y daños a la salud humana. Menciona, además, que la presencia en aguas residuales de compuestos químicos provoca en suelos salinos y con una estructura deficiente, resta fertilidad, lo que disminuye la producción agrícola de la región de hortalizas más grande del estado.

En el Valle de Amajac en el municipio de Atotonilco el Grande, se han realizado diversos estudios correspondientes a la calidad del agua, es así que la CNA (2000-2003 citado por Álvarez y col., 2006) realizó la determinación de 32 características del agua, encontrando valores por encima de los límites máximos permisibles de acuerdo a la normatividad mexicana (NOM-127-ssa1-1994) aplicable en turbiedad, coliformes y sólidos totales.

Por su parte Hernández (2016) indica que las aguas del Río Tulancingo, también en el estado, presenta valores superiores establecidos por la norma para sólidos solubles, sólidos totales, oxígeno disuelto y coliformes fecales y totales.

En la ciudad de Zimapan se llevó a cabo la caracterización del agua subterránea que abastecen al distribuidor general, resultando que las aguas presentaron

altas concentraciones de arsénico. de acuerdo a lo mencionado por Pérez, y col., (2003) y Miu, 1998 citado por Prieto y col., 2015, quienes además demostraron la presencia de altas concentraciones de plomo y antimonio; lo cual, es importante destacar, es derivado de los procesos de mineralización de rocas de carbonato así como de procesos antropogénicos como el vertido de desechos mineros (Prieto y col., 2015).

Apan, es un municipio vulnerable a la contaminación de sus mantos acuíferos, ello derivado a que tiene una actividad agrícola con áreas de riego y de servicios públicos que genera agua residual que se dispone sin tratamiento previo en los afluentes de agua de la región; lo que representa un riesgo asociado a la salud humana y el ambiente por la presencia de microorganismos patógenos y metales pesados, los cuales no se eliminan de los cuerpos de agua por procesos naturales y que además son bio-acumulables en el cuerpo humano (Hernández-González y col., 2017).

El agua subterránea de este municipio, tiene una concentración de iones calcio y magnesio que no supera el límite de 75 ppm para considerarse como agua moderadamente dura, sin embargo, también presenta iones sodio, hierro y manganeso. Para los valores de hierro se superan los límites máximos permisibles establecidos en la NOM-127-SAA1-1994 y en algunos casos también la concentración de manganeso supera dichos valores. Cabe mencionar, que la presencia de manganeso en la región de Apan están relacionadas con las actividades antropogénicas, así como con la industria del hierro y el acero en el municipio, además por el aporte doméstico y actividades de las agroindustrias las cuales se infiltran al subsuelo (Julián Soto, 2010; Hernández-González, y col., 2017). De igual forma Rivera-Rodríguez y col. (2018), reportan que en la concentración de manganeso en la localidad de Santa Cruz es extremadamente alta de acuerdo al índice de calidad de agua calculado por ellos, lo cual puede representar daños a la salud.

El uso del agua en la subcuenca de Apan es un ejemplo de la demanda creciente de agua para uso agrícola y doméstico. El agua en esta subcuenca Apan-Tochac tiene un pH neutro, los cationes presentes en orden decreciente son: Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} y K^{+} , y los aniones más abundantes en el mismo orden son: HCO_3^{-} , Cl^{-} , SO_4^{-2} . Se indica una mineralización baja del agua local. Los contenidos de metales pesados, la presencia de bacterias coliformes, mesófilas y sustancias que reaccionan al azul de metilo en aguas subterráneas locales indican la existencia de contaminación antropogénica en Apan. Entre los metales encontrados se tiene en menor concentración el Cu, Zn y Co; con base en los estudios realizados el agua es ligeramente alcalina en el municipio de Apan y la zona de la cuenca Apan-Tochac, con ligeros problemas de salinidad durante el año debido principalmente a los iones calcio, carbonato, sodio y cromo (Huizar y col., 1998).

Si bien es cierto, no todas las áreas dentro del estado están afectadas por la llegada de aguas residuales, si es importante mencionar que el crecimiento poblacional en muchos de los municipios del estado se ha incrementado exponencialmente y muchas de las áreas de mayor afectación están ubicadas dentro del área Metropolitana de Pachuca que aunque no presenta afectaciones directas en cuanto a la convergencia del agua residual, si presenta grandes problemáticas derivadas al crecimiento poblacional, lo cual implica nuevos retos, con mayor énfasis en el abastecimiento del agua de calidad, así como lo menciona Ceballos (2017). Aunado a ello es necesario hacer énfasis de que existen zonas dentro del estado de Hidalgo donde la calidad del agua es aceptable como el realizado por Galván (2017) en el acuífero Huichapan-Tecoautla.

Conclusiones

El estado de Hidalgo es un gran estado lleno de innumerables bellezas y recursos, sin embargo, dentro de su territorio se encuentran zonas altamente impactadas en cuestión del recurso agua, ya que a pesar de que se pueden tener zonas con abundante cantidad de agua y excelente calidad, así también se pueden observar que existen zonas de alto impacto ambiental como lo es el Valle del Mezquital.

Sin duda la escases por perdida de calidad el agua será un tema que seguirá en boga durante mucho tiempo y el Estado Mexicano así como el estado de Hidalgo enfrentan grandes retos para propiciar soluciones de tratamiento eficaz que puedan llevar a mejorar la calidad del agua disponible, enfrentado cuestiones inminentes el inicio de operaciones del Túnel emisor oriente con un mayor aporte de aguas negras a la región, así como la misma naturaleza geomorfológica de la región.

Por lo que se requiere no sólo de tratamientos adecuados para lograr que las descargas de agua que llegan al estado sean de mejor calidad, sino también se requiere de trabajar en una educación y cultura ambiental que contribuyan a la disminución en las descargas de agua residual con contaminantes desde el origen y además se requiere de un compromiso por parte de aquellos actores que tengan actividades productivas que enfrenten los recursos hídricos ya sea por emisiones y/o descargas, así como promover en la población en general un consumo responsable se considera necesario; ya que independientemente de que existen tecnologías disponibles para solucionar estos problemas, no afectar más el estado general de los recursos es lo primordial.

Agradecimientos

Agradecemos profundamente la colaboración en la revisión interna del presente capítulo al Dr. José Alberto García Melo, quien apoyo con su tiempo y esfuerzo al escrutinio del mismo.

Bibliografía

- ASTRD (2005). Agency for toxic substances and disease registry, División de toxicología y medicina ambiental. *Resúmenes de Salud Pública-Níquel*.
- Al-Kashman, O. A. (2004). Atmospheric Environment, 6803–6812. Obtenido de: [http://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkposzje\)\)/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=70728](http://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkposzje))/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=70728)
- Alloway, B.J. (2013). *Heavy metals in soils, trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. 3ra edición. Springer, Reading, Reino Unido, 587 pp. DOI: 10.1007/978-94-007-4470-7
- Álvarez, A. J.; Rubiños P. R.; Gavi, R. F.; Alarcón, C. J.J.; Hernández, A. E.; Ramírez, A. C.; Mejía, S. E.; Pedrero A. F.; Nicolás, N.E. & Salazar, S. E. (2006). Índice de calidad del agua en la cuenca del río Amajac, Hidalgo, México: Diagnóstico y Predicción. *Revista Internacional de Botánica Experimental* 75: 71-83.
- Can, C. A.; Ramírez, A. C.; Ortega, E. M.; Trejo, L. C. & Cruz, D. J. (2008). Evaluación de la relación de adsorción de sodio en las aguas del río Tulancingo, estado de Hidalgo, México. *Tierra Latinoamericana* 26 (3).
- Carabantes, A. G. & Fernicola N.A.G.G. (2003). *Arsénico en el agua de bebida: un problema de salud pública*. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* 39: 365-372.
- Ceballos, S.G. (2017). Urban indicators in the Metropolitan Area of Pachuca, Hidalgo. *Landscape Architecture and Regional Planning*. 2(1). 1-12.
- Cervantes-Mendez, A., & Armienta, M.A. (2004) Influence of faulting on groundwater quality in Valle del Mezquital, México. *Geofísica Internacional*. 43 (3). 477-493.
- Chavez, A. (2010). *Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo*. *Revista Ingenierías*. Universidad de Medellín 9: 41-50.
- Cifuentes, E.; Blumenthal, U.; Ruíz, G.; Bennett, S. & Peasey, A. (1994) Escenario epidemiológico del uso agrícola del agua residual: El Valle del Mezquital, México. *Salud Pública de México*. 36 (1) 3-9.

- CNDH. (2018). Estudio sobre protección de ríos, lagos y acuíferos desde la perspectiva de los derechos humanos. CDMX. México.
- Cotler A., H. (2010). Las cuencas hidrográficas de México: Diagnóstico y priorización. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología. Fundación Gonzalo Río Arronte. ISBN 978-607-7655-07-7.
- Covarrubias, S. A. & Peña, J. J. 2017. *Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitoremediación*. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 33 (Especial Biotecnología e ingeniería ambiental) 7-21, 2017 DOI: 10.20937/RICA.2017.33.esp 01.01
- Dawodu Bukola, A. Z. (2015). Consequences of Anthropogenic Activities on Fish and the Aquatic Environment. *Poult Fish Wildl Sci*, 3 (2), 1-12.
- Delgadillo-López, A. E.; González-Ramírez, C. A.; Prieto-García, F.; Villagómez-Ibarra, J.R. & Acevedo-Sandoval, O. (2011). Fitorremediación: Una alternativa para la contaminación. *Tropical and Subtropical Agroecosystems* 14, 57-612.
- Diario Oficial de la Federación. (2000). Norma Oficial Mexicana NOM-021-Semarnat-2000. Que establece las especificaciones de Fertilidad, Salinidad y Clasificación de suelos, Estudio, Muestreo y Análisis. Fecha de publicación 21 de diciembre de 2002.
- Duffus, J. H. (2002). "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *De Gruyter*, 793-807.
- Galván, T., M.L. (2017) Caracterización Hidrogeoquímica y vulnerabilidad del acuífero Huichapan-Tecoautla, Estado de Hidalgo. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. Maestría en Geociencias Aplicadas. México. Tesis no Publicada.
- Guadarrama B. M. E. & Galván F. A. (2005). Impacto del uso de agua residual en la agricultura. *Revista Iberoamericana de las Ciencias Biológicas y Agropecuarias*. 4 (7) 2.
- Gutiérrez, R. (2008). El derecho fundamental al agua en México; Un instrumento de protección para las personas y los ecosistemas. *Cuestiones Constitucionales*. (18). 71-904
- Guzmán Soria, E.; García Salazar, J. A.; Rebollar Rebollar, S. & Hernández Martínez, J. Determinantes del consumo de agua por los sectores urbano e industrial en Guanajuato, México. Análisis Económico. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco Distrito Federal, México 26 (63), 199-213
- Hakanson, L.; Parparov, A.; Ostapenia, A. & Boulion, V. V. (2000). Development of a system of water quality as a tool for management. *INTAS, Brussels*.
- Hernández, D.A. 2016. *Metales pesados en el agua de lluvia*. Tesis Profesional. Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito. Bogotá, Colombia.

- Hernández, A. E.; Rubiños-P, E.; Amado-A, J.; Ramírez-A, C. & Gavi-Reyes, F. (2006). Contaminación del agua en el río Tulancingo, Estado de Hidalgo, México. *Gallardo JF (Ed)*, 335-341.
- Hernández-González, S.; Gómez, V. A.; Juárez-Yañez, P. & Hernández-Zárate, G. (2017). Determinación de hierro y manganeso en el agua subterránea del municipio de Apan, Hidalgo, México. *Reacción*. 5 (1) Septiembre-Diciembre 2017.
- Huizar, R.; Mendez, G. T. & Madrid, R. (1998). Patterns of groundwater hydro-chemistry in ApanTochac sub-basin, Mexico. *Hydrological Sciences Journal*, 43 (5), 669-685.
- IMTA. (2011). Informe Anual 2011. Conocimiento y Tecnología para la Gestión Sustentables del Agua. México
- INEGI. (2017). *Anuario Estadístico y Geográfico de Hidalgo 2017*. Obtenido de http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/Productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/nueva_estruc/anuarios_2017/702825095093.pdf
- INEGI. (2018). INEGI. Obtenido de <http://www.inegi.org.mx/geo/contenidos/recreat/hidrologia/default.aspx>
- Jiménez, B., Mazari, M., Domínguez, R., & Cifuentes, E. (2004). El agua en el Valle de México. *El agua en México vista desde la academia. Science Academy, Mexico*.
- Julián-Soto, F. (2010). La dureza del agua como indicador básico de la presencia de incrustaciones en instalaciones domésticas sanitarias. *Ingeniería, investigación y tecnología*. 11 (1), 167-177.
- Kumasi, G. (2011). Anthropogenic Pollution of Inland Waters: the Case of the Aboabo River in Kumasi, Ghana. *Journal of Sustainable Development*, 4 (6), 103-115.
- Lesser-Carrillo, L. E., Lesser-Illades, J. M., Arellano-Islas, S., & González-Posadas, D. (2011). Balance hídrico y calidad del agua subterránea en el acuífero del Valle del Mezquital, México central. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 28(3), 323-336.
- López, A., F. & Fournier, P. (2009). Espacio, tiempo y asentamientos en el Valle del Mezquital: un enfoque comparativo con los desarrollos de William T. Sanders. *Cuicuilco*. 47. 113-146
- Matte, TD. 2003. *Efectos del plomo en la salud de la niñez. Salud Publica Mex*. 45, 220-224.
- Montelongo, C., R.; Gordillo, M., J.A., Otaño, S., E.M.; Villagómez, I., J.R.; Acevedo, S., O.A. & Prieto, G., F. (2008). Modelación de la calidad del agua del río Tula, Estado de Hidalgo, México. *Dyan*. 15 (154) 5-18.

- Mor, F. & Ceylan, S. (2008). Cadmium and lead contamination in vegetables collected from industrial, traffic and rural areas in Bursa Province, Turkey. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 611–615.
- Mussetta, P. (2009). Participación y gobernanza. El modelo de gobierno del agua en México. *Espacios Públicos*. 12(25). 66-84.
- Navarro, S. & Navarro G. (2003). **Química Agrícola. El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida**. Editorial Mundi-Prensa. Madrid, España.
- Núñez G. A. L. (2015). *Caracterización de la problemática de las aguas residuales de Ixmiquilpan Hidalgo*. Tesis Profesional. Universidad Autónoma Metropolitana. CDMX, México.
- Olgún, M., J.E. (2017) Determinación de contaminantes inorgánicos y microbiológicos en pozos de agua cercanos a la presa Endhó. Universidad Tecnológica de Tula-Tepeji. Tesis No Publicada.
- ONU (2010). El derecho humano al agua y saneamiento. Resolución Aprobada por la 108va sesión plenaria. 28 de julio de 2010. A/RES/641232.
- Perea, C.R. A.; Alva, R., M. H.; Tarín, R., J. M.; Sánchez, R., J.C. & Barrera, J. I. (2012). Apreciación de cadmio, mercurio y asociación microbiana en sedimentos y suelos forrajeros del Valle del Mezquital del oro Estado de Hidalgo, irrigados por aguas residuales. En las memorias en extenso del Treceavo Congreso Nacional de Investigación Socioeconómica y Ambiental de la Producción Pecuaria. Colegio de Postgraduados. Universidad Autónoma de Chapingo. Primera Edición.
- Perea-Cantero, R. A.; Barrera-Jiménez, I.; Tarín-Ramírez, J.M. & Sánchez-Río, J.L. (2010) Bioindicador para el monitoreo de Cadmio y Plomo en Aguas Residuales. AMEQA-SETAC.
- Pérez M., F.; Prieto G., F.; Rojas H., A.; Galán V., C. A.; Marmolejo, S. C.; Romo, G. A.; Castañeda O.; Rodríguez A., J. A. & Barrado E. E. (2003). Caracterización química de aguas subterráneas en pozos y un distribuidor de agua de Zimapán, Estado de Hidalgo, México. *Hidrobiológica* 13 (2): 95-102.
- Prieto, M. J.; González, R. C. A.; Román, G. A.D. & Prieto, G. F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua (plant contamination and phytotoxicity due to heavy metals from soil and water). *10* (1), 29-44.
- Prieto, G., F.; Acevedo, S., O.A.; Pérez, M., F.; Prieto, M., J.; & Canales, F., R.A. (2015a) Arsenic contamination in groundwater in Zimapan, Hidalgo, México. *Desalination and Water Treatment*. 1-10.
- Prieto, G., F.; García, M., R; Prieto, M., J. & Benítez, M., M. (2015b). Impacto en salud por metales: Metodología clínico ambiental aplicada en Xochitlán, Valle del Mezquital, México. *Revista Cuaban de Salud y Trabajo*. 16(2). 16-24.

- Repper, C., J.; Pavel, M., R.; Rueda, J., A. & Alonso, A.L. (2011) Irrigation was water and heavy metals in agricultural soils of Mixquihuala, Hidalgo, Mexico. *International Journal of Irrigation and Water Management*.
- Rivera-Rodríguez, D.A.; Beltrán-Hernández, R.I.; Lucho-Constantino, C.A.; Coronel-Olivares, C.; Hernández-González, S.; Villanueva-Ibañez, M.; Nolasco-Arizmendi, V.; & Vázquez-Rodríguez, G.A. (2018). Water quality indices for groundwater impacted by geogenic background and anthropogenic pollution: case study in Hidalgo, México. *International Journal of environmental Science and Technology*.
- Segob. (2013). Plan Nacional de Desarrollo 2013-2018. México. Obtenido de: <http://pnd.gob.mx/>
- Semarnat (2014) Plan Nacional Hídrico 2014-2018. México. Obtenido de: http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Contenido/Documentos/PROGRAMA_Nacional_Hidrico_2014_2018_espa%C3%B1ol.pdf
- Siebe, C. (1994). Acumulación y disponibilidad de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el Distrito de Riego 003, Tula, Hidalgo, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 10 (1): 15- 21
- Sosa, G.; Vega, E.; González-Avalos, E.; Mora, V. & López-Veneroni, D. (2013). Air Pollutant Characterization in Tula Industrial Corridor, Central Mexico, during the MILAGRO Study. *BioMed Research Internationa* , 2013 (1), 1-13.
- Ordenamiento Ecológico Territorial de Tepeji del Río de Ocampo (2004) Municipio de Tepeji del Río de Ocampo. Obtenido de http://201.99.98.88/documentos/Tepeji_del_Rio/Propuesta_Tepeji_del_Rio.pdf
- UNESCO. (2014) Programa Hídrico Internacional Octava Fase “Seguridad Hídrica: Respuestas a los desafíos, locales, regionales y mundiales”. Plan Estratégico PHI-VIII 2014-2021. Traducción Comité Nacional de PHI de México e Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Valdez S., Z. (2012) Diagnóstico Ambiental en las inmediaciones del embalse Requena, Municipio de Tepeji del Río, Hidalgo. Tesis de Licenciatura No Publicada. Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Universidad Autónoma de México.
- Vázquez, A.; Cajuste, L.; Siebe, G.; Alcántar, G. & Bauer de la I., M. (2001). Cadmio, Níquel y Plomo en agua residual, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México. *Agrociencias*. 35. 267-274.
- Yucra S.; Gasco M.; Rubio J. & González G. F. (2008). Exposición ocupacional a plomo y pesticidas órganofosforados: efecto sobre la salud reproductiva masculina. *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Publica* 25: 394-402.
- Zúñiga, F. B. (1999). Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados, *Volumen 1*. (UADY, Ed.) (Ilustrada).

Capítulo 1.5

Bioindicadores y técnicas moleculares para evaluar la calidad microbiológica del agua

Galdy Hernández Zárate ¹

Marina Yolanda De la Vega Salazar ²

Jorge E. Zamora Castro ³

Sonia Hernández González ⁴

Estrella Lara Cortés ⁵

¹Colegio de Postgraduados-Campus Veracruz, Carretera Federal Xalapa-Veracruz Km 88.5. Predio Tepetates, Municipio de Manlio Fabio Altamirano, C. P. 91960. Veracruz, México. Tel. +52 (229) 201 07 70 hernandez.galdy@colpos.mx

²Refugia Centro para la Conservación de la Ecobiodiversidad A. C. Norte 87ª No. 36. Col. Clavería Azcapotzalco. C. P. 02080. CDMX, México. Tel. +52 (55) 53960466 marina_vesa@yahoo.com

³Universidad Tecnológica de Huejotzingo, Camino Real a San Mateo s/n, C. P. 74169. Santa Ana Xalmimilulco, Huejotzingo, Puebla. México. Tel. +52 (227) 275 93 00 ghb65@hotmail.com

⁴Universidad Tecnológica de Tula-Tepeji, Av. Universidad Tecnológica No. 1000, Col. El 61, El Carmen, Tula de Allende, Hidalgo, México. Tel. +52 (773) 732 91 00 ext. 371. sonia.hernandez@utt.edu.mx

⁵Complejo Regional Nororiental-Teziutlán. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Calle Arias y Boulevard s/n, C.P 73800. Teziutlán, Puebla. Tel. +52 (222)2295500 laracort@hotmail.com

Palabras clave: bioindicadores de contaminación, biomonitoreo, calidad del agua, métodos biomoleculares, patógenos

La presión que globalmente sufren los recursos hídricos ha generado una problemática muy amplia y compleja en todo el mundo. Los ecosistemas acuáticos han sido severamente dañados como consecuencia del estrés impuesto de forma directa o producida por las actividades humanas. Entre los problemas más álgidos se halla la turbidez extrema, la proliferación de patógenos emergentes, la aplicación de tóxicos como los herbicidas que causa la reducción drástica en la riqueza de especies, y el agotamiento de oxígeno que produce la mortandad masiva de peces dificultando el biomonitoreo con indicadores tradicionales. El mayor reto es identificar signos tempranos del deterioro. El uso de indicadores tiene la ventaja de producir una respuesta rápida mediante el uso de especies sensibles. A nivel

de individuos, el deterioro puede ser detectado monitoreando organismos blancos (Rapport 1992).

Biomonitoreo

Debido a la complejidad del impacto de los contaminantes en ecosistemas acuáticos, el uso de organismos como indicadores del agua dulce se ha venido desarrollando desde principios del siglo XX, siguiendo dos corrientes principales, primero para identificar los cambios ocasionados por las actividades antropogénicas y segundo para clasificar a los cuerpos de agua.

El concepto de indicadores biológicos de condición ambiental es originado en Europa a partir de los trabajos de Kolkwitz y Marsson en 1908 y 1909, creando el primer sistema de saprobios, identificando a un gran número de organismos indicadores de contaminación orgánica, con lo que se inició el uso de organismos acuáticos en el monitoreo biológico (Lobo 1997). Los invertebrados y las microalgas son por excelencia los grupos utilizados para evaluar los cuerpos de agua dulce. Sin embargo, la diversidad de especies puede ser analizada utilizando índices de diversidad. La utilización de índices bióticos permite dar forma numérica a un conjunto de datos sobre la composición de la flora y fauna, con el propósito de evaluar los efectos de la contaminación en las comunidades acuáticas.

El reconocimiento de que los efectos negativos de la contaminación se reflejan en la reducción de la diversidad de especies de la comunidad, ha llevado a la utilización de las medidas de diversidad como indicadores ambientales (Lobo 1997).

En el biomonitoreo comúnmente se emplea el concepto de especie indicadora que se define como aquellas especies que tienen requerimientos particulares de condiciones fisicoquímicas. Los cambios en la presencia/ausencia, número, morfología, fisiología o comportamiento, indican que algunas de las variables fisicoquímicas se encuentran fuera de su límite de tolerancia.

La determinación de la calidad biológica de un sistema acuático o de su grado de contaminación, se basa en el estudio de los efectos de los contaminantes sobre el conjunto de organismos que viven en él. La contaminación de un sistema acuático se manifiesta en las poblaciones por el desarrollo de dos fenómenos inversos y simultáneos, por una parte, la proliferación de especies selectivas y por otra la desaparición de la población inicial del medio de forma parcial o total.

Para determinar la calidad biológica del agua se pueden utilizar los siguientes métodos:

1. El método que utiliza las poblaciones acuáticas como marco de referencia (en el que la presencia o ausencia de los organismos es fundamental).

2. El método fundamentado por la existencia de organismos indicadores o característicos de un tipo de contaminación (Díaz-Agüero, 1995).

El monitoreo biológico junto con el monitoreo fisicoquímico se complementan y refuerzan unos a otros. Las decisiones de manejo están incompletas a menos que se obtengan y evalúen ambos tipos de información.

En 1981 Karr y Dudley definieron como integridad biótica a la habilidad de soportar y mantener una comunidad de organismos balanceada, adaptada e integrada, teniendo una composición de especies, diversidad y organización funcional comparable al hábitat natural de la región (Miller y col., 1988).

El concepto de índice de integridad biótica desarrollado a principios de 1980 supera muchas de las deficiencias de otros métodos de biomonitoreo, proponiendo un instrumento más sensible a la degradación ambiental, basado en el uso de comunidades de peces. Sin embargo, es difícil de aplicar cuando la riqueza de especies es baja o cuando el grupo de especies es menor al componente del ensamblaje de especies. Este método evalúa el grado en que las especies típicamente tolerantes predominan en ambientes degradados (Miller y col., 1988).

Uso de microalgas como bioindicadores

La respuesta rápida de las microalgas frente a los cambios de las condiciones del medio, las convierten en finos sensores de la calidad del agua y en referentes del estado ecológico del ambiente (Ortega 1995, Weithoff y col., 2000).

En el estudio realizado por De la Vega-Salazar en el 2010 se evaluó la composición y riqueza de especies de microalgas en 11 localidades en la Región Centro Occidente buscando el posible aprovechamiento sustentable de microalgas en sitios reportados con alta productividad primaria en años anteriores, desafortunadamente el uso que se le pudo dar a las microalgas fue como indicadores del deterioro ambiental (De la Vega-Salazar 2010).

Una de las características más importantes de las microalgas es su capacidad depuradora del ambiente, ya que a través del proceso de fotosíntesis incorporan oxígeno, contribuyendo de esta manera a la oxidación de la materia orgánica. El impacto del deterioro ambiental en la composición de microalgas, en la reducción en el número de especies y en la productividad primaria ponen en riesgo la función de los ecosistemas (Baron y col., 2003).

El lirio acuático como indicador biológico

Un problema que requiere especial atención es el lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), planta que se reproduce de manera abundante con la presencia de nutrientes

y contaminantes en el agua. El lirio acuático es una planta flotante, que prevalece en casi todas las zonas tropicales y subtropicales del mundo; su rápida reproducción y crecimiento está influido por los elevados niveles de nutrientes en el agua (Miranda y Lot 1999).

En México, el lirio acuático tiene presencia en 26 estados, en el 2000 se calculaba que existía una superficie cubierta por lirio cercana a las 150 000 ha, siendo los estados de Jalisco, Veracruz, Tabasco e Hidalgo los que presentan el mayor problema con más de 75 000 ha de cuerpos de agua (Miranda y col., 1999, Gómez-Meléndez y col., 2000).

Esta planta predomina en los cuerpos de agua contaminados, por lo que se puede considerar como un indicador de aguas eutrofizadas y contaminadas (Miranda-Arce 2007, De la Vega-Salazar 2011). Para disminuir la abundancia del lirio acuático, tradicionalmente algunas autoridades realizan la contratación de servicios de trituración, control biológico o aplicación de herbicidas como el glifosato que favorecen el hundimiento de la planta (Díaz-Zavaleta 2007; De la Vega-Salazar 2011).

Evaluaciones realizadas en la zona central de México confirman que existen tres impactos que modifican considerablemente la presencia de organismos indicadores tradicionales: 1) la turbidez extrema, 2) la aplicación de tóxicos como los herbicidas que causa la reducción drástica en la riqueza de especies de microalgas, y 3) el agotamiento de oxígeno que causa la mortandad masiva de especies de peces que en algunos casos se pueden dar de forma fortuita dificultando el biomonitorio en los cuerpos de agua. Por lo que coincidimos en que se deben proponer nuevos indicadores para sistemas tropicales severamente contaminados como los que se encuentran en el país (De la Vega-Salazar, 2010).

Microorganismos Indicadores de contaminación y métodos de detección

La detección de patógenos requiere de un procedimiento complicado y costoso. Para abaratar costos se utilizan bioindicadores de la calidad microbiológica del agua, como la densidad de coliformes (totales, fecales y *Escherichia coli*) y de enterococos (agua de mar).

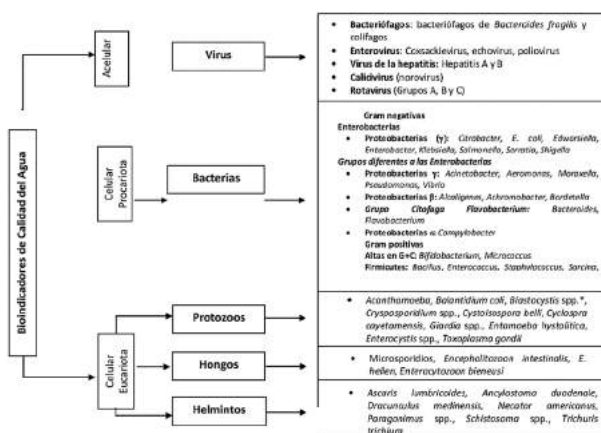
Ashbolt, Grabow y Snozzi (2001) señalan una clasificación de tres grupos de organismos indicadores: **i) indicadores microbianos del proceso en general** (indican la eficacia de un proceso, como por ejemplo, la cuenta en placa de bacterias heterótrofas totales o coliformes totales posterior a un proceso de cloración del agua); **ii) indicadores fecales** (coliformes termotolerantes y *E. coli*) que infieren la presencia de patógenos por heces de animales homeotermos; y **iii) organismos índice y organismos modelo** son especies de organismos que indican la presencia de patógenos

ecológicamente relacionados y su comportamiento, respectivamente; ej. *E. coli* es un índice de la posible presencia simultánea de *Salmonella*, y los colifagos de RNA-F se utilizan como modelo de virus entéricos en humanos.

A nivel mundial se han desarrollado múltiples pruebas, que incluyen a más de 50 microorganismos bioindicadores de contaminación fecal en agua. La figura 1 muestra los principales microorganismos bioindicadores de calidad del agua, algunos de ellos representan de hecho microorganismos patógenos. En general, los métodos de ensayo para la determinación de bioindicadores de contaminación fecal en agua, no ha variado mucho a través de los años. Las pruebas microbiológicas tradicionales se basan principalmente en la observación microscópica, el análisis de características morfológicas y en diversas pruebas bioquímicas, enzimáticas y de tinción. Para ello, la detección de bioindicadores requiere del cultivo de los microorganismos en medios generales, selectivos, diferenciales o enriquecidos, utilizados de forma rutinaria en métodos convencionales en los laboratorios de diagnóstico.

Estos medios son comúnmente utilizados en pruebas ampliamente conocidas como la cuenta estándar en placa y la técnica del número más probable (NMP), bajo condiciones particulares de pH y temperatura óptima para cada bioindicador. Las pruebas de carácter cualitativo indican la presencia o la ausencia del microorganismo en estudio. Las pruebas cuantitativas determinan la densidad o cantidad de bacterias presentes en la muestra de interés.

Figura 1. Principales bioindicadores de contaminación fecal en agua (Ramírez-Castillo, 2015, Ríos-Tobón et al., 2017).



*Clasificación actual incierta, considerado en el grupo de los estramenopilos heterocontos.

Tabla I. Principales microorganismos patógenos de tipo acelular y procariota transmitidos por el agua contaminada por ruta fecal-oral.

Patógeno	Estructura y descripción	Agentes etiológicos	Enfermedad /Síntomas
Virus	Acelular. Forma diversa. Tamaño: 10-300 nm. Conformados por una cubierta proteica (cápside) y material genético (ADN o ARN monocatenario o bicateranio). Se reproducen en el interior de células vivas. No presentan organelos celulares.	Enterovirus Poliovirus	Poliomielitis. Fiebre, dolor de cabeza, meningitis, espasmos musculares, parálisis en ocasiones.
		Coxsackievirus	Resfriado común, herpangina, síndrome “mano, pie, boca”
		Echovirus	Síndromes de meningitis, pleurodinia, exantemas y pericarditis
		Virus de la hepatitis A (VHA)	GA. Dolor abdominal, diarrea náuseas, fiebre ligera, vómitos y en casos crónico.
		Virus de la Hepatitis E (VHE)	
		Reovirus	
		Rotavirus (grupos A, B y C)	
		Calicivirus (norovirus y sapovirus)	
Adenovirus	GA. Infecciones en vías respiratorias y de la conjuntiva.		
Astrovirus			

Bacterias

Celular procariota. Unicelular. Forma diversa que puede variar dependiendo de su estado fisiológico. Tamaño: 0.5 a 5.0 μm Comformados por membrana celular, pared celular y material genético de tipo ADN (bicatenario) y ARN (monocatenario). No presentan organelos celulares. Heterótrofas. Sin clorofila.

<p><i>E. coli</i> patogénica. Patotipos diarreicos: enteropatógena (ECEP), productora de la toxina Shiga (ECTS), enterotoxigénica (ECET), enteroinvasiva (ECEI), enteroagregativa (ECEA) y difusamente adherente (DAEC). <i>E. coli</i> O157:H7, y <i>E. coli</i> productora de Verocitotoxina (VTEC) (ECTS). <i>E. coli</i> O104:H4</p>	GA. Deshidratación y algunas cepas producen colitis hemorrágicas.
<p>Yersinia enterocolitica (serotipos O:3, O:8, O:9)</p>	Yersiniosis. GA.
<p><i>Vibrio cholera</i> / <i>V. vulnificus</i></p>	Cólera. GA / Infecciones de la piel. GA
<p><i>Salmonella enterica</i> serotipos Typhi y Paratyphi</p>	Salmonelosis. Disentería bacilar. GA.
<p><i>Shigella</i> spp., <i>S. sonnei</i>, <i>S. flexneri</i>, <i>S. dysenteriae</i></p>	Shigelosis. GA.
<p>Proteobacteria alfa (α) <i>Brucella</i> spp., <i>B. abortus</i>, <i>B. suis</i>, <i>B. canis</i> y <i>B. melitensis</i></p>	Brucelosis. Fiebre, cefalea, diaforesis, dolor lumbar, mialgias y artralgias
<p>Proteobacterias beta (β) <i>Burkholderia pseudomallei</i></p>	Melioidosis. Neumonía, septicemia.
<p>Proteobacteria delta /épsilon (δ/ϵ) <i>Campylobacter jejuni</i>, <i>C. coli</i></p>	Campilobacteriosis. GA. Fiebre, náuseas y heces acuosas sanguinolentas.
<p>Clostridios <i>Clostridium</i> spp., <i>C. perfringens</i>, <i>C. difficile</i></p>	Enfermedad inflamatoria intestinal. Colitis simple, seudomembranosa y fulminante. GA

Bacterias	Bacterias acuáticas, fotoautótrofas oxigénicas, poseen clorofila a. Patógenos emergentes.	Cianobacterias (algas verde azules) <i>Anabaena, Anabaenopsis, Aphanizomenon, Lyngbya, Microcystis, Nostoc, Planktothrix</i>	Daño al hígado. GA.
		<i>Anabaena, Aphanizomenon, Cyndrospermopsis, Oscillatoria Planktothrix</i>	Daño al sistema nervioso

GA: Gastroenteritis aguda: diarrea y dolor abdominal, frecuentemente vómitos y fiebre.

Por el contrario, para el caso del diagnóstico y diferenciación de cepas microbianas de microorganismos patógenos, múltiples técnicas basadas en el uso de ácidos nucleicos (ADN, ARN) y proteínas como los anticuerpos, han sido desarrollados, y hoy en día son frecuentemente utilizadas para el caso de brotes epidémicos que requieren detectar e identificar con precisión el agente patógeno causal.

Los microorganismos indicadores de contaminación fecal, se consideran agentes que sugieren la presencia de organismos patógenos (Berg 1978). Sin embargo, hoy en día se conoce con certeza que no existe una correlación directa entre la presencia de un indicador fecal y la presencia de patógenos entéricos (Gerba, 1979; Grabow, 1996). Por lo general, los patógenos se encuentran en bajas concentraciones y de forma esporádica en el ambiente, lo que dificulta su detección. No obstante, los bioindicadores de contaminación fecal son de fácil aislamiento, cuantificación e identificación (metodologías estandarizadas), y es por ello, que generalmente son utilizados para el biomonitoreo. En ambientes acuáticos, *E. coli* continúa siendo el bioindicador clásico de contaminación fecal, y para agua marina la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2003) y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 1999) recomiendan utilizar la densidad de enterococos como el principal indicador de la calidad bacteriológica. En este tipo de ambientes, la tolerancia de los enterococos les permite índices de viabilidad mayores a los que poseen las bacterias coliformes (Bordalo *et al.*, 2002; Carlucci y Pramer, 1959; Fujioka, 1997; Gerba, 1979).

Para el caso del biomonitoreo de virus, los métodos de referencia son el de capa doble de agar y capa simple de agar. Éstos se basan en la determinación de la concentración viral, mediante el conteo de unidades formadoras de placas (UFP). Las UFP son zonas circulares de color claro que se forman por la replicación de los colifagos de la muestra, dentro de las células de *E. coli* sembradas en la placa, lisándolas y dejando espacios sin crecimiento bacteriano (APHA, 2012).

Entre las principales desventajas que muestran los métodos tradicionales (basados en la recuperación de microorganismos) que se realizan en medios de cultivo específicos encontramos: *i*) los tiempos prolongados para su realización; y *ii*) la obtención de resultados imprecisos, dada la gran diversidad fenotípica y bioquímica que presentan las cepas aisladas del ambiente. Esto converge en serias confusiones durante el proceso de identificación microbiana. Por otra parte, el hecho de que más del 99% de los microorganismos presentes en el ambiente se encuentran en un estado latente (viable-no cultivable), se hace difícil su recuperación en medios selectivos (Colwell y col., 1985; Cho y Kim, 1999).

Desde los años 90 se han desarrollado diversas pruebas comerciales rápidas, basadas principalmente en el uso de medios de cultivo cromogénicos y fluorogénicos. Estos métodos se caracterizan por ofrecer un diagnóstico más rápido que los métodos de cultivo tradicional. Su uso se fundamenta en la actividad enzimática de los microorganismos. Estas actúan sobre un sustrato, que al estar ligado a un cromóforo (sustrato cromogénico), liberan un indicador o producto coloreado que no afecta su crecimiento (Perry, 2017). El límite mínimo de detección de algunos de estos métodos es de 1 UFC/100 ml de agua. Actualmente, existen diversos métodos comerciales para el monitoreo de bacterias indicadoras como coliformes, *E. coli*, enterococos (Colilert® y Colisure®, Enterolert®), y patógenos potenciales (o primarios) como *Clostridium difficile* (IDCd/ chromID C®), *Campylobacter spp* (CASA®), *E. coli* (STEC) (Rainbow agar O157®, CHROMagar O157®, Colorex O157®, CHROMagar STEC®), *Pseudomonas aeruginosa* (Pseudalert®, Chromo ID®), *Legionella pneumophila*, *Salmonella spp.* (chromID®, ELITE®, BBL CHROMagar®, SM-ID2®, Brilliance®, HardyCHROM SS®), *Shigella* (HardyCHROM SS®), *Staphylococcus aureus* (CHROMagar®, ID®, SaSelect®), *Vibrio spp.* (CHROMagar®, chromID®), *Yersinia enterocolitica* (YeCM, CHROMagar CAY®) y protozoos parásitos como *Cryptosporidium* y *Giardia spp.* (Perry, 2017, Perry y Freydière, 2007). Incluso se han desarrollado medios para el aislamiento de patógenos que han adquirido resistencia antimicrobiana y para la detección de colifagos (Solano-Barquero y col. 2012).

Métodos biomoleculares basados en anticuerpos, ADN, ARN y secuenciación

Una de las estrategias biotecnológicas que ha sido propuesta para la prevención, el manejo y control de las enfermedades transmitidas por el agua, es el desarrollo de métodos diagnósticos biomoleculares rápidos que permitan la detección, identificación y cuantificación de patógenos microbianos. Consecuentemente, se han desarrollado métodos biomoleculares versátiles, confiables y altamente sensibles basados principalmente en: *i*) sondas para ADN o ARN; *ii*) iniciadores utilizados

en la técnica de la Reacción en Cadena de la Polimerasa (PCR) y sus múltiples variantes; **iii**) técnicas de secuenciación masiva automatizada; y **iv**) métodos inmunológicos (Santillán-Garzón y col. 2015; Tang y col. 1997).

Métodos inmunológicos

Los métodos inmunológicos se basan en el uso de anticuerpos monoclonales, policlonales y más recientemente *ecoliclonales*, producidos por técnicas de ingeniería genética en *E. coli* y utilizando bacteriófagos (*phage display*), o bien nanoanticuerpos que se unen con afinidad específica a sus antígenos (De Meyer, 2014). Otros sistemas hospederos que han sido ampliamente empleado para la producción de anticuerpos en biorreactores, son las levaduras *Saccharomyces cerevisiae* y *Pichia pastoris* (Teillaud, 2012; Spadiut y col., 2013). A través del uso de anticuerpos, múltiples pruebas inmunológicas han sido desarrolladas para la detección y cuantificación de patógenos presentes en humanos, animales y muestras ambientales. Dentro de las primeras pruebas desarrolladas se encuentran las de precipitación y aglutinación, las pruebas de anticuerpos fluorescentes (FAT), el radioinmunoensayo (RIA), análisis tipo *Western blots* y el ensayo ELISA (Análisis de Inmunoabsorción Ligado a una Enzima); mismas que han sido utilizados para el inmunodiagnóstico y de la detección inmunofluorescente de bacterias (Ashbolt, 2003). Técnicas más novedosas incluyen la separación inmunomagnética, desarrollo de chips, las pruebas de flujo lateral (ensayo de inmunocromatografía), citometría de flujo y la Resonancia de Plasmones Superficiales. Su utilización ha permitido la detección de diferentes patógenos como por ejemplo: *Bacillus* spp., patotipos de *E. coli*, *Legionella*, *S. typhimurium*, *Vibrio* spp., *V. cholerae*-01, *V. cholerae* O139 y *V. cholerae*-132, *Listeria monocytogenes*, *Campylobacter*, cianotoxinas, verotoxinas, entre muchos otros patógenos (Fundora y col., 2013; Havelaar *et al.*, 2001; Seyrig *et al.*, 2011; WHO, 2004).

La prueba de ELISA, también ha sido de gran utilidad para el diagnóstico de bacterias o protozoos a partir de pruebas comerciales, como *Salmonella* spp., *Entamoeba histolytica*, *G. duodenalis*, *C. parvum*, cianobacterias (*Microcystis aeruginosa*). O bien para la detección de toxinas específicas como las enterotoxinas estafilocócicas y verotoxinas de *E. coli*.

En las pruebas de enzimoimmunoensayos, inmunofluorescencia (directa e indirecta) y citometría de flujo se utilizan anticuerpos conjugados (unión covalente) con moléculas que emitan señales cuantificables (fluorocromos, isótopos radiactivos y enzimas, entre otros), debido a que la unión entre el anticuerpo y su antígeno no es visible.

Los anticuerpos también han sido utilizados para el desarrollo de diferentes tipos de biosensores. Un biosensor es un dispositivo que emplea microorganismos o moléculas biológicas (anticuerpos, ADN, ARN, enzimas, proteínas) como elementos de reconocimiento, acoplados a un transductor físico que genera datos analíticos cuantitativos relacionados con la concentración de la molécula blanco (Su y col., 2011). Un ejemplo, es la detección y cuantificación de toxinas con la técnica de Nanotubos de Pared Simple (SWNT, por sus siglas en inglés), la cual utiliza un papel filtro impregnado con nanotubos de carbón y anticuerpos, a los cuales se une el antígeno (cianotoxina o bacteria de interés) formando redes de percolación entre el complejo anticuerpo-antígeno y los nanotubos. La presencia de las cianotoxinas en estas redes interfiere con la conductividad de las redes. Este cambio de conductividad se determina de forma rápida y precisa, utilizando un detector electroquímico. El límite de detección de algunos de estos métodos es de 0.6 ng/mL, conforme a los estándares de la Organización Mundial de la Salud para el contenido de microcistinas en agua potable (1 ng/mL) (Wang, 2009; Kaushik y Balasubramania, 2013; Deshmukh, 2016). Diversas bacterias, levaduras y microalgas han sido detectadas en muestras de agua, a través de biosensores empleados para el monitoreo de su calidad (Lagarge y col, 2011).

Por otra parte, la técnica de separación inmunomagnética o inmunocaptura (SIM) se base en la incubación de esferas magnéticas recubiertas con anticuerpos (específicos para el microorganismo de interés), en un medio de células suspendidas. Una vez unido el anticuerpo a su antígeno, las partículas son separadas del resto de la suspensión con la ayuda de un separador de partículas magnéticas. Este ensayo ha sido utilizado para la detección de diversos microorganismos presentes en agua, como VHA (hepatitis), rotavirus del grupo A *E. coli* O157:H7, *Pseudomonas* spp. y *Cryptosporidium parvum*, entre otros. La prueba *BioControl 1-2 Test*®, combina la inmunocaptura y el ELISA para la detección de *Salmonella* spp. (Fundora-Hernández y col., 2013; Hong y col., 2003).

Métodos biomoleculares basados en ácidos nucleicos (ADN y ARN)

Sondas para ácidos nucleicos

Las sondas para ADN son utilizadas en las técnicas de hibridación tipo *dot blot* o bien en la hibridación *in situ*, utilizando marcas radiactivas (ISH) o fluorescentes (FISH). Estas sondas genéticas son altamente sensibles y específicas. Están constituidas por fragmentos pequeños de ADN, los cuales se unen a regiones homólogas en el ADN del microorganismo patógeno analizado. El diseño de las sondas, las condiciones de hibridación y el lavado, aseguran que las sondas hibriden únicamente con las secuencias de ácido nucleico a las cuales son complemen-

tarias. En el caso de la técnica de FISH, la sonda es marcada con un fluorocromo y las células hibridadas son observadas bajo un microscopio de epifluorescencia. Una virtud del método es el uso simultáneo de múltiples sondas marcadas con diferentes cromóforos, permitiendo la identificación de diferentes tipos especies microbianas bajo el mismo campo microscópico. Consecuentemente, se han desarrollado una gran variedad de sondas de ADN para evaluar la biodiversidad microbiana en muestras de agua y de *Crassostrea gigas* (Hernández-Zárata y Olmos-Soto, 2006) y la presencia de múltiples patógenos transmitidos por el agua, entre ellos *Clostridium perfringens*, *E. coli*, *P. aeruginosa* y *V. cholerae* (Deshmukh, 2016; Ramírez-Castillo y col., 2015; Richardson y Smaill, 2006).

Iniciadores utilizados en el PCR y sus variantes

La técnica de PCR se utiliza para amplificar regiones génicas específicas del ADN del patógeno de interés. Para la identificación bacteriana, se utilizan con mayor frecuencia los genes que codifican para las subunidades 16S, 18S y el 23S del ARNr, debido a que éstos presentan regiones altamente conservadas, pero con la variabilidad suficiente para hacer distinciones entre las diferentes especies y géneros bacterianos (Woese, 1987; Woese y col., 1990). La selección del ADNr/ARNr 16S/18S como un biomarcador microbiano se debe a que son moléculas distribuidas universalmente y muestran una función constante en todos los organismos (síntesis proteica). Para el caso de bacterias patógenas productoras de enzimas extracelulares, asociadas a factores de virulencia y toxinas proteicas, se utilizan las secuencias génicas que codifican para éstas. La amplificación por PCR y la clonación de genes han permitido estudiar e identificar microorganismos del ambiente sin la necesidad de crecer las células en medios de cultivo. Situación que resultaría imposible, en células viables no cultivables.

La técnica de PCR presenta múltiples variantes para tratar de tipificar e identificar diversas bacterias patógenas. Entre éstas se encuentra el polimorfismo de la longitud de los fragmentos amplificados (AFLP), el polimorfismo de la longitud de los fragmentos de restricción (RFLP), la amplificación al azar de fragmentos polimórficos de ADN (RAPD), la reacción en cadena de la polimerasa de elementos palindrómicos estragénicos repetitivos (Rep-PCR), y el de la región ribosomal intergénica entre el 16S y el 23S (RIR), por mencionar algunos (Alhamlan, 2015; Girones y col. 2010). La figura 2 muestra los principales métodos biomoleculares para la detección de patógenos y determinación de la calidad sanitaria del agua.

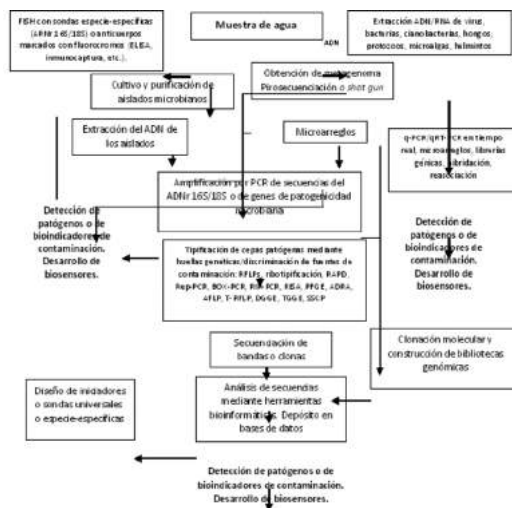
La técnica de PCR de punto final, ha sido ampliamente utilizada para identificar patógenos en muestras de agua, incluyendo bacterias, cianobacterias, virus, hongos, protozoos y helmintos Alhamlan, 2015; Ramírez-Castillo y col., 2015).

Actualmente, existen pruebas rápidas comerciales por PCR (estandarizadas) para la identificación de patógenos como *Salmonella*, *Serratia*, *Legionella*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Peptostreptococcus*, entre otras.

PCR en tiempo real o cuantitativo (qPCR). Se basa en el principio general de la PCR, aunque sus alcances llegan a ser mayores fundamentalmente por dos factores: i) el ADN amplificado se detecta conforme al progreso de la reacción, es decir en tiempo real; y ii) se utiliza una sonda de ADN específica, la cual consiste en una secuencia de oligonucleótidos marcada con un fluorocromo. El marcaje fluorescente (*TaqMan probe*, *SYBR Green*) permite la cuantificación de las moléculas de DNA amplificadas. En cada ciclo de reacción se mide la fluorescencia. La señal aumenta de manera proporcionalmente a la cantidad de DNA replicado.

Hoy en día el mercado ofrece múltiples pruebas de qPCR para la detección de patógenos como *C. perfringens*, cepas patógenas de *E. coli*, *Legionella pneumophila*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella*, *S. typhimurium*, *S. flexneri*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudogulbenkiana*, *Vibrio cholerae*. Dicha técnica también se emplea para la detección y cuantificación de virus de ARN. Para ello, se involucra un paso inicial de reverso transcripción del ARN a ADN (qPCR-RT), antes de su amplificación (Ashbolt, 2003).

Figura 2. Métodos biomoleculares empleados para evaluar la calidad sanitaria del agua y la identificación de microorganismos patógenos (Ramírez-Castillo y col., 2015).



Microarreglos de ADN. Un microarreglo de ADN o chip de ADN, consiste en múltiples secuencias genómicas (ADN, cADN u oligonucleótidos), inmovilizadas y agrupadas de manera ordenada sobre un soporte físico que puede ser de vidrio, silicona o algún otro material. El arreglo se realiza de forma automatizada. Los microarreglos permiten detectar patógenos en agua o bien determinar la expresión génica bajo una condición determinada. Básicamente, en esta técnica las secuencias son marcadas fluorescentemente (sonda) e hibridadas en la muestra problema para su posterior análisis con programas informáticos especializados. Una fortaleza de la técnica es su alto rendimiento, así como la especificidad y sensibilidad, sin embargo, son pruebas costosas. Diversos proveedores se especializan en esta tecnología entre ellas las compañías *Affymetrix* y *Agilent*. Ambientalmente, el alcance de los microarreglos ha permitido la identificación de bacterias patógenas, virus entéricos, protozoos como *Francisella tularensis*, *Acanthamoeba* spp., *Blastocystis hominis*, *C. parvum*, *Entamoeba histolytica*, *G. duodenalis*, y *Naegleria* spp. (protozoos); así como virus entéricos (*ViroChip*®), microalgas tóxicas (dinoflagelado *Alexandrium cantenella*), y hongos productores de micotoxinas (*Fusarium sporotrichioides*), entre otros microorganismos. Para este fin, también se han desarrollado pruebas que se basan en el arreglo de proteínas y anticuerpos, como por ejemplo para toxinas de *S. aureus* (SEB) (Deshmukh, 2016; Ramírez-Castillo, 2015).

Métodos de secuenciación masiva

Los estudios de diversidad microbiana y patógenos presentes en el ambiente, se realizaron durante varios años, a través de secuenciaciones basadas en la clonación de genes específicos, particularmente del ARNr 16S y en la secuenciación manual de las clonas por el método Sanger. Desde su publicación (Sanger, 1977), este método ha evolucionado de forma vertiginosa permitiendo hoy en día la secuenciación genómica a gran escala, incluso del genoma humano. Actualmente, se cuenta con diversas plataformas automatizadas de secuenciación masiva, (*Next-Generation Sequencing*), que han logrado abaratar los costos de secuenciación, e incrementado la precisión y el rendimiento de esta herramienta. Algunas de ellas se mencionan a continuación (Santillán-Garzón y col. 2015).

Pirosecuenciación. Esta técnica consiste en la síntesis enzimática de ADN por una polimerasa. Así, a partir de una secuencia molde de ADN monohebra, y la adición secuencial de nucleótidos que se incorporan uno a uno en la cadena recién sintetizada, se libera pirofosfato. Éste es utilizado en forma de ATP (acoplado a la luciferina) por otra enzima presente en la reacción, denominada luciferasa. Al actuar sobre el sustrato (ATP/luciferina), la luciferasa emite una señal luminosa que

es detectada por un sensor (Dispositivo de Carga Acoplada, CCD) del secuenciador automático y que lo traduce en un pirograma. Los datos de secuenciación deben ser analizados posteriormente por expertos en herramientas bioinformáticas (Aw y Rose 2012; Siqueira y col., 2012). Para aplicar esta técnica en muestras de agua, se deben concentrar las bacterias presentes en la muestra, p. e. con métodos específicos de filtración. Esta técnica ha permitido determinar comunidades bacterianas en sistemas de distribución de agua y fuentes de abastecimiento, virus y otros patógenos en aguas residuales, y agua para el consumo humano (Mukherjee, 2016; Ramírez-Castillo y col., 2015).

Secuenciación *shotgun*. Esta técnica es utilizada para determinar la secuencia del ADN del genoma de un organismo. Inicialmente, el genoma se fragmenta al azar para obtener una colección de fragmentos de ADN que deben secuenciarse y ordenarse individualmente. Posteriormente, se utiliza un programa bioinformático para buscar regiones que se traslapen en las secuencias individuales del ADN, de modo que los fragmentos individuales puedan reconstruir el genoma en el orden apropiado. Esta técnica ha sido de gran utilidad para la detección de virus en muestras ambientales tales como parechovirus, coronavirus, adenovirus y aichivirus, así como virus asociados con enfermedades crónicas como el herpes y la hepatitis C (Mukherjee, 2016; Ramírez-Castillo y col., 2015).

Secuenciación de genomas completos (WGS). Esta metodología combina las herramientas de la secuenciación y la bioinformática para dilucidar la función y estructura de genes presentes en agentes infecciosos y el humano, permitiendo el análisis a gran escala de genomas completos. Diversos estudios evolutivos y de epidemiología de infecciones microbianas han sido realizados a partir de esta técnica.

Finalmente, la metagenómica consiste en el estudio de comunidades microbianas ambientales y sus genomas, mediante secuenciación a gran escala, evitando técnicas de cultivo tradicional. Los estudios metagenómicos y la aplicación de tecnologías de secuenciación masiva han permitido identificar diversas especies de bioindicadores de contaminación y patógenos presentes en agua pertenecientes a las familias *Aeromonadaceae*, *Bacillaceae*, *Bacillales*, *Bacteroidaceae*, *Bacteroidales*, *Clostridiaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Moraxellaceae*, *Peptostreptococcaceae* y *Porphyromonadaceae* (Bibby y col., 2010; Ramírez-Castillo, 2015).

Las principales desventajas de los estudios ambientales basados en secuenciación masiva son el requerimiento de una infraestructura computacional robusta, que implica una gran inversión, y la necesidad de experiencia tecnológica en el ámbito informático para el análisis de las secuencias, lo cual sin la debida formación resulta complejo.

A pesar de las ventajas de los métodos biomoleculares, como su alta especificidad, sensibilidad y velocidad en sistemas automatizados, aun hoy en día se presentan desafíos para su aplicación rutinaria, como aquellos relacionados con la preparación de la muestra, la concentración de los patógenos en volúmenes grandes de agua, la posible necesidad de enriquecimiento o concentración de la muestra, la presencia de inhibidores de las reacciones de amplificación, el requerimiento de ácidos nucleicos de calidad, y la necesidad de personal y equipo especializado (Deshmukh, 2016; Ramírez-Castillo, 2015).

Conclusiones

En este capítulo se describe el uso de bioindicadores de contaminación, así como las principales técnicas tradicionales y biomoleculares para evaluar la calidad microbiológica del agua en ecosistemas acuáticos. Como hemos explicado, los métodos tradicionales continúan siendo una herramienta entre muchas, para evaluar rutinariamente la calidad microbiana del agua por la facilidad de aislar y cuantificar los microorganismos indicadores. Sin embargo, diversos estudios han demostrado que el monitoreo empleando indicadores tradicionales (bacterias heterotróficas, coliformes totales, coliformes fecales y enterococos) por sí solo, conllevan a un diagnóstico impreciso. Consecuentemente, se han adoptado las técnicas biomoleculares, específicamente de amplificación de ácidos nucleicos (PCR y qPCR), biosensores y el uso de anticuerpos, que proporcionan herramientas más sensibles, rápidas y cuantitativas para estudiar patógenos específicos. A la fecha, no existe un método unificado para poder analizar la presencia de todos los patógenos de interés en una muestra de agua. Las aproximaciones más cercanas, serían aplicar la técnica de qPCR multiplex, los biosensores, los microarreglos o bien técnicas de secuenciación masiva. Recientemente, la metagenómica y la nanotecnología, así como técnicas de secuenciación masiva y bioinformática, se han convertido en tecnologías de vanguardia para estudios ambientales. Dado que en la actualidad existen muchos métodos, la elección de la técnica depende del alcance del estudio y el nivel de sensibilidad requerida. Finalmente, la integración y desarrollo de nuevas tecnologías, deberá aspirar a fortalecer la gestión y conservación de los sistemas acuáticos, que asegure una calidad de agua lo más segura posible y minimice el riesgo potencial sobre la salud pública.

Bibliografía

- Alhamlan, F. S., Al-Qahtani, A. A., Al-Ahdal, M. N. (2015); *Recommended advanced techniques for waterborne pathogen detection in developing countries*. J Infect Dev Ctries. 9(2):128-135.
- APHA. 2012. **Standar Methods for the Examination of Water and Wastewater**. APHA. 1456 p. Washington, EE. UU.
- Ashbolt, N.J. 2003. Methods to identify and enumerate frank and opportunistic bacterial pathogens in water and biofilms. En: Bartram, J., J. Cotruvo, M. Exner, C. Fricker, A. Glasmacher. eds. **Heterotrophic Plate Counts and Drinking-water Safety. Heterotrophic Plate Counts and Drinking-water Safety**. World Health Organization (WHO). Ed. IWA Publishing, Londres, Reino Unido.
- Ashbolt, N.J. Grabow, W.O.K., Snozzi, M. 2001. Indicators of Microbial Water Quality. En: Fewtrell, L., Bartram, J., eds. **Water Quality: Guidelines, Standards and Health Risk Assessment and Management for Water-Related Infectious Disease** (Chapter 13). Ed. IWA Publishing, Londres, Reino Unido.
- Aw, T.G.; Rose, J.B. (2012); *Detection of pathogens in water: from phylochips to qPCR to pyrosequencing*. Curr Opin Biotechnol. 23(3):422-430.
- Bahara, N.H.; Tye, G.J.; Choong, Y. S.; Beng Ong, E. B.; Ismail, A.; Lim, T.S. (2013); *Phage display antibodies for diagnostic applications*. Biologicals. 41(4): 209-216.
- Baron, J.; Poff, N. L.; Angermeier, P. L.; Dahm, C. N.; Gleick, P. H.; Hairston, N. G. Jr.; Jackson, R. B.; Johnston, C. A.; Richter, B. D.; Steinman, A. D. (2003); *Sustaining Healthy Freshwater Ecosystems*. Issues in Ecology. 10: 1-15.
- Berg, G. 1978. The indicator system. En: Indicators of viruses in water and food. G. Berg ed. Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor. Pp. 1-13, Michigan, EE. UU.
- Bibby, K.; Viau, E.; Peccia, J. (2010); *Viral metagenome analysis to guide human pathogen monitoring in environmental samples*. Lett Appl Microbiol. 52: 386-392
- Bordalo, A.; Onrassami, R.; Dechsakulwatana, C. (2002). *Survival of faecal indicator bacteria in tropical estuarine water (Bangpakon River, Thailand)*. J Appl Microbiol. 93: 864-871.
- Carlucci, A. y Pramer, B. (1959); Evaluation of factors affecting the survival of bacteria in sea water. Applied Microbiology. 7: 388-392.
- Cho, J.C. y Kim, S.J. (1999); *Viable, but non-culturable, state of a green fluorescence protein-tagged environmental isolate of Salmonella typhi in groundwater and pond water*. FEMS Microbiology Letters. 170: 257-264.
- Colwell, R. R., Brayton, P. R., Grimes, D. J., Roszak, D. B., Huq, S. A., Palmer, L. M. (1985); *Viable, but non-culturable Vibrio cholera and related pathogens in*

- the environment: implications for release of genetically engineered microorganism*. Biotechnol. 3: 817-820
- De la Vega Salazar, M.Y. 2010. *Investigar alternativas de aprovechamiento sustentables de la producción primaria de cuerpos de agua dulce eutrofizados como medida de recuperación ambiental en la región centro occidente*. INDESOL. Refugia Centro para la Conservación de la Ecobiodiversidad A. C. Pp.16-27. México, D. F.
- De la Vega-Salazar, M. Y. 2011. *Evaluar factores de riesgo de los recursos hídricos en la región centro occidente y determinar medidas de recuperación y protección específico a cada localidad de la región centro occidente*. INDESOL. Refugia Centro para la Conservación de la Ecobiodiversidad A. C. México, D. F. 103 pp.
- De Meyer, T., Muyldermans, S., Depicker, A. (2014); *Nanobody-based products as research and diagnostic tools*. Trends Biotechnol. 32(5): 263-270.
- Deshmukh, R. A., Joshi, K., Bhand, S., Roy, U. (2016); *Recent developments in detection and enumeration of waterborne bacteria: a retrospective minireview*. MicrobiologyOpen. 5(6):901-922.
- Díaz Agüero, M. (1995); *Biomonitoreo en sistemas lénticos: El uso de especies indicadoras*. Zoología Informa. 31, 17-35.
- Díaz Zavaleta, G. 2007. *Las malezas acuáticas de México*. En: Arredondo Figueroa J. L., Díaz Zavaleta G., Ponce Palafox J. T. eds. **Limnología de Presas Mexicanas**. Ed. AGT. Pp. 735-753. México, D. F.
- Fujioka, R. 1997. Indicators of marine recreational water quality. En Manual of Environmental Microbiology. C. Hurst, G., Knudsen, M. McInerney, L. Stetzenbach, y M. Walter, ASM Press. Pp 176-183. Washington D. C., EEUU.
- Fundora-Hernández, H.; Puig Peña, Y.; Chiroles-Rubalcaba, S.; Rodríguez Bertheau, A. M.; Gallardo-Díaz, J.; Milián Samper, Y. (2013); *Métodos inmunológicos utilizados en la identificación rápida de bacterias y protozoarios en aguas*. Revista Cubana de Higiene y Epidemiología. 51(1): 84-96.
- Gerba, C.P.; Goyal, S.M.; Labelle, R. L.; Cech, I.; Bodgan, G.F. (1979); *Failure of Indicator Bacteria to Reflect the Occurrence of Enteroviruses in Marine Waters*. AJPH. 69(11): 1116-1119.
- Girones, R.; Ferrús, M.A.; Alonso, J.L.; Rodríguez-Manzano, J.; Calgua, B.; de Abreu-Correa, A.; Hundesa, A.; Carratala, A.; Bofill-Mas, S. (2010); *Molecular detection of pathogens in water e The pros and cons of molecular techniques*. Water Res. 44: 4325-4339.
- Gómez-Meléndez A.; Coronado-Leza A.; Landeros-Flores J.; Cárdenas-Elizondo A. (2000); *Control químico y biológico del lirio acuático Eichhornia crassipes (mart.) solms en el río Mololoa, Nay., México*. Agraria. 16:13-34.
- Grabow, W.O.K. (1996). Waterborne diseases: Update on water quality assess-

- ment and control. *Water SA*. 22: 193–202.
- Havelaar, A., Blumenthal, U.J., Strauss, M., Kay, D., Bartram, J. 2001. Guidelines: the current position. En *Water Quality: guidelines, Standards and Health. Assessment of risk and risk management for water-related infectious diseases*. L. Fewtrell, J. Bartram J, ed. IWA-Publishing. 440 pp. Londres, Reino Unido.
- Hernández-Zárate G, Olmos-Soto J. 2006; *Identification of bacterial diversity in the oyster Crassostrea gigas by fluorescent in situ hybridization and polymerase chain reaction*. *J Appl Microbiol*.100(4):664-72.
- Hong, Y.; Berrang, M.E.; Liu, T.; Hofacre, C. L.; Sanchez, S.; Wang, L.; Maurer, J. J. 2003; *Rapid Detection of Campylobacter coli, C. jejuni, and Salmonella enterica on Poultry Carcasses by Using PCR-Enzyme-Linked Immunosorbent Assay*. *Appl Environ Microbiol*. 69(6): 3492–3499.
- Kaushik, R. y Balasubramanian, R. (2013); *Methods and Approaches Used for Detection of Cyanotoxins in Environmental Samples: A Review*. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 43(13): 1349-1383.
- Kolkwitz R. y Marsson M. (1909); *Okologie der tierstischen Saprobien* Beiträge zur *Lehre von des biologischen Gewässerbeurteilung*. *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie*. 2:126-152.
- Lagarde, F., Jaffrezic-Renault, N. (2011); *Cell-based electrochemical biosensors for water quality assessment*. *Anal Bioanal Chem*. 400(4):947-64.
- Lobo, E.A. 1997. Utilización de las Diatomeas (*Bacillariophyceae*) para la evaluación del agua de los río. En: *Memorias IV Congreso Interamericano del Medio Ambiente*. Universidad Simón Bolívar. 169-173. Caracas, Venezuela.
- Miller, D.L.; Hughes, R.M.; Karr, J.R.; Leonard, P.M.; Moyle, P.B.; Schrader, L.H., Thompsom, B.A.; Daniels, R.A.; Fausch, K.D.; Fitzhugh, G.A.; Gammon, J.R.; Halliwell, D.B.; Angermeier, P.L.; Orth, D.J. (1988); *Regional application of an Index of Biotic Integrity for use in Water Resource Management*. *Fisheries*. 13:12-20.
- Miranda Arce, M.G. 2007. Importancia de las macrófitas acuáticas en la depuración del agua. En *Limnología de Presas Mexicanas*. J. L., Arredondo y G. Figueroa Díaz Zavaleta, Ponce Palafox J. T. eds. Pp. 754-770. A. México, D. F.
- Miranda Arce, M.G. y Lot A.H. (1999); *El lirio acuático, ¿una planta nativa de México?* *Ciencias*. 53: 50–54.
- Mukherjee, N.; Bartelli1, D.; Patra, C.; Chauhan, B.V.; Dowd, S. E.; Pratik Banerjee. P. (2016); *Microbial Diversity of Source and Point-of-Use Water in Rural Haiti – A Pyrosequencing Based Metagenomic Survey*. *PLOS. ONE*. DOI:10.1371/journal.pone.0167353

- Ortega, M.M., Godínez J.L., Garduño G.S., Oliva M.M.G. 1995. Ficología de México. Algas continentales. Ed. AGT, S.A., México, D. F.
- Perry, J. D. (2017); *A decade of development of chromogenic culture media for clinical microbiology in an era of molecular diagnostics*. Clin Microbiol Rev. 30(2): 449-479.
- Perry, J.D. y Freydière, A.M. (2007); *The application of chromogenic media in clinical microbiology*. J Appl Microbiol. 103: 2046-2055
- Ramírez-Castillo, F.Y.; Loera-Muro, A.; Jacques, M.; Garneau, P.; Avelar-González, F.J.; Harel, J.; Guerrero-Barrera, A.L. (2015); *Waterborne Pathogens: Detection Methods and Challenges*. Pathogens. 4: 307-334.
- Rapport, D.J. (1992); *Evaluating ecosystem health*. J. Aquat. Ecosyst. Health. 1: 15-24.
- Richardson, H. y Smaill, F. (2006); *Recent advances. Medical microbiology*. BMJ: 317:1060-2.
- Ríos-Tobón S., Agudelo-Cadavid R.M., Gutiérrez-Builes, L.A. (2017); *Patógenos e indicadores microbiológicos de calidad del agua para consumo humano*. Rev. Fac. Nac. Salud Pública, 35(2): 236-247.
- Sanger, F., Nicklen, S., Coulson, A. R. (1977). *DNA sequencing with chain-terminating inhibitors*. Proc Natl Acad Sci. 74(12): 5463-5467.
- Santillán-Garzón, S.; Diego-Álvarez, D.; Buades, C.; Romera-López, A.; Pérez-Carboneo, L.; Valero-Hervás, D.; Cantala Piedra, D.; Felipe-Ponce, V.; Hernández-Poveda, G.; Roca, M. J.; Casañs, C.; Fernández-Pedrosa, V.; Collado, C.M.; Arilla, A.C.; Triviño, P.J.C.; Rodríguez, C., O.; Guillermo-Marco, M.G.; Miñambres, R., Ballester, A. (2015); *Diagnóstico molecular de enfermedades genéticas: del diagnóstico genético al diagnóstico genómico con la secuenciación masiva*. Rev. Med. Clin. CONDES. REV. MED. 26(4) 458-469.
- Seyrig, G.H.; Amanda, A.; Farhan, S.S.; Kronlein, R.; Bhaduri, P.; Hashsham, S.A. (2011); *Detection and occurrence of indicator organisms and pathogens*. Water Environ Res. 27: 900-926.
- Siqueira, J.F.; Ashraf, F. F.; Rôças, I. N. (2012); *Pyrosequencing as a tool for better understanding of human microbiomes*. J Oral Microbiol. 4: 10743.
- Solano-Barquero, M.; Chacón-Jiménez, L.M.; Barrantes-Jiménez, K.; Achí Araya, R. (2012); *Implementation of two plate count methods for detection of somatic coliphages and contributions to the standard methodologies*. Rev. Peru. Biol. 19(3): 335.
- Spadiut, O., Capone, S., Krainer, F., Glieder, A., Herwig, C. (2013). *Microbials for the production of monoclonal antibodies and antibody fragments*. Cell Press. Trends in Biotechnology, (32):54-60
- Su L., Jia, W., Hou, C., Lei, Y. (2011); *Microbial biosensors: a review*. Biosens Bioelectron. 26(5):1788-99.

- Tang, Y.W.; Procop, G. W., Persing, D. H. (1997); *Molecular diagnostics of infectious diseases*. Clinical Chemistry 43(11): 2021-2038.
- Teillaud J. L. 2012. From Whole Monoclonal Antibodies to Single Domain Antibodies: Think Small. En: Saerens D., Muyldermans S. eds. Single Domain Antibodies. Methods in Molecular Biology (Methods and Protocols). Ed. Humana Press, Totowa, N. J. E.E U.U.
- USEPA. 1999. Ambient Water Quality Criteria for Bacteria-1986. U.S. Environmental Protection Agency. EPA-44015-84-002. Washington, D.C. EE.UU.
- Wang, L., Chen, W., Xu, D., Shim, B. S., Zhu, Y., Sun, F., Liu, L., Peng, C., Jin, Z., Xu, C, Kotov, N. A. (2009); *Simple, Rapid, Sensitive, and Versatile SWNT-Paper Sensor for Environmental Toxin Detection Competitive with ELISA*. Nano Letter, 9(12): 4147-4152.
- Weithoff, G.; Lorke, A.; Walz, N. (2000); *Effects of water-column mixing on bacteria, phytoplankton, and rotifers under different levels of herbivory in a shallow eutrophic lake*. Oecologia. 125: 91-100.
- Woese, C.R. (1987); *Bacterial Evolution*. Microbiol. Rev. 51(2): 221-27.
- Woese, C.R.; Kandler, O.; Wheelis, M.L. (1990); *Towards a natural system of organisms: Proposal for the domains Archaea, Bacteria, and Eucarya*. Proc. Natl. Acad. Sci. 87: 4576-4579.
- World Health Organization (WHO). 2004. Guideline for drinking water quality. Ed. WHO. Ginebra, Suiza.

Capítulo 1.6

Cuantificación y especiación de arsénico en agua por métodos ópticos basados en nanopartículas con propiedades plasmónicas y fluorescentes

Oscar F. Odio Chacón¹
Carolina Leyva Inzunza
Herlys Viltres Cobas

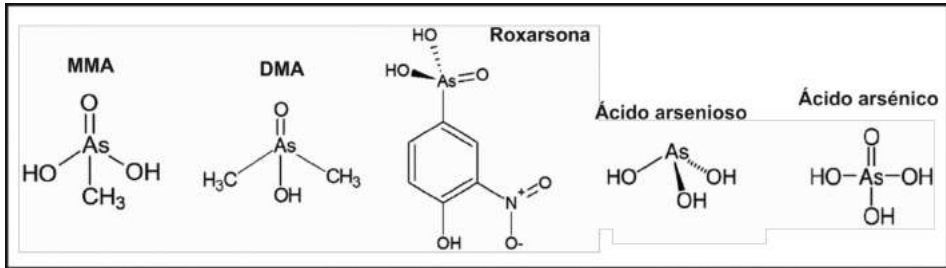
Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada,
Legaria 694, Irrigación, 11500, Miguel Hidalgo, CDMX, México
¹odiochacon@gmail.com

1. Introducción

1.1 *Química del Arsénico*

El arsénico (As) es un metaloide con peso molecular de 74.92 g/mol y número atómico 33. La corteza terrestre es la principal fuente de arsénico, donde existe en combinación con azufre, oxígeno o hierro, formando varios minerales como la arsenopirita (FeAsS), oropimente (As₂S₃), rejalar (AsS) y loellingita (FeAs₂) (Henke., 2009; Klein y col., 2007). Este elemento se encuentra en el medio ambiente, en forma orgánica e inorgánica (considerada como la más tóxica y más difícil de remover del agua). Dentro de los compuestos de arsénico orgánico se pueden encontrar el CH₅AsO₂ (ácido monometilarsénico, MMA¹), C₂H₇AsO₂ (ácido dimetilarsénico, DMA) y arseno-azúcares, mientras que dentro de los compuestos inorgánicos se encuentran el H₃AsO₃ (ácido arsenioso) y el H₃AsO₄ (ácido arsénico) (Merian y col., 2004; Wallschläger y col., 2007), como se muestra en la figura 1; en dependencia del medio, estos ácidos pueden deprotonarse y formar diversas especies aniónicas. El arsénico existe en una variedad de estados de oxidación, tales como -1 en arsenopirita (FeAsS), +2 en rejalar (AsS), +3 en trióxido de arsénico (As₂O₃) y +5 en pentóxido de arsénico (As₂O₅); estos últimos son ligeramente solubles en agua formando los ácidos correspondientes (Matschullat, 2000; O'Day, 2006).

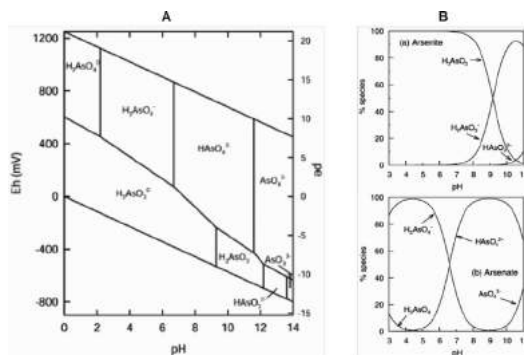
Fig 1. Estructura de algunos compuestos orgánicos e inorgánicos de arsénico



Las especies más frecuentes de arsénico inorgánico en el medio ambiente son el As(III) (arsenitos) y el As(V) (arsenatos). El As(III) es carcinógeno y más tóxico que el As(V). En las aguas naturales prevalecen las especies inorgánicas. El diagrama de Pourbaix (Smedley y Kinniburgh, 2002) para el sistema As-O₂-H₂O (figura 2A) evidencia que el As(III) es termodinámicamente estable en condiciones reductoras, mientras que el As(V) prevalece bajo condiciones oxidantes; esto determina que en las aguas subterráneas o en los sedimentos lacustres predominen los arsenitos, mientras que en aguas superficiales, donde el contenido de oxígeno es alto, sea más probable encontrar arsenatos (Gomez-Caminero, 2001). La figura 2B muestra la distribución de especies para cada estado de oxidación de arsénico en función del pH; para el As(III) la forma predominante es la neutra a valores de pH por debajo de 9.2, mientras que el As(V) forma especies aniónicas por encima de pH = 2.2; tales hechos inducen una mayor movilidad del As(III) frente al As(V) (Bissen y Frimmel, 2003).

¹Por sus siglas en idioma inglés. Se cumple para el resto de las abreviaturas empleadas a lo largo del capítulo.

Figura 2. A) Diagrama Eh-pH para especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O a 25 °C y 1 bar de presión. B) Especiación del Arsénico en función del pH para As(III) (arriba) y As(V) (abajo) (fuerza iónica de 0.01 M). Reproducida con permiso de la referencia (Smedley y Kinniburgh, 2002)



1.2. Técnicas de especiación de arsénico

Una de las tareas más importantes en la gestión integral del agua consiste en el análisis y detección de los contaminantes presentes. Cuando un contaminante puede aparecer en diferentes estados químicos, muchas veces es indispensable conocer la concentración de cada una de las especies de este, lo que se denomina como “especiación química”. Para el caso particular del arsénico, la especiación es de carácter vital, ya que la toxicidad de los arsenitos [As(III)] es mucho mayor que la de los arsenatos [As(V)] (Shankar y col., 2014), por lo que una especiación correcta permite conocer el alcance de la contaminación del agua que contiene dichas especies. Además, esta información resulta muy útil para tomar decisiones acerca del tratamiento específico que se requiere en la limpieza del agua, teniendo en cuenta que cada especie tiene comportamientos químicos diferentes.

Entre las técnicas analíticas más potentes que se emplean en los laboratorios para medir niveles de arsénico en el orden de ppm y ppb se hallan la espectroscopia de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), la espectroscopia de masas acoplada a espectroscopia de fluorescencia atómica (AFS-MS), la espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), la espectroscopia de absorción atómica (AAS) (Ma y col., 2014), así como técnicas acopladas a métodos cromatográficos como cromatografía gaseosa (GC) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), las cuales, a su vez, pueden asociarse a sistemas de detección específicos para la determinación de especies arsenicales como es la generación de hidruros (HG). La tabla 1 presenta la comparación de las técnicas más usadas para la especiación de arsénico. Estas técnicas, si bien son muy efectivas y arrojan resultados con gran reproducibilidad, poseen varios

inconvenientes, pues requieren de aparatos grandes y costosos cuyo mantenimiento se encarece, además de necesitar operarios altamente calificados y tiempos de medición largos con una preparación tediosa de las muestras. Todo lo anterior imposibilita que dichas técnicas sean de uso común, sobre todo en aplicaciones a nivel de campo, para las cuales es indispensable una medición rápida con aparatos que sean portables; estas características son críticas para el caso del arsénico, ya que una demora en el análisis de muestras de pozos (sobre todo si se trata de aguas muy profundas, donde prevalecen condiciones reductoras) puede provocar la oxidación de As(III) a As(V), lo que equivale a subestimar el nivel de toxicidad del agua de dicho pozo. Igualmente, es indispensable que la técnica de especiación y cuantificación sea relativamente sencilla y barata para que tengan acceso a ella comunidades aisladas que requieran conocer *a priori* si es viable la explotación de los pozos y las medidas previas que habría que tomar para la purificación del agua que contienen. Todo lo anterior hace que sea necesario desarrollar técnicas analíticas para la especiación y cuantificación de arsénico que cumplan con los siguientes requisitos:

- Alta selectividad y sensibilidad (debe ser capaz de medir valores de concentración por debajo de 10 ppb, que es el límite de arsénico recomendable por la Organización Mundial de la Salud (WHO), y en presencia de otras especies que pueden estar presentes en los cuerpos de agua a analizar)
- Reproducible y confiable
- Baja sensibilidad a efectos de matriz
- Sencilla de operar y con tiempos de análisis cortos
- Barata y portable
- Amigable con el medio ambiente

En los últimos años, una parte importante de las investigaciones en temas ambientales se ha centrado en el desarrollo de nuevas técnicas y materiales que permitan la implementación efectiva de una metodología para el análisis de arsénico que cumpla con los requisitos anteriores. En este sentido, las propuestas más promisorias se centran en métodos electroquímicos y ópticos. Los métodos electroquímicos presentan claras ventajas, como es el hecho de su simplicidad, bajo costo y alta sensibilidad (Antonova y Zakharova, 2016; Tupiti y col., 2018; Yuan y col., 2018; Zhao y col., 2018); sin embargo, pueden requerir en ocasiones de condiciones específicas de laboratorio y el uso excesivo de ácidos, además de que varios metales pueden competir con el arsénico por los sitios activos de los electrodos. En cambio, los métodos ópticos basados en el empleo de sustratos que exhiben fluorescencia o plasmón de resonancia localizado en superficie (LSPR) no presen-

tan estos inconvenientes, de ahí que actualmente muchos esfuerzos estén encaminados al diseño de nuevos nanomateriales funcionales que sean capaces de actuar como sustratos en la producción de la señal óptica necesaria para la detección eficiente y selectiva de analitos de interés. Durante el resto del capítulo ofreceremos un pequeño resumen con ejemplos paradigmáticos de los últimos avances presentados en la literatura que emplean métodos ópticos basados en la detección por LSPR (especialmente UV-vis y Raman) o fluorescencia para el análisis en medio acuoso de especies de arsénico.

Tabla 1. Técnicas usadas para la especiación de arsénico (Litter y col., 2009)

Técnica	Características
AAS-HG	Sencilla, versátil y no muy costosa. Alto poder de detección
AAS-GF ^a	Similar al anterior. Límites de detección (LD) mayores. Requiere analistas especializados
AFS-HG	Similar a AAS-HG. Se obtienen menores LD, pero requiere mayores volúmenes de muestra
ICP-OES	Bajos LD y amplio intervalo de linealidad. Equipamiento costoso y analistas especializados
ICP-MS	Técnica robusta y muy sensible. El equipamiento es muy costoso y necesita de alta capacitación de los analistas
Técnicas acopladas	
HPLC-ICP-OES	LD alto
HPLC-HG-ICP-OES	La inclusión de HG permite bajar los LD
HG-GC-AAS HG-CT ^b -GC-AAS	Relativamente baratas. Bajos LD límites. Funciona para especies orgánicas e inorgánicas a nivel de ultratrazas
HPLC-HG-AFS	Versátil y económica. Bajos LD, niveles de ultratrazas
HPLC-HG-AAS	Ampliamente utilizada. Fácil de operar, barata. LD a nivel de trazas
HPLC-ICP-MS	Equipamiento costoso. Funciona para especies orgánicas e inorgánicas a nivel de ultratrazas
HPLC-HG-ICP-MS	Similar a HPLC-ICP-MS con mejores LD
HPLC-ES ^c -MS HPLC-ES-MS-MS	Se emplean en la identificación de las especies y dan información estructural de nuevos compuestos. Requiere analistas altamente especializados

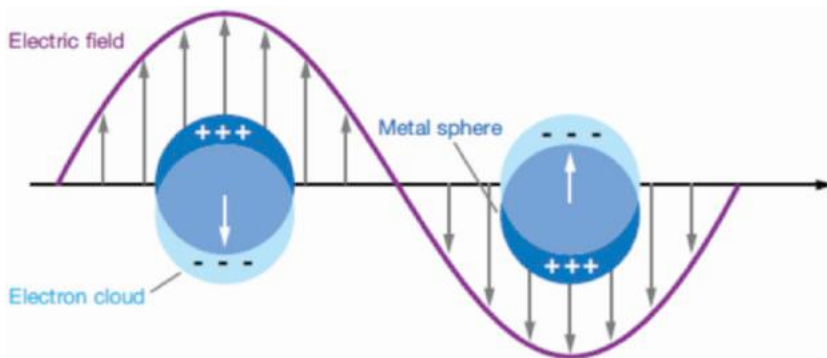
^a GF: Horno de grafito; ^b CT: Trampa fría; ^c ES: Electro spray

2. Métodos ópticos basados en nanopartículas con propiedades plasmónicas y fluorescentes

2.1. *Plasmón de Resonancia Localizado en Superficie (LSPR)*

En la literatura existe un número importante de monografías acerca del fenómeno LSPR y sus diversas aplicaciones en diferentes campos que el lector puede consultar para adentrarse en el tema (Hammond y col., 2014; Nath y col., 2018; Petryayeva y col., 2011; Tang y col., 2017; Willets y Duyne, 2007). Brevemente, los plasmones de resonancia superficial (SPR) se originan por la interacción de la radiación electromagnética con las oscilaciones colectivas de electrones de conducción en una interface metal-medio dieléctrico (figura 3); este acoplamiento produce la absorción de radiación a frecuencias características (típicamente en el rango del ultravioleta-visible y el infrarrojo cercano) que dependen del medio dieléctrico. En el caso especial de nanopartículas (NPs) metálicas (principalmente de oro y plata), cuando sus dimensiones son menores que la longitud de onda de la radiación incidente, los plasmones superficiales quedan confinados en la interface de las NPs (de ahí el acrónimo LSPR), por lo que la oscilación coherente de las cargas ocurre a una frecuencia de resonancia que depende fuertemente del tamaño, la forma y la concentración de las NPs, así como de los cambios en el medio dieléctrico circundante. De esta manera, la alta sensibilidad de los LSPR a pequeños cambios en la vecindad de las NPs permite su empleo para la detección de analitos adsorbidos en su superficie. Con esta idea, se han propuesto metodologías para la detección y cuantificación de compuestos bioquímicos y contaminantes ambientales que emplean técnicas espectroscópicas como UV-vis, fluorescencia y Raman. Estas estrategias de análisis resultan altamente sensibles y muy selectivas, mientras que el equipamiento necesario es robusto, relativamente barato y su implementación a nivel de campo es sencilla y en muchas ocasiones permite la detección visual.

Figura 3. Esquema de la formación de un LSPR mediante el acoplamiento de un campo eléctrico fluctuante y las oscilaciones de la nube electrónica de conducción. Reproducido con permiso de la referencia (Willets y Duynne, 2007)



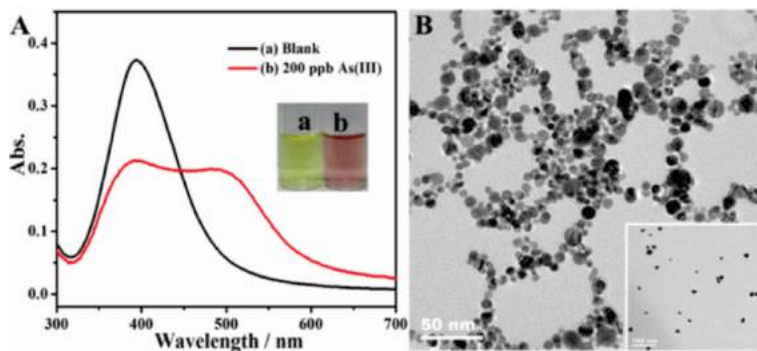
2.1.1. UV-vis (colorimetría)

Varios reportes recientes tratan sobre el empleo de técnicas colorimétricas basadas en LSPR para la detección de especies de arsénico. Por ejemplo, Priyadarshni y colaboradores (2018) diseñaron un sistema basado en nanovarillas de oro para la detección de arsenito y arseniato. Las nanovarillas fueron previamente funcionalizadas con un ligando tiolado para propiciar la adsorción selectiva de las especies contaminantes; la adsorción de arsénico conlleva a la formación de agregados entre las partículas, lo cual provoca un ensanchamiento y disminución en la intensidad del LSPR longitudinal de las nanovarillas. Como la agregación es mayor en la medida en que aumenta la concentración de arsénico, es posible obtener una curva de calibración que relacione la concentración de arsénico con la disminución de la absorbancia en el máximo plasmónico. Para esta metodología, los autores fueron capaces de alcanzar un LD cercano a 1 ppb, además de implementar un sistema sencillo basado en tiras de papel impregnadas con el sensor, cuyo cambio de coloración permite a simple vista determinar la extensión en que está contaminada el agua.

En otro trabajo reciente, Wen y colaboradores (2018) desarrollaron un sistema de detección similar para As(III), con una alta selectividad frente a As(V) y otros iones, y un LD por debajo de 1 ppb. La metodología emplea como sensor NPs de plata con grupos tioles y carboxilos en su superficie. El mecanismo de detección se basa en el cambio del LSPR producto de la agregación de las NPs al ocurrir la coordinación del As(III) a los grupos funcionales superficiales, el cual se expresa mediante la aparición de un nuevo máximo a mayores longitudes de onda, provocando un cambio de color que va de amarillo a morado (figura 4), lo que permite la detección visual de arsénico en muestras con una concentración por debajo de 10 ppb.

Figura 4. A) Espectros UV y evidencia del cambio de coloración de las NPs de Ag antes y después de estar en contacto con una solución de As(III). B) Microscopia TEM de las NPs de Ag luego de ser tratadas con As(III); recuadro: Microscopia TEM de las NPs antes de ser tratadas con As(III) (nótese la agregación de las NPs al ocurrir la coordinación en superficie de As(III)).

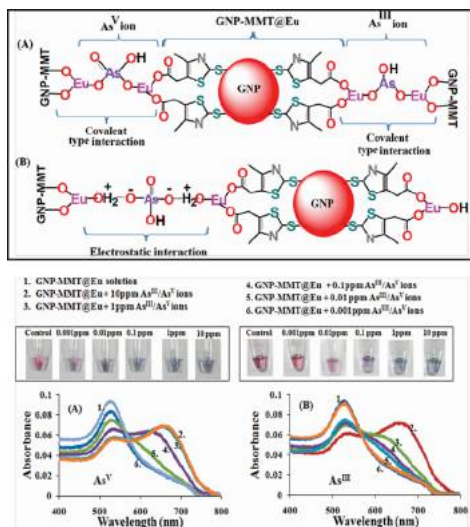
Reproducida con el permiso de la referencia (Wen y col., 2018).



Utilizando un enfoque similar, Nath y colaboradores (2018) presentaron un sistema capaz de diferenciar As(III) y As(V); el mismo consta de iones de Eu(III) coordinado a NPs de oro. La presencia de Eu(III) permite la coordinación de las especies contaminantes con la subsecuente agregación de las NPs metálicas, lo que provoca un decrecimiento de la banda plasmónica inicial del sustrato en 525 nm y la aparición simultánea de una nueva banda en 650 nm. Los autores notaron que el cambio resultante de coloración (de rojo a azul) sucede con mayor rapidez para el caso del As(V), lo que permite diferenciar la presencia de las dos especies; este fenómeno fue explicado por la naturaleza del proceso de coordinación en cada caso: si bien para ambas especies se verifica la formación de un complejo, en el caso de As(V) la entrada del anión arseniato se favorece por atracciones electrostáticas con el sustrato (figura 5). Por otra parte, el sistema probó ser altamente selectivo frente a otros iones, muy sensible (sobre todo para As(V)) y su implementación en tiras de papel como indicador colorimétrico de contaminación por arsénico en muestras de agua reales ofreció excelentes resultados. Para consultar otros ejemplos que utilizan espectroscopia UV-vis basada en LSPR, el lector puede remitirse a las referencias (Ge y col., 2018; Gong y col., 2017; Yang y col., 2018; Yogarajah y Tsai, 2015; Zhao y col., 2018).

Figura 5. Arriba: Esquema de los mecanismos de adsorción de As(III) y As(V) mediante interacciones covalentes (A) y electrostáticas (B). Abajo: Espectros UV-vis del sistema de detección en presencia de diferentes concentraciones de A) As(V) y B) As(III); en las fotos, los colores que va tomando la solución al variar la concentración de las especies de arsénico.

Reproducida con el permiso de la referencia (Nath y col., 2018).

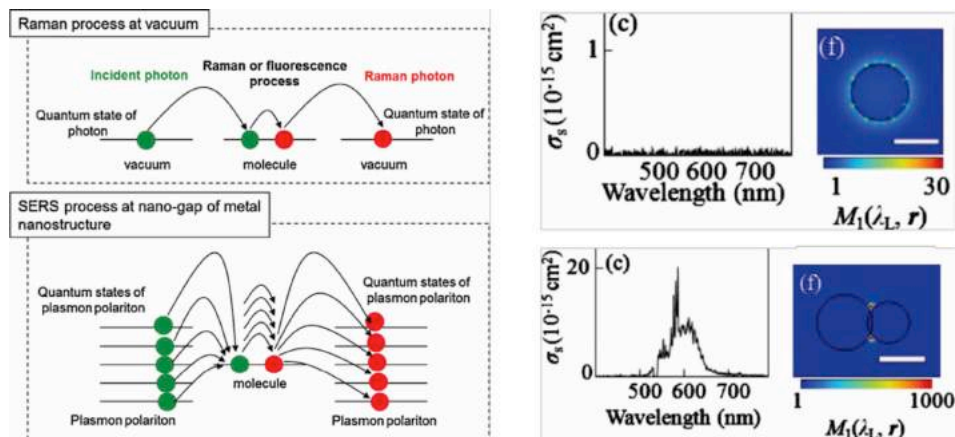


2.1.2. Dispersión Raman Aumentada en Superficie (SERS)

Para un análisis exhaustivo del origen, tratamiento matemático y aplicaciones del efecto SERS, el lector puede remitirse a varias monografías que tratan el asunto (Grasseschi y Toma, 2017; Le Ru y col., 2007; Su y Liu, 2018; Yamamoto y col., 2014). En resumen, este efecto consiste en la magnificación de las señales Raman de moléculas cercanas a una superficie metálica nanoestructurada. La causa predominante está íntimamente relacionada con la ocurrencia de LSPR en el sustrato en las cercanías de la molécula sonda, lo que provoca un aumento de la amplitud de la radiación incidente y de la radiación Raman dispersada (figura 6 izquierda); como consecuencia, el efecto de ambas amplificaciones en los procesos de excitación y emisión da como resultado que las señales Raman experimenten una magnificación espectacular, con Factores de Magnificación (MF) del orden de 10^4 - 10^8 . Además, para moléculas enlazadas directamente en la superficie, se considera la contribución de un mecanismo extra basado en la transferencia de carga entre las moléculas y los átomos metálicos superficiales. En la práctica, es importante que las NPs en el sustrato metálico aparezcan formando agregados, ya que el acoplamiento de los plasmones confinados en la interface de dos partículas

(“hot spots”) aumenta considerablemente la amplitud del campo eléctrico (figura 6 derecha) (Yoshida y col., 2010).

Figura 6. Izquierda: Esquema de los procesos Raman normal y SERS (nótese el aumento en la amplitud de la radiación incidente y la dispersada). Reproducida con permiso de la referencia (Yamamoto y col., 2014). Derecha: Espectros Raman y distribución espacial del MF para moléculas de Rhodamina 6G adsorbidas en monómeros (arriba) y dímeros (abajo) de NPs de Ag (nótese que la agregación produce cavidades donde el MF de las moléculas aumenta considerablemente). Reproducida con permiso de la referencia (Yoshida y col., 2010).

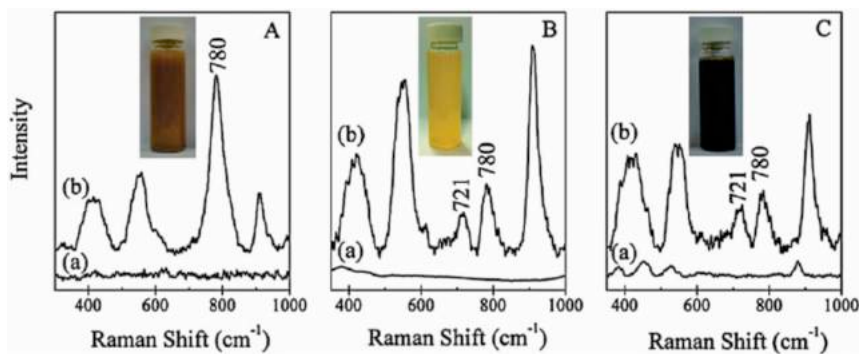


En la última década ha habido varios intentos de detección y cuantificación de especies de arsénico utilizando SERS. En la investigación pionera de Mulhivill y colaboradores (2008), se emplearon NPs de plata con diferente morfología como sustrato para el análisis de As(III) y As(V). Los experimentos confirmaron la magnificación de las señales Raman características de cada especie, lo que permite la cuantificación por separado de las mismas. Además, un estudio detallado mostró que los MFs son mayores en la medida en que se utiliza como sustrato agregados de NPs con creciente anisotropía de forma y en ausencia de agentes estabilizantes que pueden adsorberse químicamente en la superficie de las NPs (como es el caso de tioles); ambos hallazgos evidencian la importancia de los LSPR y de la cercanía de las moléculas sondas a la superficie del sustrato para propiciar efectos SERS significativos. Con esta metodología fue posible obtener valores de LD del orden de 1 ppb y se pudo aplicar a muestras problemas con excelentes resultados. Siguiendo la misma idea, Xu y colaboradores (2010) emplearon un filme de NPs de plata para la especiación por SERS de As(III) y As(V), encontrando que la detección de la especie oxidada es más sensible debido a una mayor afinidad del arseniato por el sustrato. Además, la pérdida de señal en presencia de iones Ca^{2+}

se atribuyó, a partir de un análisis mediante Estructura Fina de Absorción de Rayos X Extendida [EXAFS] (Xu y col., 2011), a la formación de un complejo de coordinación entre el Ca^{2+} y el arseniato, lo que provoca un aumento en la distancia entre la especie de As(V) y la superficie de las NPs, con la consiguiente disminución en el MF del efecto SERS.

Con posterioridad, Du y colaboradores (2014) llevaron a cabo la detección y especiación in situ de especies de arsénico utilizando como sensor SERS NPs magnéticas de Fe_3O_4 recubiertas con NPs de Ag. Los resultados en pruebas de campo con matrices complejas fueron satisfactorios (figura 7). El corrimiento de las frecuencias características de ambas especies ($\nu_{\text{As-O}}$) evidencia que el mecanismo de transferencia de carga está presente en este sistema mediante la interacción entre el arseniato y los átomos de Ag. Otros sustratos para la detección SERS de arsénico empleando nanohíbridos de Ag y óxidos de hierro se han reportado recientemente (Bekana y col., 2018; Liu y col., 2015; Sun y col., 2018); sin embargo, en estos casos la función del óxido de hierro es preconcentrar de manera eficiente y selectiva las especies contaminantes.

Figura 7. Espectros Raman normal (a) y SERS (b) de matrices complejas conteniendo As(III) (721 cm^{-1}) y As(V) (780 cm^{-1}): A) lodo, B) jugo, C) vino. Reproducida con permiso de la referencia (Du y col., 2014)

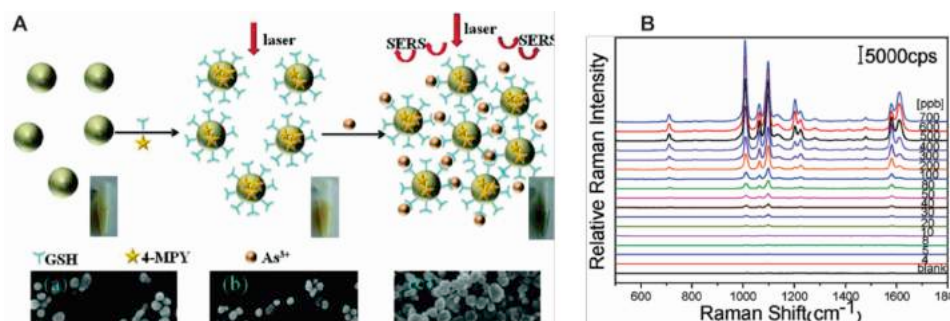


Una estrategia diferente para la preconcentración del arsénico previo al registro de la señal SERS fue la adoptada por Li y colaboradores (2011). En este interesante trabajo, un sol de NPs de plata fue funcionalizado simultáneamente con glutatión (GSH) y 4-mercaptopiridina (4-MPY); el primer compuesto se emplea para la adsorción selectiva de As(III) , mientras que el segundo funciona como una molécula sonda (“Raman reporter”) para generar la señal SERS; nótese que en este caso el arsenito por sí mismo no genera la señal analítica debido a cuya adsorción no ocurre directamente en la superficie de la NP metálica. Nótese además que la

señal de la 4-MPY aumenta su intensidad en la medida en que se captura más As(III) por el GSH, ya que este proceso induce la formación de “hotspots” al ocurrir la agregación de las NPs (figura 8). Con esta metodología fue posible obtener un sensor selectivo a As(III) y evaluar con rapidez muestras reales con un LD por debajo de 1 ppb.

Figura 8. A) Esquema del mecanismo de formación de la señal SERS en presencia de As(III) (nótese en las micrografías la agregación de las NPs por interacción con As(III)). B) Aumento de la intensidad Raman de la 4-MPY en función de la concentración de As(III).

Reproducida con permiso de la referencia (Li y col., 2011)



2.2. Fluorescencia

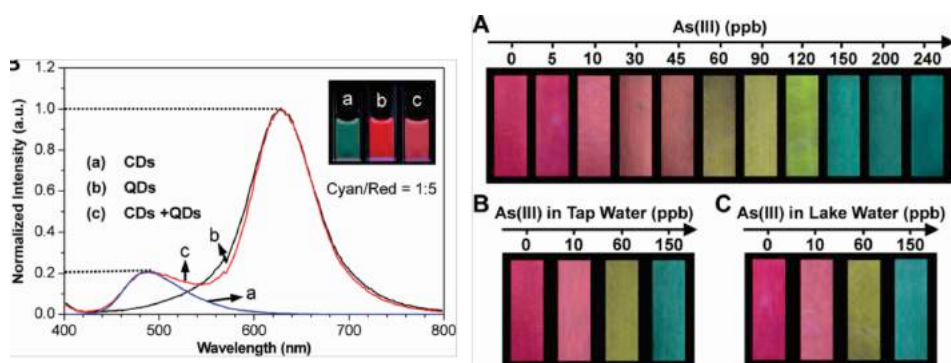
En la literatura reciente se pueden hallar varios esfuerzos centrados en el empleo de nanoestructuras tipo puntos cuánticos (QDs) con el objetivo de explotar el cambio en sus propiedades fluorescentes en presencia de especies de arsénico para su detección y cuantificación. La idea general consiste en que la señal de fluorescencia tiende a apagarse (“quenching”) producto de la agregación de los QDs al ocurrir la adsorción de los contaminantes.

En un interesante trabajo de Zhou y colaboradores (2016), se presentó un sistema basado en QDs de CdTe funcionalizados con grupos tioles. Empleado en esta configuración, el sistema es capaz de incorporar selectivamente As(III), detectándose como una pérdida de señal fluorescente (680 nm) que a simple vista bajo una lámpara UV solo se nota una disminución en el brillo del color rojo. Para mejorar el sistema de detección, los autores añadieron al sistema una proporción definida de QDs de carbono (CD); estas nanoestructuras, al presentar una coloración cian brillante (486 nm) y permanecer estables durante el tratamiento con el agua contaminada, funcionan como una referencia interna, de forma que al ocurrir el quenching progresivo de la fluorescencia de los QDs por un aumento de la concentración de As(III), es posible detectar fácilmente bajo la lámpara UV

el cambio de color de melocotón a cian brillante. Los estudios mostraron una excelente correlación entre la concentración de As(III) y la relación de intensidades de los máximos en 486 y 680 nm, con un LD cercano a 1 ppb. La aplicación de esta tinta fluorescente en tiras de papel fue efectiva en muestras contaminadas reales, pudiéndose discernir claramente entre intervalos de concentración de 5 ppb (figura 9).

Figura 9. Izquierda: Espectros de fluorescencia y fotografía (recuadro) de los QDs (a), los CDs (b) y la mezcla de ambos (c). Derecha: Coloración que toman las tiras de papel impregnadas en la tinta fluorescente al ponerse en contacto con soluciones de As(III) en diferentes matrices: laboratorio (A), agua del grifo (B) y agua de un lago (C).

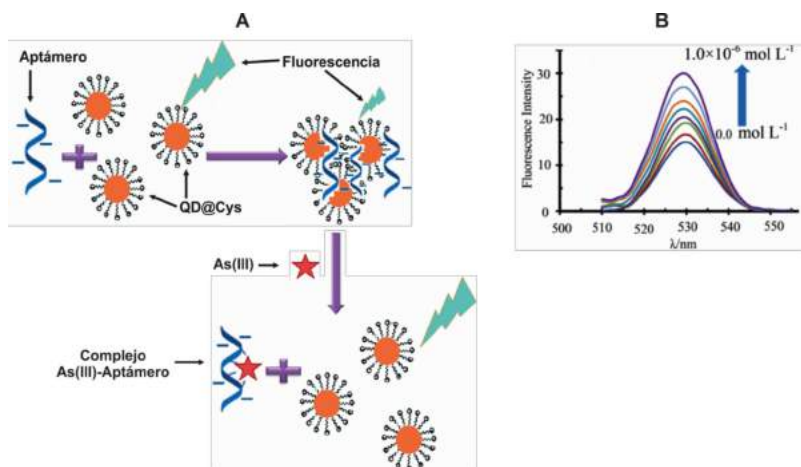
Reproducida con permiso de la referencia (Zhou y col., 2016)



Otros trabajos recientes han optado por la misma estrategia de detectar el quenching de la fluorescencia por agregación de las NPs una vez adsorbido selectivamente el As(III) utilizando como sustratos diferentes materiales. Así, se han empleado NPs de PbS obtenidas por una ruta biosintética (Priyanka y col., 2017), CDs dopados con azufre y funcionalizados con un compuesto tiolado (Gupta y col., 2016), QDs de ZnO (Pal y col., 2016), y NPs de polímeros de coordinación dopados con Ce(IV) (Yang y col., 2018). Por otra parte, otras investigaciones han explorado el efecto contrario, es decir, la detección ocurre debido a que el sensor incrementa su fluorescencia por interacción con el arsénico (Pooja y col., 2017; Pan y col., 2018; Taghdisi y col., 2018). Con esta idea, Ensafi y colaboradores (2016) diseñaron una nanoplataforma híbrida compuesta por una estructura core/shell de CdTe/ZnS y funcionalizada en superficie con cisteamina (Cys); dicho ligando positivamente cargado proporciona estabilidad en medio acuoso, lo que permite una alta fluorescencia de los QDs. El paso clave de la estrategia radica en añadir a este sistema un aptámero afín a As(III); dicho aptámero, al poseer cargas negativas, se fija a los QDs y provoca así la aglomeración de los mismos, lo que

inhibe la fluorescencia. Finalmente, el sistema QD-aptámero se pone en contacto con la solución problema, de forma que el aptámero coordina al As(III) y libera nuevamente a los QDs, por lo que la fluorescencia reaparece con una intensidad que es proporcional a la concentración de As(III) (figura 10). El sensor presenta una alta selectividad (en presencia de As(V) y otros cationes) y se logra un LD tan pequeño como 10^{-4} ppb.

Figura 10. A) Comportamiento de la fluorescencia de QD@Cys al interactuar con el aptámero y en presencia de As(III) (nótese que la interacción As(III)-aptámero devuelve la fluorescencia inicial de los QDs). B) Aumento de la intensidad de fluorescencia con la concentración de As(III). Adaptada con permiso de la referencia (Ensañi y col., 2016)



3. Conclusiones

En este capítulo se bosquejó un pequeño resumen sobre la cuantificación y especiación de arsénico en muestras acuosas mediante el empleo de métodos ópticos basados en nanoestructuras con propiedades plasmónicas y fluorescentes. En el primer caso, se diseñan NPs metálicas cuyo plasmón de resonancia es sensible a los cambios de agregación al incorporarse el analito de interés (UV-vis); o bien aprovechando el efecto SERS, tanto por adsorción directa del analito como a través de una molécula sonda. En el segundo caso, se emplean QDs cuya intensidad de fluorescencia varía según el grado de agregación de las partículas, el cual a su vez es proporcional a la concentración de las especies de arsénico. En la mayoría de los trabajos mencionados, estos métodos resultan altamente sensibles y selectivos, pudiéndose determinar selectivamente As(III) y/o As(V) en muestras complejas con valores de LD por debajo de 10 ppb. Además, resultan sencillos de

operar, el análisis es rápido, su aplicación puede ser *in situ* y la infraestructura requerida no es costosa; de ahí que estos métodos resultan prometedores para el desarrollo de nuevas estrategias para el análisis a nivel de campo de especies de arsénico en muestras de agua.

Referencias

- Antonova, S.; Zakharova, E. (2016); *Inorganic arsenic speciation by electroanalysis. From laboratory to field conditions: A mini-review*. Electrochem. Commun. 70: 33-38.
- Bekana, D.; Liu, R.; Li, S.; Lai, Y.; J.-F. Liu, J.F. (2018); *Facile fabrication of silver nanoparticle decorated α -Fe₂O₃ nanoflakes as ultrasensitive surface-enhanced Raman spectroscopy substrates*. Anal. Chim. Acta. 1006: 74-82.
- Bissen, M.; Frimmel, F.H. (2003); *Arsenic—a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility*. Acta Hydroch. Hydrob. 31(1): 9-18.
- Du, J.; Cui, J.; Jing, C. (2014); *Rapid in situ identification of arsenic species using a portable Fe 3O₄@ Ag SERS sensor*. Chem. Commun. 50(3): 347-349.
- Ensafi, A.A.; Kazemifard, N.; Rezaei, B. (2016); *A simple and sensitive fluorimetric aptasensor for the ultrasensitive detection of arsenic(III) based on cysteamine stabilized CdTe/ZnS quantum dots aggregation*. Biosens. Bioelectron. 77: 499-504.
- Ge, K.; Liu, J.; Fang, G.; Wang, P.; Zhang, D.; Wang, S. (2018); *A Colorimetric Probe Based on Functionalized Gold Nanorods for Sensitive and Selective Detection of As (III) Ions*. Sens. (Basel, Switzerland). 18(7): 2372.
- Gomez-Camirero, A.; Howe, P.D.; Hughes, M.; Kenyon, E.; Lewis, D.R.; Moore, M.; Ng, J.; Aitio, A.; Becking, G. (2001); *Environmental health criteria 224: Arsenic and arsenic compounds, 2nd ed*. World Health Organization, International Programme on Chemical Safety. Pp. 34-65. Geneva, Switzerland.
- Gong, L.; Du, B.; Pan, L.; Liu, Q.; Yang, K.; Wang, W.; Zhao, H.; Wu, L.; He, Y. (2017); *Colorimetric aggregation assay for arsenic (III) using gold nanoparticles*. Microchim. Acta. 184(4): 1185-1190.
- Grasseschi, D.; Toma, H.E. (2017); *The SERS effect in coordination chemistry*. Coord. Chem. Rev. 333: 108-131.
- Gupta, A.; Verma, N.C.; Khan, S.; Nandi, C. K. (2016); *Carbon dots for naked eye colorimetric ultrasensitive arsenic and glutathione detection*. Biosens. Bioelectron. 81: 465-472.
- Hammond, J.L.; Bhalla, N.; Rafiee, S.D.; Estrela, P. (2014); *Localized surface plasmon resonance as a biosensing platform for developing countries*. Biosens. 4 (2): 172-188.

- Henke, K. 2009. *Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment*. Ed. John Wiley & Sons. P. 15. Lexington, USA.
- Klein, C.; Dutrow, B.; Dana, J.D. 2007. *The 23rd edition of the manual of mineral science (after James D. Dana)*. Ed. John Wiley. Pp. 30-35.
- Le Ru, E.C.; Blackie, E.; Meyer, M.; Etchegoin, P. G. (2007); *Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study*. J. Phys. Chem., C. 111(37): 13794-13803.
- Li, J.; Chen, L.; Lou, T.; Wang, Y. (2011); *Highly sensitive SERS detection of As³⁺ ions in aqueous media using glutathione functionalized silver nanoparticles*. ACS Appl. Mater. Interfaces. 3(10): 3936-3941.
- Litter, M.; Armienta, M.; Fariás, S. 2009. *IBEROARSEN, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. Ed. CYTED. Pp. 139-182. Buenos Aires, Argentina.
- Liu, R.; Sun, J.f.; Cao, D.; Zhang, L.Q.; Liu, J.F.; Jiang, G.B. (2015); *Fabrication of highly-specific SERS substrates by co-precipitation of functional nanomaterials during the self-sedimentation of silver nanowires into a nanoporous film*. Chem. Commun. 51(7): 1309-1312.
- Ma, J.; Sengupta, M. K.; Yuan, D.; Dasgupta, P.K. (2014); *Speciation and detection of arsenic in aqueous samples: a review of recent progress in non-atomic spectrometric methods*. Anal. Chim. Acta. 831: 1-23.
- Matschullat, J. (2000); *Arsenic in the geosphere—a review*. Sci. Total Environ. 249(1-3): 297-312.
- Merian, E.; Anke, M.; Ihnat, M.; Stoeppler, M. 2004. *Elements and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance*. Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. P. 25. Weinheim, Germany.
- Mulvihill, M.; Tao, A.; Benjauthrit, K.; Arnold, J.; Yang, P. (2008); *Surface enhanced Raman spectroscopy for trace arsenic detection in contaminated water*. Angew. Chem. Int. Ed. 47(34): 6456-6460.
- Nath, P.; Priyadarshni, N.; Chanda, N. (2018); *Europium-Coordinated Gold Nanoparticles on Paper for the Colorimetric Detection of Arsenic(III, V) in Aqueous Solution*. ACS Appl. Nano Mater. 1(1): 73-81.
- Nath, P.; Priyadarshni, N.; Mandal, S.; Singh, P.; Arun, R.K.; Chanda, N. (2018); *Gold Nanostructure in Sensor Technology: Detection and Estimation of Chemical Pollutants*. Environmental, Chemical and Medical Sensors. Springer: 31-66.
- O'Day, P.A. (2006); *Chemistry and mineralogy of arsenic*. Elements. 2(2): 77-83.
- Pal, S.K.; Akhtar, N.; Ghosh, S.K. (2016); *Determination of arsenic in water using fluorescent ZnO quantum dots*. Anal. Methods. 8(2): 445-452.
- Pan, J.; Li, Q.; Zhou, D.; Chen, J. (2018); *Ultrasensitive aptamer biosensor for arsenic (III) detection based on label-free triple-helix molecular switch and fluorescence sensing platform*. Talanta. 189: 370-376.

- Petryayeva, E.; Krull, U.J. (2011); *Localized surface plasmon resonance: nanostructures, bioassays and biosensing—a review*. Anal. Chim. Acta. 706(1): 8-24.
- Pooja, D.; Saini, S.; Thakur, A.; Kumar, B.; Tyagi, S.; Nayak, M.K. (2017); *A “Turn-On” thiol functionalized fluorescent carbon quantum dot based chemosensory system for arsenite detection*. J. Hazard. Mater. 328: 117-126.
- Priyadarshni, N.; Nath, P.; Nagahanumaiah.; Chanda, N. (2018); *DMSA-Functionalized Gold Nanorod on Paper for Colorimetric Detection and Estimation of Arsenic (III and V) Contamination in Groundwater*. ACS Sustainable Chem. Eng. 6(5): 6264-6272.
- Priyanka, U.; Akshay, G.K.M.; Elisha M.G.; Surya, T.B.; Nitish, N.; Raj, M.B. (2017); *Biologically synthesized PbS nanoparticles for the detection of arsenic in water*. Int. Biodeterior. Biodegrad. 119: 78-86.
- Shankar, S.; Shanker, U.; Shikha (2014); *Arsenic contamination of groundwater: a review of sources, prevalence, health risks, and strategies for mitigation*. Sci. World J. 2014: 304524.
- Smedley, P.L.; Kinniburgh, D. (2002); *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. Appl. Geochem. 17(5): 517-568.
- Su, M.; Liu, H. (2018); *Plasmonic Nanomaterials for SERS Detection of Environmental Pollutants*. En Nanotechnology in Environmental Science. C.M. Hus-sain y A.K. Mishra, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Pp. 473-514. Weinheim, Germany.
- Sun, H.; Zeng, S.; Shang, Y.; He, Q. (2018); *Ag@ Fe₃O₄ Core-Shell Surface-Enhanced Raman Scattering Probe for Trace Arsenate Detection*. J. Nanosci. Nanotechnol. 18(2): 1097-1102.
- Taghdisi, S.M.; Danesh, N.M.; Ramezani, M.; Sarreshtehdar.; Emrani, A.; Ab-nous, K. (2018); *A simple and rapid fluorescent aptasensor for ultrasensitive detection of arsenic based on target-induced conformational change of complementary strand of aptamer and silica nanoparticles*. Sens. Actuators, B: Chemical. 256: 472-478.
- Tang, L.; Li, J. (2017); *Plasmon-based colorimetric nanosensors for ultrasensitive molecular diagnostics*. ACS Sensors. 2(7): 857-875.
- Tupiti, W.; Chandra, S.; Prasad, S. (2018); *Sensitive inorganic arsenic speciation on a voltammetric platform in environmental water samples*. Microchem. J. 139: 301-305.
- Wallschläger, D.; London, J.; (2007). *Determination of methylated arsenic-sulfur compounds in groundwater*. Environ. Sci. Technol. 42(1): 228-234.
- Wen, S.H.; Liang, R.P.; Zhang, L.; Qiu, J.D. (2018); *Multimodal Assay of Arsenite Contamination in Environmental Samples with Improved Sensitivity through Stimuli-Response of Multiligands Modified Silver Nanoparticles*. ACS Sustainable Chem. Eng. 6(5): 6223-6232.

- Willetts, K.A.; Duyne, R.P.V. (2007); *Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing*. Annu. Rev. Phys. Chem. 58(1): 267-297.
- Xu, Z.; Hao, J.; Li, F.; Meng, X. (2010); *Surface-enhanced Raman spectroscopy of arsenate and arsenite using Ag nanofilm prepared by modified mirror reaction*. J. Colloid Interface Sci. 347(1): 90-95.
- Xu, Z.; Jing, C.; Hao, J.; Christodoulatos, C.; Korfiatis, G.P.; Li, F.; Meng, X. (2011); *Effect of bonding interactions between arsenate and silver nanofilm on surface-enhanced Raman scattering sensitivity*. J. Phys. Chem. C. 116(1): 325-329.
- Yamamoto, Y.S.; Ozaki, Y.; Itoh, T. (2014); *Recent progress and frontiers in the electromagnetic mechanism of surface-enhanced Raman scattering*. J. Photochem. Photobiol., C: Photochemistry Reviews. 21: 81-104.
- Yang, J.L.; Li, Y.J.; Yuan, Y.H.; Liang, R.P.; Qiu, J.D. (2018); *Target induced aggregation of Ce(III)-based coordination polymer nanoparticles for fluorimetric detection of As(III)*. Talanta. 190: 255-262.
- Yang, T.; Zhang, X.X.; Yang, J.Y.; Wang, Y.T.; Chen, M.L. (2018); *Screening arsenic(III)-binding peptide for colorimetric detection of arsenic(III) based on the peptide induced aggregation of gold nanoparticles*. Talanta. 177: 212-216.
- Yogarajah, N.; Tsai, S.S. (2015); *Detection of trace arsenic in drinking water: challenges and opportunities for microfluidics*. Environ. Sci.: Water Res. Technol. 1(4): 426-447.
- Yoshida, K.I.; Itoh, T.; Tamaru, H.; Biju, V.; Ishikawa, M.; Ozaki, Y. (2010); *Quantitative evaluation of electromagnetic enhancement in surface-enhanced resonance Raman scattering from plasmonic properties and morphologies of individual Ag nanostructures*. Phys. Rev. B. 81(11): 115406.
- Yuan, Y.H.; Zhu, X.H.; Wen, S.H.; Liang, R.P.; Zhang, L.; Qiu, J.D. (2018); *Electrochemical assay for As (III) by combination of highly thiol-rich trithiocyanuric acid and conductive reduced graphene oxide nanocomposites*. J. Electroanal. Chem. 814: 97-103.
- Zhao, Z.; Zhang, Z.; Li, C.; Wu, H.; Wang, J.; Lu, Y. (2018); *MOF derived iron oxide-based smart plasmonic Ag/Au hollow and porous nanoshells "ultra-microelectrodes" for ultra-sensitive detection of arsenic*. J. Mater. Chem. A. 6(33): 16164-16169.
- Zhou, Y.; Huang, X.; Liu, C.; Zhang, R.; Gu, X.; Guan, G.; Jiang, C.; Zhang, L.; Du, S.; Liu, B. (2016); *Color-multiplexing-based fluorescent test paper: dosage-sensitive visualization of arsenic (III) with discernable scale as low as 5 ppb*. Anal. Chem. 88(12): 6105-6109.

Capítulo 1.7

Alternativas para el tratamiento de agua con arsénico y sus residuos generados

*Karina García Mendoza¹
Sofía Esperanza Garrido Hoyos¹
Jessica Vanessa Briseño Ruiz²
Betsabe López Flores²
Estefanía Miranda Zamora³

¹Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Subcoordinación de Posgrado, Paseo Cuauhnáhuac, 8532, Col. Progreso. C.P.62550, Jiutepec, Morelos, México.

Autor e-mail: *karinagm04@gmail.com sgarrido@tlaloc.imta.mx

²Universidad Politécnica del Estado de Morelos. Boulevard Cuauhnáhuac #566, Col. Lomas del Texcal, Jiutepec, Morelos. CP 62550 México. jbrisen@upemor.edu.mx lfbo141154@upemor.edu.mx.

³Universidad Nacional Autónoma de México Unidad de Posgrado, Paseo Cuauhnáhuac, 8532, Col. Progreso. C.P.62550, Jiutepec, Morelos, México estefania.emz@gmail.com

El arsénico (As) es un metaloide que produce específicamente enfermedades, resultado de la ingesta crónica de agua o alimentos con arsénico, que se ha denominado Hidroarsenismo Crónico Regional Endémico (HACRE), entre las que se encuentran: lesiones dérmicas (neoplasias de piel), vasculopatías periféricas (enfermedad del pie negro), además de enfermedades respiratorias; neurológicas (neuropatías periféricas), cardiovasculares y diversos tipos de cáncer (pulmón, riñón, hígado, vejiga y de piel). A nivel internacional la Organización Mundial del Agua (OMS) como guía permite una concentración máxima de 0.010 mg/L y a nivel nacional, la norma mexicana, NOM-127-SSA1-1994 regula el límite máximo permisible de 0.025 mg/L, para agua de uso y consumo humano.

Su presencia predomina en lugares con alta actividad geotérmica. Las concentraciones de As varían significativamente dependiendo de las características redox del agua subterránea, así como de las características litológicas de los lechos de roca y los sedimentos del acuífero, (Nriagu, *y col.* 2007, Bhattacharya, *y col.* 2002).

Globalmente, 120 países están afectados por la presencia de As en sus aguas subterráneas con concentraciones que alcanzan hasta 8 mg/L. Entre ellos, los que

han presentado los mayores impactos en la salud son: Argentina, Bangladesh, Nepal, Chile, China, Hungría, India, México, Rumania, Taiwán, Vietnam y Estados Unidos. En América Latina, el problema afecta a al menos 14 países (Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Colombia, Cuba, Ecuador, El Salvador, Guatemala, Honduras, México, Nicaragua, Perú y Uruguay), y el número de personas expuestas podría estimarse en alrededor de 14 millones. Las áreas más críticas están en Argentina, Chile y México, (Bundschuh, *et al.*, 2008).

La abundancia de arsénico en el subsuelo ha convertido a México en uno de los productores más importantes del mundo de arsénico. En 2003, México ocupó el cuarto lugar en la producción de arsénico, siendo los tres primeros productores China, Chile y Perú, (COREMI, 2004).

La remoción de arsénico en agua para consumo humano, pueden comprender desde tratamientos en plantas potabilizadoras convencionales y métodos domiciliarios, hasta tecnologías *in situ*. Los procesos de remediación que se conocen en la actualidad son: oxidación, precipitación, coagulación y ablandamiento con cal, ósmosis inversa, microfiltración, nanofiltración, adsorción, tratamientos biológicos y fitorremediación, electrodiálisis, electrocinética y deionización capacitiva, (Makris, y col. 2006, Litter, y col. 2010, Garrido, y col. 2013). Actualmente las plantas potabilizadoras generan residuos como lodos con altas concentraciones de As, los cuales no son confinados adecuadamente para su disposición final.

Normalmente en las plantas potabilizadoras no se ha prestado atención al tratamiento y disposición de los residuos ya sean líquidos o sólidos. Sin embargo, se comienza a prever instalaciones para acondicionamiento y deshidratación.

Arsénico y Generalidades

Química del arsénico

El arsénico (As) es un metaloide natural abundantemente presente en la corteza de la tierra. La exposición del ser mediante actividades antropogénicas o de forma natural.

El Arsénico (As) es un elemento representativo del grupo V de la tabla periódica de los elementos, es un metaloide que se encuentra en muchas formas alotrópicas, su símbolo químico es As, tiene un número atómico de 33 y un peso molecular de 74.91, (Narváez-Suárez, 2009).

El arsénico es un elemento considerado entre los veinte más abundantes sobre la tierra. Siendo un elemento ubicuo que ocupa el número 14 en agua de mar y el número 12 en el cuerpo humano. Está presente en cantidades trazas en rocas, suelo, agua y aire. Este elemento puede existir en cuatro estados de valencia como

As^{3-} , As^0 , As^{3+} y As^{5+} . El arsénico se encuentra en el ambiente principalmente como arsenito y arseniato, (WHO, 2001).

El arsénico presente en el medio ambiente deriva de fuentes naturales (*por ej.* Actividad volcánica y meteorización) y de la actividad antropogénica (*por ej.* fundición de minerales, combustión de carbón, uso de plaguicidas, preservación de la madera, etc.). Como consecuencia de los procesos metabólicos que se producen naturalmente en la biosfera el arsénico se encuentra en gran número de formas (especies) químicas orgánicas o inorgánicas.

Arsénico en el agua

El agua es uno de los principales medios de transporte de arsénico en el ambiente. La contaminación por arsénico se debe a tres fuentes: una natural, por la disolución de minerales en los diferentes estratos geológicos del suelo: una de origen antropogénico a través de lixiviados generados por residuos tanto domésticos como industriales, que al estar mal dispuestos pueden llegar a contaminar los acuíferos, y la tercera causa de contaminación es el uso en la agricultura de plaguicidas y herbicidas que contienen arsénico, (Alarcon, *et al.*, 2001).

La presencia de arsénico de origen natural en el agua se monitorea principalmente por tres factores: la fuente primaria de arsénico (geosfera y atmósfera), los procesos de movilización y retención de arsénico en la interacción fase sólida/fase líquida y el transporte de arsénico en el agua.

El arsénico en las aguas superficiales y subterráneas proviene de la disolución de minerales, erosión y desintegración de rocas y deposición atmosférica, el cual se puede encontrar en sus formas trivalente y pentavalente, según las condiciones del medio. Con mayor frecuencia en el agua superficial predominan las formas oxidadas y en el agua subterránea, sobre todo, en la más profunda, las formas reducidas.

Generalmente existe en la forma inorgánica en las fuentes de abastecimiento de agua. Las especies pentavalentes son AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , y H_2AsO_4^- y las trivalentes son AsO_3^{3-} , $\text{As}(\text{OH})^3$, y $\text{As}(\text{OH})^4$. El pH determina la especie predominante, el As^{3+} existe en un intervalo de 2 a 9 en condiciones reductivas y As^{5+} predomina en un intervalo de 7 a 11.5 en condiciones oxidativas, (Litter, *et al.*, 2010). Por lo tanto, la mayoría de las aguas superficiales el arsénico existe como As^{5+} y en los pozos como As^{3+} debido al poco oxígeno disuelto. Estudios realizados han demostrado que el arsénico trivalente es difícil de remover del agua utilizando los procesos normales disponibles. Lo anterior se debe a que el arsénico trivalente se encuentra predominantemente como H_3AsO_3 , el cual no se ioniza, (Gupta & Chen, 1978).

Toxicidad del arsénico

La contaminación de agua provocada por arsénico es un serio problema de salud pública de importancia a nivel mundial, debido al poder carcinógeno y neurotóxico del elemento. Las principales rutas de exposición de las personas al arsénico son la ingesta e inhalación. Se sabe que los efectos tóxicos del arsénico para el ser humano dependen de la naturaleza y de la extensión de la exposición (dosis), y particularmente de:

- La concentración de arsénico en el momento de la exposición,
- La frecuencia de la exposición,
- La duración de la exposición, y
- El tipo de arsénico presente durante la exposición.

Esta toxicidad se produce tanto en concentraciones altas, donde la exposición causa efectos agudos que pueden llegar a ser letales para el ser humano; como cuando la exposición se produce durante un largo período de tiempo a bajas concentraciones, por ejemplo, por ingestión de agua. Por lo que se considera según, ATSDR, (2007) y Chakraborti (2003): exposición aguda: >2 mg/kg/d y exposición crónica: 0.03-0.1 mg/kg/d.

Además de las enfermedades nombradas anteriormente, las personas que ingieren de forma prolongada arsénico inorgánico, a través del agua, pueden presentar hiperqueratosis palmo-plantar cuya manifestación principal es la pigmentación de la piel y callosidades localizadas en manos y pies (Kumar and Suzuki, 2002), lo que ha generado un creciente interés sobre la salud pública relacionados con la exposición crónica a arsénico en agua para uso y consumo humano.

Normatividad

Se considera el término potable al agua que cumple con las normas de calidad promulgadas por las autoridades locales e internacionales. El agua subterránea es utilizada en su gran parte como fuente de abastecimiento en muchas localidades. Sin embargo, para que esta última pueda emplearse sin que afecte la salud humana es necesario cumplir con las normas de calidad que se han emitido al respecto poner la (Esteller, et al., 2015).

Internacional

Debido a los diversos reportes de efectos en salud provocados por la exposición al arsénico que han sido publicados en varios países, la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda un valor de 0.010 mg /L de arsénico en el agua de consumo.

La OMS hace la indicación de que cada país deberá considerar: las condiciones climáticas, volumen de agua consumido y otras fuentes de ingesta para establecer su límite nacional, debido a que la finalidad de las normas es proteger la salud de la población (Ortiz Pérez, 2015).

La Agencia de Protección Ambiental (EPA) establece el nivel permisible de arsénico en el agua de consumo humano en 0.010 mg/L.

Nacional

La norma mexicana, (NOM-127-SSA1-1994, 2015) en su apartado 3.3 define el agua para uso y consumo humano, como agua que no contiene contaminantes objetables, ya sean químicos o agentes infecciosos y que no causa efectos nocivos para la salud, también se denomina como agua potable (Ortiz Pérez, 2015).

La concentración máxima de arsénico en el agua para uso y consumo humano establecida por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 es de 0.025 mg/L. Este valor se fija tomando en cuenta las propiedades cancerígenas y tóxicas del elemento, así como los efectos que pueda causar a los organismos presentes en los cuerpos de agua.

La norma se enfoca principalmente a la protección de la salud humana, al establecer la calidad del agua requerida para su empleo como bebida (Aларcon Herrera, *et al.*, 2001).

Para los residuos que se generan en la remoción de arsénico, se tienen las siguientes normas:

La NOM-052-SEMARNAT-2005 establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos, la cual marca 5.0 mg/L como límite máximo permisible para arsénico en su tabla 2 de constituyentes tóxicos.

Se estableció la NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección ambiental. -Lodos y biosólidos.-Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final en los lodos y biosólidos provenientes de las plantas potabilizadoras (entre otros), con el fin de posibilitar su aprovechamiento o disposición final y proteger al medio ambiente y la salud humana.

Para aprovechamiento de lodos, esta norma nos establece para biosólidos excelentes 41 mg/kg (en base seca) y para biosólidos buenos 75 mg/kg (en base seca) para el contaminante arsénico.

De acuerdo con las normas anteriores, se puede clasificar un lodo como:

- Lodo peligroso: por la presencia de contaminantes tóxicos de acuerdo con lo establecido en México por la norma NOM- 052-SEMARNAT-2005.
- Lodo no peligroso porque las concentraciones de sus componentes son inferiores a los valores establecidos por la NOM- 052-SEMARNAT-2005 o bien por lo que establece la NOM-004- SEMARNAT-2002 en la que se definen la clasificación de los biosólidos como excelente o bueno en función de su contenido de metales pesados, en clase A, B y C en función de su contenido de patógenos y parásitos y por último el aprovechamiento de los mismos (Oropeza García, 2006).

Para la disposición final de los lodos y biosólidos, se debe recabar la constancia de no peligrosidad de los mismos, en términos del trámite SEMARNAT-07-017 y con los límites máximos permisibles para el contenido del indicador de contaminación, patógenos y parásitos. Los lodos y biosólidos que cumplan con lo establecido en la norma, pueden ser almacenados hasta por un periodo de dos años. El predio en el que se almacenen debe ser habilitado para que no existan infiltraciones al subsuelo y contar con un sistema de recolección de lixiviados (CONAGUA, 2016).

Tecnologías convencionales, no convencionales para remover arsénico

Uno de los problemas más serios para controlar la contaminación por arsénico y disponer de métodos efectivos para su eliminación es la alta movilidad y los cambios de formas químicas del elemento, que contribuyen a su dispersión y a la dificultad para seleccionar los métodos para su remoción. Los criterios de selección dependerán de diversos factores como son económicos (inversión de capital, costos de operación y mantenimiento, costos de energía), ambientales (disposición y generación de efluentes, estudio de impacto ambiental, selección de productos químicos) y técnicos (calidad del agua cruda y tratada, caudal de diseño, factibilidad de utilización de tecnologías).

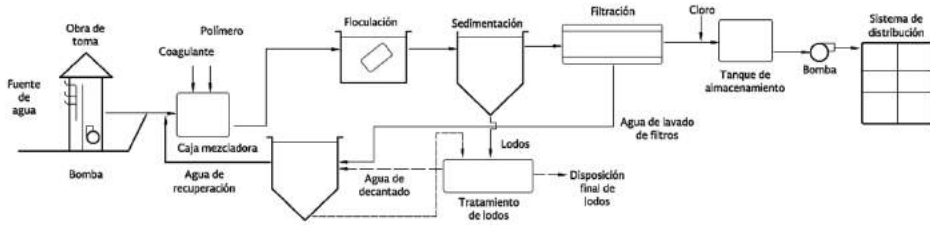
Algunas de las técnicas son más tradicionales y utilizadas que otras y, si bien continuamente se proponen nuevos métodos o mejoras, cada proceso presenta ventajas, desventajas y limitaciones según las condiciones locales, lo que no asegura un resultado técnico, económico y ambiental adecuado en todos los casos.

La tecnología de remoción de As mediante procesos fisicoquímicos puede utilizarse de manera independiente, simultánea o en secuencia: oxidación/reducción, coagulación filtración, precipitación, adsorción e intercambio iónico, separación sólido/líquido, exclusión física, tecnologías de membrana, métodos biológicos, entre otros. (Litter, *et al.*, 2010). A continuación, se muestran las principales tecnologías utilizadas en la remediación de arsénico en agua, tabla 1 y figura 1.

Tabla 1. Principales tecnologías utilizadas en la remoción de arsénico

Tecnologías de remoción	Métodos
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> • Alúmina activada • Sorbentes basados en hierro y nanomateriales • Materiales geológicos • Bioadsorbentes
Oxidación y reducción	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación/reducción fotoquímica • Oxidación in situ
Precipitación	<ul style="list-style-type: none"> • Remoción con Fe/Mn
Filtración por membrana	<ul style="list-style-type: none"> • Ósmosis inversa > Nano-/ Ultra-/Microfiltración • Electrodialisis
Biorremediación	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación biológica
Clarificación convencional	<ul style="list-style-type: none"> • Coagulación-Floculación-Sedimentación-Filtración
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Resinas aniónicas
Ablandamiento con cal	
Sustitución de la fuente	<ul style="list-style-type: none"> • Agua subterránea con menor contenido de As • Agua superficial tratada • Agua de lluvia

Figura 1 Clarificación convencional (Elaboración propia).



Adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de masa donde una sustancia es transportada desde la fase líquida a la superficie de un sólido y queda atrapada por fuerzas físicas o químicas. Este proceso ocurre sobre partículas sólidas en medios fijos. Es un fenómeno superficial y por lo tanto cuanto mayor es la superficie del medio mayor es la capacidad de acumular material, arsénico en nuestro caso (Benitez, *et al.*, 2008).

Dentro de los materiales con capacidades más altas de adsorción están el carbón activado, medios especiales basados en alúmina activada, medios especiales basados en adsorbentes con hierro y otros óxidos, arenas, zeolitas naturales, entre otros (Mejía Zamudio, *et al.*, 2009).

Oxidación y reducción

La oxidación es necesaria para transformar previamente las especies de As(III) en especies de As(V), más fácilmente removibles del agua. La simple aireación directa es lenta, pero puede acelerarse empleando un número de sustancias químicas como cloro gaseoso, hipoclorito, ozono, permanganato, peróxido de hidrógeno, óxidos de manganeso o el reactivo de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}). El cloro es un oxidante rápido y eficaz, pero puede reaccionar con la materia orgánica, produciendo trihalometanos tóxicos y cancerígenos como subproductos.

La radiación ultravioleta sola o con absorbentes de luz adecuados, como TiO_2 , pueden ser también una opción conveniente para la oxidación de As(III) (Litter, *et al.*, 2010).

Precipitación

Los métodos de precipitación aprovechan la insolubilidad de algunos compuestos inorgánicos de As, como el sulfuro de As(III), el arseniato de calcio y el arseniato

férrico, para eliminar As del agua. Mediante la adición de sales de calcio, magnesio, manganeso (II) o hierro (III) a soluciones de As(V), se obtienen sólidos que contienen As, los que pueden separarse por sedimentación o filtración. Sin embargo, el método no es generalmente adecuado debido a la inestabilidad de la mayoría de los sólidos; también es inadecuado para su disposición directa. La solubilidad de los diferentes materiales depende mucho de su naturaleza, pH y otras variables, y las soluciones acuosas en equilibrio con los arseniatos del metal tienen concentraciones de As muy elevadas, que exceden los niveles guía para aguas de bebida e incluso para los efluentes de aguas residuales y desechos, (Litter, *et al.*, 2010).

Filtración por membrana

Una membrana semipermeable puede definirse como una película delgada que separa dos fases y actúa como una barrera selectiva para el transporte de materia, permitiendo el pasaje de agua, iones o moléculas pequeñas a través de ella. Los procesos de separación que se basan en la utilización de membranas no operan como una filtración convencional. Estos procesos pueden clasificarse en parte por la energía requerida para realizar la separación y por la calidad del agua producida.

Nanofiltración/ Osmosis inversa

Se entiende por ósmosis, el paso del agua a través de una membrana semipermeable, de una solución menos concentrada hacia una más concentrada y consiste en eliminar las sustancias disueltas presentes en el agua por una membrana semipermeable bajo una presión superior a la osmótica, quedando retenidos en la membrana.

Se entiende por ósmosis, el paso de agua a través de una membrana semipermeable. Esta se lleva a cabo a partir de una solución menos concentrada hacia una con mayor concentración, su principio es el eliminar las sustancias disueltas presentes en el agua mediante su paso por la membrana semipermeable bajo una presión superior a la osmótica. Este método es efectivo para remover arsénico de aguas subterráneas. El rendimiento del proceso con osmosis inversa es afectado principalmente por la turbiedad, y la presencia de hierro, manganeso y sílice (Cabrera, *et al.*, 2013).

Proporciona eficiencias de remoción del orden del 95% cuando la presión de operación está a 1 psi ideal (75 a 250 psi). La remoción del arsénico es independiente del pH y de la presencia de otros solutos. La membrana requiere que el agua a tratar no contenga cantidades excesivas de material coloidal, en especial materia orgánica. En la nanofiltración, la eficiencia de remoción del arsénico alcanza al 90%. Es un proceso de separación líquida mediante membranas operadas bajo

presión que permite el paso de solventes y sales monovalentes, iones metálicos y pequeñas moléculas orgánicas.

Las principales desventajas de los procesos de remoción anteriormente descritos son: se produce un rechazo del 20 al 30% por lo que se recupera entre un 70 y un 80% de agua tratada, la necesidad de operar a presiones bastante altas, costos de operación altos, el agua tratada tiene muy bajos niveles de sólidos disueltos, lo que le confiere características corrosivas y bajos niveles de micronutrientes importantes para la salud humana y la vida útil de las membranas (Castro de Esparza, 2005).

Clarificación convencional (Coagulación-Floculación-Sedimentación-Filtración, C-FI-S-Fi)

Entre los sistemas de tratamiento mencionados anteriormente, el tratamiento por coagulación-floculación es uno de los más adecuados para remover el arsénico y el más comúnmente utilizado.

En una primera etapa del proceso, la que se conoce con el nombre de coagulación, se efectúa el agregado de productos químicos, llamados coagulantes que cambian las propiedades de las cargas superficiales responsables de la estabilidad de los coloides, estas son reducidas o anuladas por la adición de reactivos permitiendo que las partículas se aglomeren en un floc o partículas de mayor tamaño. La segunda etapa se denomina floculación donde las colisiones entre las partículas favorecen el crecimiento de flóculos que por el aumento de tamaño y consecuentemente de masa, pueden entonces precipitar o decantar, siendo así removido el arsénico; en su mayor parte, a través de una etapa que es conocida como sedimentación y posteriormente la filtración (Benitez, *et al.*, 2008).

Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso fisicoquímico de intercambio reversible de iones entre una fase líquida y una sólida, donde no hay un cambio permanente en la estructura del sólido. La solución se pasa a través del lecho hasta que se satura y comienza la fuga de contaminantes. En ese momento la resina (fase sólida) se reactiva con una solución de regenerativo que lleva los contaminantes retenidos para disposición como efluente líquido (Benitez, *et al.*, 2008).

En la remoción de arsénico, las resinas de intercambio iónico requeridas son de base débil y fuerte. Involucra el desplazamiento reversible de un ión ligado a una superficie sólida por los iones As^{5+} y As^{3+} . Remueve efectivamente el arsénico en el rango de pH entre 8 y 9. Las ventajas de las resinas de intercambio iónico son su fácil regeneración con cloruro de sodio, su amplio rango de pH, y el mejo-

ramiento de la calidad del agua por la remoción de cromato, selenato, nitrato y nitrito. Este método es relativamente costoso y la regeneración de la resina produce salmueras ricas en arsénico (Castro de Esparza, 2005).

Ablandamiento

El ablandamiento con cal es un proceso similar a la coagulación con sales metálicas. La cal Ca(OH)_2 se hidroliza y reacciona con el ácido carbónico para formar carbonato de calcio, el cual actúa como el agente adsorbente en la remoción de arsénico. Este proceso es típicamente usado solo con aguas muy duras y con tratamiento a pH en el rango de 10 a 12. Esta técnica no es apropiada para sistemas pequeños debido al alto costo.

El mecanismo principal en la remoción del arsénico mediante el ablandamiento es la adsorción del arsénico dentro del hidróxido de magnesio que se forma durante el ablandamiento. También la remoción del arseniato es excelente a pH mayor a 11 y más pobre a pH menor a 10. La remoción de arsénico se mejora con la adición de hierro. Pero el carbonato disminuye el efecto. La remoción de As^{5+} es mayor al 90% a un pH de 10.5 o más, siendo el pH óptimo de operación mayor que 10.5. Por debajo del rango del pH óptimo la remoción disminuye a menos del 20% (Castro de Esparza, 2005).

De acuerdo con lo mencionado anteriormente la tabla 2 muestra una breve descripción entre ventajas y desventajas de cada una de las Tecnologías de remoción de Arsénico en el agua.

Reducción de lodos

Dentro del tratamiento de agua para uso y consumo humano en plantas potabilizadoras se debe tomar en cuenta el tratamiento de los lodos generados, con el objetivo de eliminar el exceso de agua que estos contienen y reducir su volumen de manera que se beneficie el transporte y la manejabilidad de los lodos para la disposición final.

Después de realizado el proceso principal que es el de potabilizar al agua, se deben tratar los residuos generados, dependiendo si son sólidos, semi-sólidos o líquidos, además por su peligrosidad, mediante técnicas adecuadas para cada caso, (Perrazo & del Pilar, 2012).

Los residuos de las plantas de coagulación-adsorción-filtración o convencionales deben ser acondicionados y deshidratados porque presentan altos contenidos de humedad que deben eliminarse para reducir los costos de traslado hasta los sitios de disposición final.

En el tratamiento un sistema de manejo de residuos puede estar conformado por una o más etapas de tratamiento, por ejemplo: espesamiento, acondicionamiento químico, desaguado o deshidratación, así como el reúso o recuperación de materiales (CONAGUA, 2016).

Tabla 2. Ventajas y desventajas de Tecnologías para remoción de As

Tecnología	Ventajas	Desventajas
Ablandamiento	<ul style="list-style-type: none"> Alta remoción de As+5 con pH mayor a 10.5. Producto químico de fácil disposición. Eficiencia del 95% 	<ul style="list-style-type: none"> Método de alto costo y difícil operación. Necesidad de ajustar de manera continua el pH.
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> Alta remoción de As+5 aún con altas concentraciones de sólidos disueltos totales. Tecnología comercialmente disponible. Eficiencia del 95% 	<ul style="list-style-type: none"> Competencia entre sulfatos y cloruros. Necesidad de ajustar pH Problemas con la regeneración de un 5 al 10% de pérdida por ciclo
Clarificación convencional (C-FI-S-Fi)	<ul style="list-style-type: none"> Baja inversión capital. Ideal para aguas con alto contenido de Fe y Mn Hasta un 90% de remoción de As+5 	<ul style="list-style-type: none"> Requiere de personal calificado Limitado en la remoción de As+3 Su eficiencia depende del tipo y dosis del coagulante
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> Excelente en la remoción de nitratos y cromatos Óptimo para aguas con bajo nivel de sulfatos y bicarbonatos No requiere ajuste de pH Óptimo para aguas con alto contenido de As y pH alto 	<ul style="list-style-type: none"> Sólidos suspendidos y precipitados de hierro tapan el medio. No remueve As+3 Alto costos de inversión y operación
Nanofiltración/ Osmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> Calidad consistente en cuanto a equipamiento compacto y automatización. Remoción mayor al 95% Efectividad en remoción de otros compuestos y sólidos totales. 	<ul style="list-style-type: none"> Baja recuperación de agua Mayor inversión de capital Generalmente no remueve As+3

Fuente: (Benitez y col. 2008) y (Miranda, 2017)

Espesamiento

El espesamiento es un procedimiento que se emplea para aumentar la fracción sólida del lodo mediante la reducción de la fracción líquida del mismo. La reducción del volumen de lodo es muy beneficiosa para los procesos de tratamiento subsecuentes tanto por la capacidad de tanques y equipos por la cantidad de reactivos químicos necesarios para el acondicionamiento del lodo.

Los sistemas de espesamiento suelen llevarse a cabo mediante procedimientos físicos, siendo los más utilizados son:

- Por gravedad o sedimentación
- Por centrifugación
- Por flotación

Espesamiento por gravedad o sedimentación: este proceso se lleva a cabo en tanques similares a los utilizados en los sistemas de sedimentación convencional. Generalmente dichos tanques poseen formas circulares. El lodo diluido es conducido a una cámara de alimentación central. El lodo alimentado sedimenta y compacta, y el lodo espesado se extrae por la parte inferior del tanque.

Espesamiento por centrifugación: la centrifugación es un proceso de separación que utiliza la acción de la fuerza centrífuga para promover la aceleración de partículas en una mezcla de sólido-líquido. Las centrifugadoras se encargan de la separación de las partículas mediante fuerza de aceleración gravitacional mediante una rotación rápida. Este proceso puede provocar la sedimentación o suspensión de las partículas.

Espesamiento por flotación: en este espesador también se separa la fase sólida de la líquida, pero a diferencia de otros métodos, en los espesadores por flotación los sólidos se concentran en la parte superior. Los lodos en este caso ascienden a una velocidad superior a la de sedimentación. Esto se consigue mediante la introducción de aire. Estas pequeñas burbujas de aire arrastran a las partículas sólidas hacia arriba. Los sólidos acumulados en la superficie del espesador son retirados mediante procesos mecánicos (Builes Blandón, 2010).

Acondicionamiento químico

El lodo es una suspensión coloidal estable, por lo que el objetivo del acondicionamiento es ajustar las condiciones físicas y químicas hasta reducir la carga de las

partículas que contiene, lo cual resulta en la liberación del agua y la agregación de las mismas para formar un lodo más espeso y compacto.

El acondicionamiento de lodos de plantas potabilizadoras aumenta la velocidad de sedimentación o aglomeración de partículas, lo que conlleva una mejor eficiencia de filtración o de secado con aire. No existe una práctica de acondicionamiento única y ampliamente aceptada para un tipo dado de lodo, ya que el polímero trabaja de forma eficiente en una planta puede no trabajar en otra de igual manera, por ello es necesario realizar pruebas de laboratorio. Las propiedades del lodo utilizadas para evaluar la efectividad de los agentes polímeros incluyen la resistencia específica, el coeficiente de compresibilidad, el rendimiento y el tiempo de succión capilar.

Para los lodos, los agentes acondicionadores son necesarios para asistir en los procesos de remoción de agua o para afectar la compresibilidad y minimizar el taponamiento del medio filtrante, como es el caso en la operación de los filtros prensa. Cuando el acondicionamiento se usa para la separación agua/sólidos, se utilizan los polímeros. Estos polímeros varían en su composición estructural, peso molecular y densidad de carga.

La adición de polímero ha sido útil, y de hecho casi requerida, para el drenado de los lodos ya sea por medios no mecánicos, tales como lechos de secado de arena, o métodos mecánicos como las centrifugas, los filtros de banda y los filtros a presión. El mecanismo primario de trabajo del polímero es formar un puente entre las partículas, lo que hace que los polímeros formen una matriz porosa que permite que el agua se decante o drene, (CONAGUA, 2016).

Sin embargo la eficiencia del proceso de deshidratación de lodos dependerá del volumen y la concentración de sólidos.

Deshidratación

Los efluentes generados durante los procesos anteriormente descritos pueden ser tratados por métodos de deshidratación mecánica y no mecánica.

El objetivo principal de la deshidratación del lodo es el de reducir su volumen al retirar el exceso de agua y producir un material sólido más seco que sea apropiado para su disposición final o su recuperación, lo que conlleva a tener bajos costos y un fácil manejo por la cantidad y forma producida.

Con la deshidratación se consigue reducir los costos de transporte de los lodos al disminuir su volumen y mejorar la manejabilidad de estos, la deshidratación suele ser necesaria antes de la incineración ya que se consigue aumentar el poder calorífico al disminuir la humedad y es necesaria si el lodo va a ser descargado a vertedero ya que evitamos la formación de lixiviados, (Builes Blandón, 2010).

La manejabilidad del lodo depende de su consistencia y esta a su vez del contenido de sólidos en el lodo. En general debe ser manejable por el equipo mecánico cuando tiene la consistencia de una torta, (CONAGUA, 2016).

En la tabla 3 se muestran los diferentes métodos que se pueden emplear para desaguar o deshidratar lodos con alto contenido de humedad para reducir su volumen, más adelante, se menciona la descripción detallada de cada uno.

Por consiguiente, el espesamiento, acondicionamiento y la deshidratación son pasos significativos para el tren de tratamiento total de lodos. Estos tienen un impacto real en las operaciones posteriores como almacenamiento, bombeo, transporte y manipulación del lodo. El acondicionamiento de los lodos generalmente mejora la eliminación del agua durante el proceso de deshidratación. Los lodos se deshidratan clásicamente utilizando centrifuga, filtro prensa o filtro banda. En todos los casos, la eficiencia del proceso se ve fuertemente afectada por las propiedades de los lodos, y está fuertemente ligada al contenido orgánico y de agua en el lodo (Ginisty, *et al.*, 2014).

Tabla 3 Métodos de deshidratación de lodos

Deshidratación	Principio	Tecnología	Sólidos en la torta (%)
Mecánica	Filtración	Presión Filtro Prensa	30-40
		Filtro Banda	15-20
	Vacío Filtro Giratorio	25-35	
	Centrifugación	Alta velocidad	20-35
No mecánica	Lechos	Secado	15-30
	Lagunas	Evaporación	25-35
	Secado	Térmico	80-90

Caso de estudio: Estudios de remoción de arsénico y residuos generados en el tratamiento del agua para consumo humano en el IMTA

El Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) ha realizado diversos estudios sobre las tecnologías disponibles para remover el arsénico, entre los que cabe destacar en el periodo 2012-2013, se seleccionó la filtración directa asistida con cloruro férrico, entre seis tipos de tecnologías, siendo la más apropiada

técnicamente, en costos y facilidad. Investigaciones realizadas por Garrido et al. (2013a) a nivel piloto con el tren de tratamiento filtración directa en arena sílica, dosificando Fe(III) de 6 mg/L, el volumen de agua de lavado a contracorriente dependió directamente de la tasa de filtración y de la concentración final de arsénico que cumpliera con la norma mexicana NOM-127-SSA1-1994, así para tasas de filtración de 4, 7 y 10 m³/d m² el volumen de agua del retrolavado fue de 3.8, 4.0 y 5.5% respectivamente, para un tiempo de lavado de 5 min, por lo que trabajar a menores tasas representó un menor volumen de producción de residuos que contienen altas concentraciones de arsénico. Se obtuvo una remoción del As del 95% (Concentración final del 0.005 mg/L).

Otros estudios realizados por Garrido et al. (2013b) en la planta de clarificación convencional Río Azul, ubicada en Mixco, Guatemala con un caudal de 25 L/s, la cual está conformada por los procesos de preoxidación con hipoclorito de sodio (NaOCl), coagulación con cloruro férrico relación Fe(III)/As(V) de 1:46, floculación polímero catiónico (Poliflocal-CH y MIT03) dosis de 1.0 a 1.8 mg/L, sedimentación de alta tasa carga superficial 150 m³/d m², filtración a presión con medio dual -cerámico y clinoptilolita- con una tasa de filtración 23.59 m³/h m², tasa de retrolavado 18.95-16.42 m³/h m² con un tiempo de 22 min, que representa un volumen de agua de lavado del 2.23% y 2.57% respectivamente del volumen total tratada, desinfección con NaOCl, 2 mg/L. Se obtuvieron remociones del 96.80%, con una concentración final de arsénico en el efluente de 0,005 mg/L. Por otro lado se encontró que el arsénico presente en el lixiviado de los lodos producidos en la purga del sedimentador (purga de lodos 17.24 m³/d) y agua de retrolavado de los filtros fue de 6.6 a 15.6 mg/L, siendo un valor de 660 a 15600 veces mayor que el recomendado por la EPA, según la prueba de lixiviación de compuestos tóxicos, Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP), en que el nivel máximo permisible es de 100 veces mayor que la concentración máxima permisible para agua potable, según la norma de Guatemala de 0.010 mg/L de arsénico. La EPA considera que lixiviados de los lodos que contengan concentraciones de arsénico mayores a 5 mg/L, son peligrosos y requieren eliminación en un vertedero especial de residuos tóxicos.

Debido a lo que se expone anteriormente, estudios realizados por García, (2017), Miranda (2017) y López (2018), en los que se determinaron las variables que influyen sobre las propiedades fisicoquímicas de los lodos a diferentes pH (3 a 7), acondicionados químicamente y en la cinética de drenado (deshidratación) provenientes de la clarificación convencional. Se establecieron como condiciones de operación: Polímero marca FLOPAM, de origen orgánico, poliácridamida, aniónico, peso molecular ultra-alto, de un 13% de densidad de carga, dosis de 0.8 g/L,

condiciones de mezcla: rápida 100 rpm/14 s y lenta 30 rpm/9 s, permeabilidad de la malla 80-100 cfm/ft², a una presión de 450 mmHg y temperatura de 25°C.

Como principales resultados comparados con el lodo inicial, se obtiene un mejor comportamiento a un pH de 7: un incremento de los sólidos totales de 5.33 a 17.3 g/L; una disminución del tiempo a la filtración (tF) de 298 s 100 s; así mismo para la resistencia específica a la filtración (REF) de 4.6⁺¹² a 5.7⁺¹⁰ cm/g, esto debido a la composición del lodo y la distribución que presentan las partículas, así como el tamaño y resistencia del floc. Con respecto a la distribución de humedad (agua) en los lodos a pH 7, se obtuvo: humedad intersticial 13.07%, la humedad superficial 69.28%, humedad libre 9.15% (no asociada con las partículas sólidas) y finalmente la humedad químicamente ligada contiene el 8.49%, obteniendo menor tiempo de evaporación en el lodo (76.5 min). Por último, la concentración de As en el filtrado es de 0 mg/L y en la torta es 215,58 mg/kg B.S, por lo que no cumple con la NOM-004-SEMARNAT-2002 para disposición final (As 75 mg/kg B.S.), con lo se debe inmovilizar o disponer la torta en un sitio para residuos tóxicos. Se recomienda realizar trabajos de investigación con la finalidad de efectuar una evaluación de los tratamientos existentes, así como conocer y monitorear la disposición de los residuos generados en las plantas actuales y en futuras construcciones, simultáneamente es necesario realizar estudios de impacto ambiental que permitan definir los efectos y consecuencias de la disposición final de residuos para ejecutar planeaciones de manejo de residuos sustentables.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la **Dra. Haydeana Isabel Navarro Solís** por su valiosa colaboración en la revisión del presente trabajo.

Referencias

- Alarcón, H. M., Martín Domínguez, & Trejo Vázquez. (2001). Contenido de arsénico en el agua potable del valle del Guadiana. México: Ingeniería hidráulica en México., 16(4), 63-70.
- ATSDR. (2016 de febrero de 2007). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Obtenido de División of Toxicology and Human Health Sciences: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=22&tid=3>
- Benítez, R. O., Álvarez, J. A., Dahbar, M. O., & Rivero, S. I. (2008). Alternativas tecnológicas a tener en cuenta para la toma de decisiones frente a la problemática del arsénico en el agua de bebida. Programa Nacional de Minimización de Riesgos por Exposición a Arsénico en Agua de Consumo, 253(01).

- Bhattacharya, P., Frisbie, S. H., Smith, E., Naidu, R., Jacks, G., & Sarkar, B. (2002). Arsenic in the environment: a global perspective. En: Sarkar, B. (Ed.) *Heavy Metals in the Environment*. Marcel Dekker. New York, 145–215.
- Builes Blandón, S. (2010). Tratamiento y adecuada disposición de lodos domésticos e industriales. Tesis Doctoral, Universidad Tecnológica de Pereira, Facultad de Tecnologías, Pereira, Colombia.
- Bundschuh, A., Pérez, C. M., & Litter, M. I. (2008). Distribución del arsénico en la región Ibérica e Iberoamericana, J. Bundschuh, A. Pérez Carrera, M.I. Litter (Eds.). Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo.
- Cabrera, M. A., Pinos, D., & Pulla, M. F. (2013). Arsénico en el agua. *Galileo* (23), 128-134.
- Castro de Esparza, M. L. (2005). Remoción del arsénico en el agua de bebida y biorremediación de suelos. *Hojas de Divulgación Técnica* (96), 1-8.
- Chakraborti, D., Mukherjee, S., Saha, K., Chowdhury, U., Rahman, M., & Sengupta, M. (2003). Arsenic toxicity from homeopathic treatment. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 41(7), 963-967.
- CONAGUA. (2016). Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. Diseño de Plantas Potabilizadoras de Tecnología Simplificada. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- COREMI. (2004). Consejo de Recursos Minerales. Monografía Geológico Minera del Estado de Guerrero., Consejo de Recursos Minerales, Pachuca, Hidalgo, México.
- Esteller, M. V., Domínguez, M. E., Garrido, S. E., & Avilés, M. (2015). Groundwater Pollution by arsenic and other toxic elements in an abandoned silver Mine (74:2893-2906 ed.). México: Environmental Earth Sciences.
- García, K., Garrido, S. E., Ramírez Z., R. M., Ramírez C., M. E., & Moller C., G. (2017). Optimización de los procesos de acondicionamiento y deshidratación de los residuos generados en la Coagulación-Floculación de agua que contiene arsénico. México: Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Garrido, S., Avilés, M., Ramírez, A., Grajeda, C., Cardozo, S., & Velásquez, H. (2013). Comparison two operating configurations in a full scale arsenic removal plant. Case study Guatemala: *Water*. 5(2), 834-851.
- Ginisty, P., Girault, R., Tosoni, J., Dieudé-Fauvel, E., Olivier, J., & Vaxelaire, J. (2014). Sludge Dewatering: Influence of operating parameters on dryness limit determination. Turkey: 4th European Conference on Sludge Management.
- Gupta, S. K., & Chen, K. Y. (1978). "Arsenic Removal by Adsorption", Recuperado el 02 de agosto de 2016, de *Journal of Water Pollution Control Fed-*

- ration (JWPCF):. http://web.uaemex.mx/Red_Ambientales/docs/memorias/Extenso/TA/EO/TAO-47.pdf
- Litter, M. I., Sancha, A. M., & Ingallinella, A. M. (2010). Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas. CYTED. Argentina: IBEROARSEN.
- Litter, M., Sancha, A., & Ingallinella, A. (2010). IBEROARSEN. Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en agua. CYTED.
- López, B., Garrido, S., Vanessa, J., Amábilis, L., & García, K. (2018). Cinética de índice de drenado en la deshidratación de lodos con arsénico en filtro banda (Tesis de licenciatura ed.). Morelos, México: Universidad Politécnica del Estado de Morelos.
- Makris, K. C., Sarkar, D., & Datta, R. (2006). Evaluating a drinking-water waste by-product as a novel sorbent for arsenic. (64 ed.): *Chemosphere*, 64(5), 730-741.
- Mejía Zamudio, F., Valenzuela García, J. L., Aguayo Salinas, S., & Meza Figueroa, D. (2009). Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 25(4), 217-227.
- Miranda Z., E., Garrido, S., Hernández, L., & García, K. (2017). Estudio de la cinética de drenado de lodo con arsénico procedente del acondicionamiento químico (Tesis de licenciatura ed.). Morelos: Universidad Politécnica del Estado de Morelos.
- Narváez-Suárez, D. (2009). Evaluación de zeolitas sintetizadas a partir de residuos de carbón en la remoción de arsénico en agua para consumo humano. Obtenido de Tesis Maestría Instituto Politécnico Nacional: https://www.researchgate.net/publication/293806808_Remocion_de_arsenico_del_agua_residual_industrial_de_proceso_mediante_el_metodo_de_bioadsorcion
- NOM-052-SEMARNAT-2005. (s.f.). Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos, publicada en el Diario Oficial de la Federación Vol. 23. (2006).
- NOM--127--SSA1-1994. (2015). Norma Oficial Mexicana "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano --Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". Diario Oficial de la Federación, 24, pág. 3.
- Nriagu, J., Bhattacharya, P., Mukherjee, A., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., & Loeppert, R. H. (2007). Arsenic in soil and groundwater: an overview. En: Bhattacharya, P.; Mukherjee, A.B.; Bundschuh, J.; Zevenhoven, R.; Loeppert, R.H. (Eds.) *Arsenic in Soil and Groundwater Environment: Biogeochemical Interactions, Health Effects and Remediation*. Amsterdam: The Netherlands, 3-60.
- Oropeza García, N. (2006). Lodos residuales: estabilización y manejo. *Caos Conciencia*, 1, 51-58.

- Ortiz Pérez, M. D. (2015). El agua para consumo humano en México. México.
- Perrazo, C., & del Pilar, T. (2012). Caracterización de los residuos generados en el tratamiento de aguas arsenicales por el método de coagulación - adsorción. Recuperado el 13 de octubre de 2016, de Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires: <http://posgrado.frba.utn.edu.ar/investigacion/tesis/MIA-2012-Tania%20Crisanto.pdf>
- Rojas, J. A. (2000). Purificación del Agua. Bogotá: Escuela Colombiana de Ingeniería.
- WHO. (2001). World Health Organization. Recuperado el 22 de noviembre de 2016, de Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds, 2nd edn: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm>

Sección 2. Tecnologías naturales y nanotecnologías de tratamiento

Capítulo 2.1 Tratamiento de lixiviados mediante humedales construidos en el departamento del Cauca, Colombia

Yina F. Jiménez Cerón¹
Amado Enrique Navarro Frómata²
Edwin Rengifo Canizales³
Juan C. Casas Zapata⁴

¹Grupo de Investigación de Ciencia e Ingeniería en Sistemas Ambientales-GCISA-, Carrera 2 No. 15N esquina, código postal 190003, Popayán, Colombia, 3104189731, yfceron@unicauca.edu.co

²Universidad tecnológica de Izúcar de Matamoros, Puebla, México, navarro 4899@gmail.com

³Universidad del Cauca, Calle 5 No. 4-70, código postal 190003, Popayán, Colombia, 3216051542, erengifo@unicauca.edu.co

⁴Universidad del Cauca, Calle 5, N. 4-70, código postal 190003, Popayán, Colombia, 3156108844, jccasas@unicauca.edu.com

Introducción

Los residuos sólidos producidos a nivel mundial han representado una constante preocupación especialmente para la zonas urbanas y grandes ciudades; generalmente son considerados como sinónimo de problemas y que en las últimas décadas como resultado del crecimiento demográfico, modelos económicos y de consumo han llevado a un aumento drástico de los residuos (Bakhshoodeh y col., 2016; Hoornweg y Bhada., 2012; Torres y col., 2014). América Latina y el Caribe no son ajenos a esta situación, con un aumento de la población urbana y donde el crecimiento económico y calidad de vida está asociado normalmente a un mayor consumo.

Colombia ha desarrollado un modelo de gestión de residuos sólidos acorde con el modelo económico de producción y consumo lineal. Esto ha llevado a que se requiera disponer de terrenos para la implementación de rellenos sanitarios, como técnica más utilizada para la disposición final de los residuos sólidos urbanos. Sin embargo, las condiciones de operación han llevado a considerarlos más como vertederos controlados que rellenos sanitarios; el 83% de los residuos sólidos domici-

liarios se disponen en estos sitios y solo el 17% es recuperado para su reincorporación al ciclo productivo. (CONPES, 2016).

En el país se considera que muchos de los municipios rurales utilizan sitios de disposición final inadecuados y un porcentaje reducido cuenta con sistemas de tratamiento de lixiviados, primando como proceso generalizado la recirculación de estos. Por otro lado, no cuentan con sistemas de tratamiento de biogás que disminuyan la contaminación por emisiones de gases de efecto invernadero y contribuyan a mitigar el cambio climático. El departamento del Cauca está incluido como una de las regiones con una mayor cantidad de municipios en los que se presenta este escenario (CONPES, 2016). Sin embargo, en general, los rellenos sanitarios donde las principales ciudades como Bogotá, Medellín, Barranquilla y Cali realizan la disposición de los residuos, presentan muchos de estos inconvenientes. Entre los más recurrentes, como se mencionó, está el manejo de los lixiviados, debido a la ausencia de sistemas de tratamiento o inconvenientes en los mismos por los altos volúmenes generados y su implementación parcial y manejo inadecuado (Noguera y Olivero, 2010).

Los lixiviados o efluentes líquidos se generan como consecuencia de la infiltración de las aguas de lluvia a través de los residuos y las reacciones químicas y biológicas de la materia orgánica contenida en ellos. La presencia de agua permite una combinación de procesos físicos, químicos y microbiológicos para transferir contaminantes del residuo sólido en descomposición al líquido, resultando así la formación del lixiviado (Boumechhour y col., 2013; Lei y col., 2007). Los riesgos ambientales relacionados con este efluente surgen de su liberación al entorno alrededor de los rellenos, especialmente en los suelos y el agua, tanto superficial como subterránea, debido a que es fuente de sustancias químicas y biológicas altamente tóxicas (Krčmar y col., 2018; Sil y Kumar, 2017).

Para el tratamiento de lixiviados se han utilizado diferentes tipos de tecnologías que comprenden principalmente procesos biológicos (aerobios y anaerobios), procesos químicos y físicos, además de procesos combinados, incluyendo tratamiento con membranas y nanopartículas. El primer caso es el que más se utiliza por los bajos costos de operación y mantenimiento. En todo caso, una evaluación adecuada del sistema de tratamiento debe contemplar todos los aspectos del ciclo de vida del mismo (Augusto y col, 2019; Madera-Parra y Ríos, 2017; Postacchini y col., 2018; Torretta y col., 2016; Youcai, 2018a,b).

Desde hace más de 20 años, los humedales construidos, como tratamiento natural, se consideran una alternativa viable para su implementación en el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios, debido a que además de remover una gran variedad de contaminantes mediante diferentes procesos químicos, físicos y biológicos que ocurren al interior de los mismos, tienen costos de operación y

mantenimiento que son inferiores a los de otros tipos de tecnologías (Bakhshoodeh y col., 2016; Bulc, 2006; Kumar y Kumar, 2018; Madera-Parra y Ríos, 2017; Mosquera y Lara, 2012; Yalcuk y Ugurlu, 2009). La aplicación de humedales construidos en países en vías de desarrollo con clima tropical se ha considerado como una opción sostenible, por las condiciones ambientales presentes que permiten una mayor actividad biológica y productiva que se ve reflejada en una mayor eficiencia en el tratamiento (Dong y col., 2015).

La finalidad del presente capítulo es dar a conocer experiencias de investigación que se han adelantado en Colombia y específicamente en el departamento del Cauca en el tratamiento de lixiviados generados en rellenos sanitarios con humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal (HCFSSH) utilizando plantas nativas de la región como *Heliconia psittacorum*, *Cyperus haspan*, *Gynerium sagittatum* y *Colocasia esculenta* con diferente configuración de siembra, en la remoción de materia orgánica (DQO, DBO₅), nutrientes (NKT, N-NH₃, N-NO₃⁻, P-PO₄³⁻), Sólidos Suspendidos Totales (SST), plomo (Pb), cadmio (Cd) y hierro (Fe), para de esta forma establecer sus potencialidades de uso en las condiciones ambientales estudiadas.

Contaminantes presentes en los lixiviados

El lixiviado es difícil de manejar en la gestión integral de un relleno sanitario; es de color negro, olor fuerte y en zonas de acumulación y estancamiento presenta una capa superficial de espuma. Este líquido se genera durante el tiempo de funcionamiento de un relleno sanitario y muchos años después de su cierre.

Identificar los componentes principales de los lixiviados sirve de base para establecer las estrategias de tratamiento, conocer los contaminantes que deben ser removidos y seleccionar las tecnologías a utilizar; algunos contaminantes pueden afectar los procesos propios que se desarrollan en la depuración del lixiviado (Mosquera y Lara, 2012).

Las características específicas de los lixiviados dificultan su tratamiento, numerosos parámetros permiten evidenciar la variedad de contaminantes que se pueden encontrar, tanto orgánicos como inorgánicos que muestran su alto poder contaminante; materia orgánica (Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), Carbono Orgánico Total (COT), Ácido Grasos Volátiles (AGVs), ácido húmicos y fúlvicos), nutrientes (NKT, N-NH₃, N-NO₃⁻, P-PO₄³⁻), patógenos (coliformes), macrocomponentes inorgánicos (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Cl, SO₄, HCO₃⁻, metales pesados (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn), compuestos xenobióticos (hidrocarburos aromáticos, fenoles, alifáticos clorados, pesticidas, plastificantes), pueden estar presentes en los lixiviados, además de otros

compuestos como boratos, sulfuros, Ba, Li, Hg, Co, pero normalmente en concentraciones bajas. (Naveen y col., 2017; Torres y col., 2014).

La composición química y microbiológica de los lixiviados puede estar influida por varios factores como las características del depósito residual, la forma operativa y edad de los rellenos sanitarios, las condiciones ambientales y la dinámica de descomposición de los residuos (Naveen y col., 2017). La calidad de los lixiviados en países en vía de desarrollo se caracteriza por presentar concentraciones altas de DBO, amonio (N-NH_4^+), metales y sustancias precipitables, debido a los altos contenidos de materia orgánica fácilmente biodegradable, su descomposición produce altas concentraciones de AGVs y de amoníaco (N-NH_3), de forma general estos parámetros tienden a ser más altos que los reportados para los lixiviados generados en países desarrollados (Giraldo, 2001).

Uno de los factores más importantes que influye en la variedad de los contaminantes presentes es la edad del lixiviado; Torres y col (2014) analizaron su influencia sobre las variaciones de los parámetros que determinan su calidad, los resultados obtenidos ratificaron que su composición depende del tiempo de funcionamiento de los rellenos sanitarios y específicamente de la edad de la celda donde se encuentran depositados los residuos, las concentraciones de los parámetros fisicoquímicos evaluados en los lixiviados más jóvenes fueron superiores y están asociados con una mayor presencia de materia orgánica y sólidos, que disminuyen proporcionalmente con la edad como se observa en la tabla 1, para los lixiviados de mayor edad se requiere conocer un mayor número de variables como las indicadoras de material inorgánico y contaminantes específicos.

Rivera y col (2013) caracterizaron los lixiviados de tres rellenos sanitarios regionales del departamento del Valle del Cauca-Colombia, que recibían los residuos sólidos municipales; dos se encontraban activos y uno clausurado con edades de operación de 5 años, entre 5 y 10 años y mayor a 10 años respectivamente, en la Tabla 1 se observan los resultados obtenidos. Además, mostraron la toxicidad de los contaminantes presentes en los lixiviados. De acuerdo con Ghosh y col (2017) los lixiviados representan un riesgo potencial si se libera al ambiente debido a la contaminación que pueden generar y los efectos tóxicos potenciales y agudos sobre organismos biológicos que se han demostrado a través de diferentes ensayos ecotoxicológicos, por la presencia de metales pesados, amoníaco, amonio, compuestos clorados entre otros, evidenciando los impactos ambientales que generan los lixiviados si se liberan sin un tratamiento adecuado.

Lo anterior indica la importancia de establecer las características específicas de los lixiviados en cada región por las diferentes variables que influyen en la presencia de contaminantes, siendo significativo para determinar el tipo de tratamiento y

los riesgos asociados por las altas cargas contaminantes y concentraciones trazas de algunos compuestos que pueden tener efectos tóxicos sobre organismos biológicos.

Humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal en el tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios

Para el tratamiento de los lixiviados se han utilizado una gran variedad de tecnologías que comprenden lagunas aireadas, lodos activados, biodiscos, filtración por membrana, reactores UASB, tratamientos fisicoquímicos, osmosis inversa, entre otros. Generalmente algunos sistemas han demostrado buenas eficiencias en la remoción de una gran variedad de contaminantes, sin embargo, presentan inconvenientes con las variaciones de composición o caudales de los lixiviados, de igual forma demandan costos importantes para el suministro de energía y reactivos. Las tecnologías y sistemas empleados en los lixiviados deben ser capaces de tratar simultáneamente todos los contaminantes presentes y responder a los cambios en su calidad y cantidad. Por sus características complejas no se puede utilizar una estrategia o método universal, se deben establecer de acuerdo con las particularidades de cada región, además debido que se generan durante muchos años se buscan sistemas de tratamiento económicos y ambientalmente sostenibles, principalmente en los países en vía de desarrollo, los cuales no poseen la capacidad económica para utilizar tecnologías que impliquen elevados costos, asimismo de operación y mantenimiento especializado (Torretta y col, 2017; Sil y Kumar, 2017).

Los humedales construidos son sistemas de ingeniería diseñados para utilizar la vegetación, medio de soporte y un conjunto de microorganismos, que recrean los procesos desarrollados en los humedales naturales y de esta forma aprovechar sus beneficios en la depuración de aguas residuales. Teniendo en cuenta que son canales de poca profundidad, los procesos físicos, químicos y biológicos de depuración se dan mediante las interacciones entre el agua, el medio de soporte, los microorganismos y la vegetación. Por estas razones en los últimos años se ha expandido su aplicación en el tratamiento de una gran variedad de aguas residuales de origen doméstico, industrial, agrícolas, lixiviados, escorrentía de aguas pluviales, aguas del procesamiento de alimentos, entre otras (García y Corzo, 2008; Vymazal, 2018).

Los humedales construidos se han clasificado de acuerdo con el sentido de flujo en flujo superficial, el agua se encuentra expuesta, abarcan generalmente grandes áreas y pueden atraer variedad de vida silvestre; de flujo subsuperficial, el agua fluye debajo de la superficie y los seres humanos no tienen contacto con ella, generalmente los costos son más elevados que para el primer caso, pero no demanda tanta área, estos a su vez se clasifican en horizontales y verticales (Vymazal, 2008). En los últimos años se han realizado variaciones a estos sistemas con el propósito de alcanzar mayo-

res rendimientos y que han permitido que se conozcan otros tipos (Wu y col.,2015; Wu y col., 2014), sin embargo, en países de América Latina la mayoría de las experiencias en el tratamiento de aguas residuales están relacionadas con los humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal. Ver figura 1.

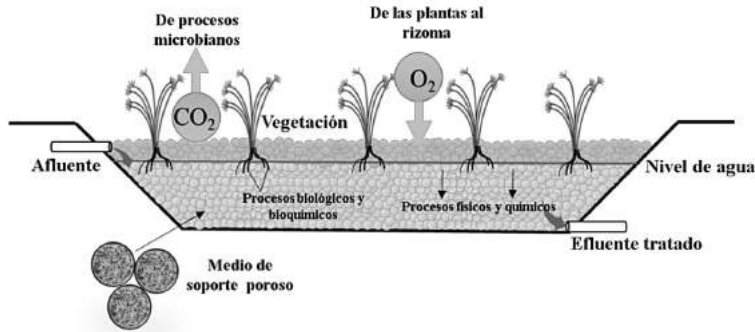
Tabla1. Caracterización físico-química de los lixiviados

Parámetro	Unidades	Lixiviado Joven (5<años)	Lixiviado Intermedio	Lixiviado Maduro (15>años)
pH		7,77-8,26	7,55-8,29	8,18-8,58
DQO	mg/L	9.181-25.455	4.295-6.638	1.106-1.796
DBO5	mg/L	9.306-1.3391	670-992	88-103
DBO5/DQO	-	0,53-0,55	0,15-0,16	0,05-0,09
COD	mg/L	7051-7835	1310	455
Alcalinidad (HCO ₃ ⁻)	mg CaCO ₃ /L	14.562-19.122	8.787-1.0296	1.742-4.230
Dureza total	mg CaCO ₃ /L	2.373-4.324	1.106-1.863	882-577
SST	mg/L	247-981	97-288	90-160
SDT	mg/L	2.2171-33.228	12.796-17.775	5.382-9.185
NTK	mg/L	2.184-2.492	1.736-2.016	476-706
NH ₃ Total	mg/L	1.904-1.988	1.540-1.694	252-632
N-NH ₄ ⁺	mg/L	1.762-1.913	1.501-1510	199-579
Nitritos	mg/L	3,7-5,3	2,7-8,6	0,4-4,4
Nitratos	mg/L	371-451	223-325	62-73
PO ₄ ³⁻	mg/L	3,2-47,5	8,9-31,7	1,8-10,5
Cl ⁻	mg/L	2.266-4,200	1.398-1.928	241
Ca ²⁺	mg/L	411-629	144-157	19-79
Fe	mg/L	33,59	5,78	4,32
Cd	mg/L	<0,041	<0,041	<0,041
Pb	mg/L	<0,053	<0,053	<0,053
Fenoles	mg/L	4,82-10,09	6,68	0,012<

Sólidos Suspendidos Totales (SST), Sólidos Disueltos Totales (SDT), Nitrógeno Total Kjeldal (NTK).

Fuente: Rivera y col., 2013

Figura 1: Humedales Construidos de Flujo Subsuperficial Horizontal



Fuente: Elaboración de los autores

Los HCSSH se han estudiado en los últimos años en el tratamiento de lixiviados para la remoción especialmente de materia orgánica, compuestos de nitrógeno, fosforo y metales pesados (Bakhshoodeh y col., 2017; Bulc, 2006; Ogata y col., 2015; Yalcuk y Ugurlu, 2009), de igual forma actualmente se han centrado en estudiar el rendimiento en la remoción de contaminantes específicos como compuestos recalcitrantes y contaminantes emergentes presentes en los lixiviados (Gikas y col., 2018; Yi y col., 2017; Yin y col., 2017). Estos estudios coinciden en establecer a estos sistemas como una opción tecnológica ambientalmente aceptable, económica y que presentan buen rendimiento en la remoción de la gran variedad de contaminantes presentes en los lixiviados.

Los principales mecanismos que utilizan los HCSSH para remover materia orgánica son los procesos de descomposición biológica en condiciones aeróbicas, facultativas y anaeróbicas, en una menor proporción por procesos físicos como la sedimentación y la filtración en el medio de soporte y la absorción de la planta. La degradación es realizada por los microorganismos que están adheridos al medio de soporte, a las raíces de las plantas y a la superficie de los sedimentos (Delgadillo y col., 2010).

La eliminación de sustancias orgánicas, por vía anaeróbica resulta dentro de los poros del medio granular, por falta de oxígeno en zonas donde no hay translocación de oxígeno de la raíz; así mismo, puede ocurrir que el oxígeno de las plantas no sea lo suficiente para degradar aeróbicamente la materia orgánica, luego puede volverse anaerobio. La eliminación de DBO₅ ocurre rápidamente durante los primeros cinco (5) días (Lavrova y Koumanova, 2010); sin embargo, suele ser baja durante el procedimiento de arranque de los sistemas, y generalmente durante los dos primeros meses, los cuales están asociados a la generación y estabilización de los consorcios microbianos (Yalcuk & Ugurlu, 2009).

La vegetación presente en los HCFSSH permite un aumento del porcentaje de eliminación en la DQO de entre el 1.9% y el 8.2%, por los efectos de aislamiento que implican mejores condiciones de temperatura para los microorganismos encargados de degradar la materia orgánica (De feo y Malvano, 2009). La vegetación en los humedales es importante por su impacto visual y el efecto físico que ellas producen en relación con el proceso de tratamiento de las aguas residuales. Las plantas estabilizan la superficie del lecho, proporcionan condiciones para la filtración, además de área superficial para el crecimiento de los microorganismos adheridos a las raíces, siendo estos últimos los que están más involucrados en los procesos de depuración de las aguas. Debe mencionarse que es fundamental evaluar la fitotoxicidad de los lixiviados, para realizar una mejor selección de las especies de plantas a utilizar (Arunbabu y col., 2017; Garbo y col., 2017; Kadlec y Wallace, 2009; Madera-Parra, 2016; Song y col., 2018; Yalcuk & Ugurlu, 2009).

Los compuestos de nitrógeno incluyen una variedad de formas orgánicas e inorgánicas, esenciales para la vida biológica. Las formas inorgánicas más importantes en los humedales son el amonio, nitritos (NO_2^-) y nitratos (NO_3^-). El nitrógeno gaseoso puede estar presente como dinitrógeno (N_2), óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO_2 , N_2O_4) y amoníaco. Los procesos que permiten la remoción y retención de los compuestos de nitrógeno principalmente son la asimilación de las plantas, la acumulación en el medio filtrante (asimilación de los microorganismos), nitrificación-denitrificación y el Anammox-oxidación anaeróbica del amonio (Vymazal 2007).

Varios estudios han mostrado el rendimiento que presentan los HCSSH en la remoción de contaminantes presentes en los lixiviados de rellenos sanitarios, con eficiencias que oscilan entre 54-35, 98-74, 73,5; 69,9; 38,3; 73,4 y 46,7% para DQO, DBO, N-NO_3^- , N-NH_3 , NKT y P-PO_4^{3-} respectivamente. Las mayores eficiencias para DQO y DBO se obtienen en lixiviados jóvenes por la cantidad de materia orgánica fácilmente biodegradable (Bakhshoodeh y col., 2017; Chiemchaisri y col., 2009; Yalcuk y Ugurlu, 2009).

La remoción de metales en las aguas residuales es compleja debido a que no pueden ser destruidos o degradados, en los HCFSSH se realiza a través de diferentes vías que comprenden la unión del metal al sedimento a través de mecanismos como adsorción, intercambio catiónico e iónico, complejación, oxidación y reducción; la presencia de materia orgánica y la textura fina o gruesa de los sedimentos determinan su acumulación, siendo mayor en el primer caso por la afinidad de los metales; otros mecanismos de remoción comprenden la precipitación y co-precipitación como sales insolubles; absorción de la planta y en menor medida por el metabolismo de los microorganismos (Bakhshoodeh y col., 2016; Galetti y col., 2010; Vymazal, 2005) obtuvieron eficiencias de remoción del 53, 40, 35, 30,

35 y 40% para Cr, Cd, Ni, Pb, Zn y Cu respectivamente en HCFSSH tratando lixiviados generados de residuos sólidos, de esta forma demostraron la capacidad de estos sistemas en la remoción de metales pesados como contaminantes presentes en los lixiviados.

Debido a la diversidad de mecanismos que intervienen en la remoción de los contaminantes presentes en los lixiviados, el diseño y las condiciones de operación, incluyendo la forma de realizar la alimentación del agua residual a los sistemas tiene una influencia marcada en la eficiencia de remoción de los contaminantes. Esto permite comprender las posibilidades de los sistemas de flujo vertical e híbridos (Camaño y col., 2019; Lavrova, 2017; Wojciechowska, 2017).

Experiencias específicas en Colombia y el departamento del Cauca

En Colombia en los últimos años ha habido interés para estudiar los humedales construidos por considerarlos una tecnología viable en términos económicos en el tratamiento de aguas residuales. Específicamente para lixiviados han sido poco los estudios hasta el momento reportados, sin embargo, incluyen la evaluación de un gran número de contaminantes, además de utilizar como vegetación plantas nativas que se han considerado como acumuladoras de ciertos contaminantes tóxicos presentes en los lixiviados. Las investigaciones se han realizado con HCFSSH a escala piloto y de laboratorio (Madera y col., 2015; Madera, 2016).

Una de las primeras experiencias se realizó en el relleno sanitario el Carrasco ubicado en el municipio de Bucaramanga-Colombia. Bohórquez y Correal, (2004) estudiaron a escala piloto un humedal con un área de 69,74 m² sembrado con *Thypha*, utilizando como medio de soporte grava de 11/2 pulgadas, para tratar un caudal de 8, 64 m³/ día con un Tiempo de Retención Hidráulico Teórico-TRT- de 2 días. El lixiviado que ingreso al humedal provenía de la laguna de oxidación. Se evaluó la remoción de materia orgánica.

Posteriormente en el Relleno Sanitario Regional de Presidente ubicado en el municipio de San Pedro en el departamento del Valle del Cauca donde se depositaban los residuos sólidos de 17 municipios, Cortés, (2014) estudió cuatro humedales a escala piloto construidos en concreto con área de 17,94 m², utilizando grava de 1 pulgada, con un TRH de 7 días y un caudal de 0,5 m³/día. Los sistemas fueron sembrados con policultivos de las especies *Gynerium sagittatum-G.s*, *Colocasia esculenta-C.e* y *Heliconia psittacorum-H.p*. La distribución de las especies vegetales en los humedales fue la siguiente: HCFSSH I (*H.p-C.e-G.s*), HCFSSH II (aleatorio), HCFSSH III (*C.e-G.s-H.p*), HCFSSH IV (*G.s-H.p-C.e*), utilizados en la eliminación de materia orgánica, nutrientes y metales pesados, los sistemas recibieron lixiviado de una laguna de oxidación anaerobia.

En el departamento del Cauca, los únicos estudios empleando humedales para tratar lixiviados se centran en el relleno sanitario El Ojito, a las afueras de la ciudad de Popayán, capital del departamento. El relleno se encuentra clausurado desde el año 2014, se depositaron en promedio 210 toneladas de residuos sólidos por día, generando entre 0.001 y 0.003 m³/s de lixiviado (Jiménez y col., 2018). Las investigaciones han sido realizadas por la Universidad del Cauca en seis humedales a escala piloto dispuestos en la planta de tratamiento del relleno (Ver figura 2), los sistemas están contruidos en fibra de vidrio con área de 0,6m², utilizando grava de 1 pulgada y alimentados con lixiviado proveniente de la salida de la laguna de oxidación.

Jiménez y col., 2018 realizaron los primeros estudios para tratar un caudal de 0.012m³/día con un TRHT de 4 días. Tres humedales fueron plantados con *Heliconia psittacorum* (HCFSSH-*H.p*) y tres con *Cyperus haspan* (HCFSSH-*C.h*) en la remoción de materia orgánica, nutrientes y metales pesados.

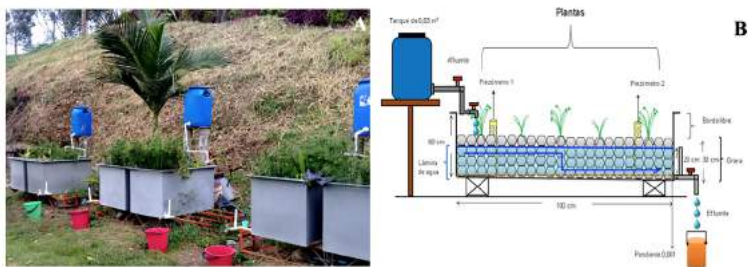
De igual forma Guzmán y Vernaza, (2017) y Garzón y Pino, (2018), continuaron los estudios utilizando las mismas plantas con diferentes configuraciones de siembra para tratar un caudal de 0,0276m³/día con un TRHT de 2 días. Tres humedales fueron sembrados con las siguientes configuraciones: HCFSSH I (*C.h-H.p*), HCFSSH II (*H.p- C.h*), HCFSSH III (*C.h- H.p- C.h- H.p*), cada uno con su respectiva replica.

En la tabla 2 se muestran las eficiencias obtenidas en la remoción de los contaminantes estudiados por cada una de las investigaciones. En general se puede observar que todos los sistemas mostraron buenos rendimientos en la remoción de la mayoría de contaminantes evaluados y se encuentran en los rangos de estudios anteriormente citados, sin embargo, los rellenos sanitarios llevaban tiempos de operación entre 15 y 30 años (Bohorquez y Correal, 2004; Cortés, 2014; Jiménez y col., 2018.) donde generalmente la materia orgánica presente en su mayoría es recalcitrante, difícil de degradar por procesos biológicos, todos los estudios coinciden en que este fue un factor limitante para un mayor rendimiento de los sistemas.

La vegetación utilizada en los HCFSSH tuvo influencia en todos los estudios, Cortés, (2014) estableció aplicando pruebas Friedman y Post Hoc el efecto de la posición, obteniendo como resultado que la especie nativa que mejor se comportó fue *G.s* en la posición I para la remoción de materia orgánica, nutrientes y acumulación de metales en sus tejidos. En los estudios en el departamento del Cauca *C.h* fue la que presentó mejor respuesta fisiológica a las condiciones expuesta y Guzmán y Vernaza, (2017) establecieron que el humedal con la configuración HCFSSH III (*C.h- H.p- C.h- H.p*) fue el que presentó mayores rendimientos en la remoción de materia orgánica y nutrientes. Esto puede indicar que humedales sembrados con diferentes especies vegetales pueden presentar mejores rendimien-

tos, de acuerdo con Karathanasis y col., (2003), con policultivos se logra proveer una mejor eficiencia en la distribución de la biomasa a nivel radicular y favorece una mayor cantidad de hábitats para diversas poblaciones microbianas que facilitan la degradación de contaminantes y la predación bacteriana.

Figura 2: Humedales construidos a escala piloto. A. Ubicación en el relleno sanitario “El Ojito”. B. Vista en perfil.



Fuente: Jiménez y col., 2018; Guzmán y Vernaza, 2017

Es importante mencionar que para todos los casos los autores establecen realizar estudios con un mayor tiempo de operación de los humedales; Cortés, (2014) fue el que mayor tiempo evaluó con 7 meses de seguimiento, para Guzmán y Vernaza, (2017) las remociones de materia orgánica tendieron a aumentar en el tiempo entre 0,07 y 0,49% en todos los sistemas. En la mayoría de los casos se presentaron variaciones en las eficiencias de los parámetros evaluados con fluctuaciones en los rangos que se muestran en la tabla 2, que indicaron que los sistemas no se habían estabilizado, además de que la composición del lixiviado fue variable y las condiciones ambientales afectaron las eficiencias reportadas; por una mayor concentración o dilución de los contaminantes presentes. Esto indica la importancia de realizar estudios a largo plazo para determinar los mayores rendimientos que se pueden obtener con los humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal en países con clima tropical debido a que el tiempo de funcionamiento influye en una mayor remoción de materia orgánica y nutrientes (Zemanová y col., 2010).

Tabla 2: Eficiencias de remoción (%) de los HCFSSH en el tratamiento de lixiviados generados en rellenos sanitarios en Colombia y el departamento del Cauca

Referencia	Bohorquez y Correal, 2004	Cortés, 2014	Jiménez y col., 2018	Guzmán y Vernaza, 2017	Garzón y Pino, 2018
DQO	59,50		51,67-64,00	57,78-62,60	
DBO5	53,00	-35,00- 30,70		56,36-61,85	
DBO5/ DQO	0,30	0,50	0,63	0,63	0,63
SST	33,0			79,98-83,67	
NKT		42,50-51,70			
N-NH3-				16,16-46,37	
N-NH4+		31,20-56,00			
N-NO3-		3.9-16	45,33-48,10	-9,34-15,04	
P-PO43-		48,20-57,50	53,67- 62,67		
Pb2+			5,74- 14,75		8,11*
Cd2+		27,00-59,00			*
Fe		54,0-62,0			

*Las eficiencias no se establecieron debido a que algunos valores estuvieron por debajo del límite de cuantificación.

Conclusiones

Las experiencias en Colombia y el departamento del Cauca permiten corroborar que los humedales construidos son una opción importante a considerar para tratar lixiviados de rellenos sanitarios en países con climas tropicales, donde se pueden obtener buenas eficiencias por presentar condiciones propicias para una mayor actividad biológica y productividad en comparación con climas templados. Además, la capacidad de las plantas nativas evaluadas para desarrollarse en las condiciones expuestas y como acumuladoras de contaminantes tóxicos presentes en los lixiviados, las hace idóneas para ser utilizadas a escala real y tratar aguas residuales con características similares. Lo expuesto es aplicable a otras regiones de Latinoamérica.

Referencias

- Arunbabu, V., Indu, K. S., & Ramasamy, E. V. (2017). Leachate pollution index as an effective tool in determining the phytotoxicity of municipal solid waste leachate. *Waste Management*, 68, 329–336. doi:10.1016/j.wasman.2017.07.012.
- Augusto, P. A., Castelo-Grande, T., Merchan, L., Estevez, A. M., Quintero, X., & Barbosa, D. (2019). Landfill leachate treatment by sorption in magnetic particles: preliminary study. *Science of The Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.056.
- Bakhshoodeh, R.; Alavi, N.; Soltani-Mohammadi, A. (2016); *Removing heavy metals from Isfahan composting leachate by horizontal subsurface flow constructed wetland et al.* *Environ Sci Pollut Res*. 23 (12):12384-12391.
- Bakhshoodeh, R.; Alavi, N.; Majlesi, M.; Paydary, P. (2017); *Compost leachate treatment by a pilot-scale subsurface horizontal flow constructed wetland.* *Ecol Eng*. 105: 7-14.
- Bohórquez-Villarreal, C.A.; Correal-Polo, A.C. 2004. Sistema piloto de humedal artificial para el tratamiento de lixiviados en el relleno sanitario el Carrasco en la ciudad de Bucaramanga. Tesis profesional. Pontificia Universidad Javeriana, Facultad de Ingeniería. Bogotá D.C. Colombia.
- Boumechhour, F.; Rabah, K.; Lamine, C.; Said, B.M. (2013); *Treatment of landfill leachate using Fenton process and coagulation/flocculation.* *Water Environ. J*. 27:114-119.
- Bulc, T.G. (2006); *Long term performance of a constructed wetland for landfill leachate treatment.* *Ecol Eng*. 26(4): 365-374.
- Camaño Silvestrini, N. E., Maine, M. A., Hadad, H. R., Nocetti, E., & Campagnoli, M. A. (2019). Effect of feeding strategy on the performance of a pilot scale vertical flow wetland for the treatment of landfill leachate. *Science of The Total Environment*, 648, 542–549. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.132.
- Chiemchaisri C.; Chiemchaisri, W. ; Junsod, J.; Threedeach, S. ; Wicranarachchi, P.N. (2009); *Leachate treatment and greenhouse gas emission in subsurface horizontal flow constructed wetland.* *Bioresour. Technol*. 100(16): 3808-3814.
- Consejo Nacional de Política Económica y Social-CONPES 3874. 2016. Política Nacional para la Gestión Integral de Residuos Sólidos. Consejo Nacional de Política Económica y Social. Departamento Nacional de Planeación. Bogotá D.C. <https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Conpes/Econ%C3%B3micos/3874.pdf>.
- Cortés-Sandoval, E.A. 2013. Evaluación del desempeño de humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal sembrados con especies nativas tropicales para la eliminación de Cr (VI) y Cd (II) de lixiviado de relleno sanitario. Tesis

- de maestría. Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería. Santiago de Cali. Colombia.
- De Feo, M.; Malvano, C. (2009); *The use of LCA in selecting the best MSW management system*. Waste Manag. 29:1901-1915.
- Delgadoillo, O., Camacho, A., Pérez, L., Andrade M. 2010; *Depuración de aguas residuales por medio de humedales artificiales*. Ed. Antequera. Pp. 18-19. Cochabamba, Bolivia.
- Dong, Z.; Jinadasa, K.; Gersberg, M.; Liu, Y.; Keat, T.; Jern, W. (2015); *Application of constructed wetlands for wastewater treatment in tropical and subtropical regions (2000–2013)*. JES. 30: 30-46.
- Galetti, A.; Verlicchi, P.; Ranieri, E. (2010); *Removal and accumulation of Cu, Ni and Zn in horizontal subsurface flow constructed wetlands: Contribution of vegetation and filling medium*. Sci. Total Environ. 408(21): 5097-5105.
- Garbo, F., Lavagnolo, M. C., Malagoli, M., Schiavon, M., & Cossu, R. (2017). Different leachate phytotreatment systems using sunflowers. Waste Management, 59, 267–275. doi:10.1016/j.wasman.2016.10.035
- García, J., CORZO, H. 2008. Sistemas naturales de depuración. En Depuración con humedales construidos: guía práctica de diseño, construcción y explotación de sistemas de humedales de flujo subsuperficial. Catalunya. Universidad Politécnica De Catalunya, ed. Pp. 9-12. Barcelona, España.
- Garzón-Pomeo, M.V. 2018. Evaluación del desempeño del uso de humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal sembrados con policultivos de especies nativas para la eliminación de metales pesados Pb y Cd de lixiviados del relleno sanitario “El Ojito” en el municipio de Popayán, Cauca. Tesis profesional. Universidad del Cauca, Facultad de Ingeniería Civil. Popayán. Colombia.
- Gikas, G. D.; Vryzas, Z.; Vassilios A. Tsihrintzis, V.A. (2018); *S-metolachlor herbicide removal in pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands*. Chem. Eng. J. 339:108-116.
- Ghosh, P.; Thakur, I. S.; Kaushik, A. (2017); *Bioassays for toxicological risk assessment of landfill leachate: A review*. Ecotoxicology and Environmental Safety. 147: 259-270.
- Giraldo, E. (2001); *Tratamiento de lixiviados de rellenos sanitarios: avances recientes*. Revista de Ingeniería, 14: 44-55.
- Guzmán- Lugo, G.A; Vernaza –Cárdenas, J.M. 2017. Evaluación de la eficiencia de remoción de materia orgánica, en lixiviados del relleno sanitario “El Ojito” del municipio de Popayán, Cauca mediante humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal sembrados con policultivos. Tesis profesional. Universidad del Cauca, Facultad de Ingeniería Civil. Popayán. Colombia.

- Hoornweg, D., Bhada-Tata, P. 2012. What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management. Urban development series; knowledge papers no. 15. World Bank, Washington, DC. © World Bank. https://siteresources.worldbank.org/INTURBANDEVELOPMENT/Resources/336387-1334852610766/What_a_Waste2012_Final.pdf
- Jiménez-Cerón, Y.F.; Delgado-Calvache, L.I.; Fernández-Tulande, C.; Pino-Alegría, H.M.; Casas-Zapata, J.C.; Rengifo-Canizales, E.; Madera-Parra, C.A.; Lara-Borrero, J.A.; Jordi Morató-Farreras, J. (2018); *Tratamiento de lixiviados utilizando humedales construidos y determinación de conductividades hidráulicas en clima tropical*. Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient. 21 (2). 1-26.
- Karathanasis, A.D.; Potter, C.L.; Coyne, M.S. (2003); *Vegetation effects on fecal bacteria, BOD, and suspended solid removal in constructed wetlands treating domestic wastewater*. Ecol. Eng. 20 :157-169.
- Kadlec, R.H.; Wallace, J.M (2009); *Comparison of free water and horizontal subsurface treatment wetlands*. Ecol. Eng. 35:159-174.
- Kumar, P., Kumar, A., (2018). “Constructed Wetlands - A Sustainable Solution for Landfill Leachate Treatment” International Journal of Latest Technology in Engineering, Management & Applied Science-IJLTEMAS 7(6), 101-106 www.ijltemas.in/DigitalLibrary/Vol.7Issue6/101-106.pdf
- Krčmar, D., Tenodi, S., Grba, N., Kerkez, D., Watson, M., Rončević, S., & Dalmacija, B. (2018). Preremedial assessment of the municipal landfill pollution impact on soil and shallow groundwater in Subotica, Serbia. Science of The Total Environment, 615, 1341–1354. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.283
- Lavrova, S.; Koumanova, B. (2010); *Influence of recirculation in a lab-scale vertical flow constructed wetland on the treatment efficiency of landfill leachate*. Bioresour. Technol. 101(6):1756–1761.
- Lavrova S. (2017). Comparative Study on the Landfill Leachate Treatment in a Vertical Flow Wetland System With/Without Phragmites australis. ECOLOGIA BALKANICA 2017, 9(1), 11-17. http://web.uni-plovdiv.bg/mollov/EB/2017_vol9_iss1/011-017_eb.17102.pdf.
- Lei, Y.; Shen, Z.; Huang, R.; Wang, W. (2007); *Treatment of landfill leachate by combined aged-refuse bioreactor and electro-oxidation*. Water Res. 41; 2417-2426.
- Madera-Parra, C.A.; Peña-Salamanca, E.J.; Peña, M.R.; Rousseau, D.P.; Lens, P.N. (2015); *Phytoremediation of landfill leachate with Colocasia esculenta, Gynerum sagittatum and Heliconia psittacorum in constructed wetlands*. International Journal of Phytoremediation.: 17 (1): 16-24.
- Madera-Parra, C.A.. (2016). Treatment of landfill leachate by polyculture constructed wetlands planted with native plants. *Ingeniería y competitividad*, 18(2), 183-192. <http://www.scielo.org.co/pdf/inco/v18n2/v18n2a17.pdf>.

- Madera-Parra C.A., Ríos D.A. (2017) Constructed Wetlands for Landfill Leachate Treatment. In: Rene E., Sahinkaya E., Lewis A., Lens P. (eds) Sustainable Heavy Metal Remediation. Environmental Chemistry for a Sustainable World, vol 8. Springer, Cham. doi:10.1007/978-3-319-58622-9_5
- Mosquera-Beltrán, Y.; Lara-Borrero J. (2012); *Tratamiento de lixiviados mediante humedales artificiales: Revisión del estado del arte. Revista Tumbaga*.1(7): 73-99
- Naveen, B. P.; Mahapatra, D. M.; Sitharam, T. G.; Sivapullaiah, P. V.; Ramachandrab, T.V. (2017a); *Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate. Environ.Pollut.* 220: 1-12.
- Noguera, K. M.; Olivero, J. T. (2010); *Los rellenos sanitarios en Latinoamérica: caso colombiano. Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 34 (132): 347-356.
- Ogata, Y.; Ishigaki, T.; Ebie, Y.; Sutthasil, N.; Chiemchaisri, C.; Yamada, M. (2015); *Water reduction by constructed wetlands treating waste landfill leachate in a tropical region. Waste Manag.* 44: 164-171.
- Postacchini, L., Ciarapica, F. E., & Bevilacqua, M. (2018). Environmental assessment of a landfill leachate treatment plant: Impacts and research for more sustainable chemical alternatives. *Journal of Cleaner Production*, 183, 1021–1033. doi:10.1016/j.jclepro.2018.02.219.
- Rivera-Laguna, E.; Barba-Ho, L.; Torres-Lozada, P. (2013); *Determinación de la toxicidad de lixiviados provenientes de residuos sólidos urbanos mediante indicadores biológicos. Afinidad.* 70(563): 183-188.
- Sil1, A., Kumar, S. 2017. Landfill Leachate Treatment. En *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, Solid Waste Management*. J. Wong.; R. Tyagi.; A Pandey, ed. Elsevier. Vol. 1. Pp. 391-406. Amsterdam, Netherlands.
- Song, U., Waldman, B., Park, J. S., Lee, K., Park, S.-J., & Lee, E. J. (2018). Improving the remediation capacity of a landfill leachate channel by selecting suitable macrophytes. *Journal of Hydro-Environment Research*, 20, 31–37. doi:10.1016/j.jher.2018.04.005.
- Torres-Lozada, P.; Barba-Ho, L.E.; Ojeda, C.; Martínez, J.; Castaño, J. (2014); *Influencia de la edad de lixiviados sobre su composición físico-química y su potencial de toxicidad. Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.* 17(1): 245-255.
- Torretta, V.; Ferronato, N.; Katsoyiannis, A.; Tolkou, K.; Airoidi, M. (2016); Torretta, V.; Ferronato, N.; Katsoyiannis, I.A.; Tolkou, A.K.; Airoidi, M. (2017); *Novel and Conventional Technologies for Landfill Leachates Treatment: A Review. Sustainability.* 9(1): 1-39.
- Vymazal, J. (2005a); *Removal of Heavy Metals in a Horizontal Sub-Surface Flow Constructed Wetland. Journal of Environmental Science and Health.*40(6-7): 1369-1379.

- Vymazal, J. (2007); *Removal of nutrients in various types of constructed wetlands*. Sci. Total Environ. 380(1-3):48–65.
- Vymazal, J. (2008); *Constructed wetlands, surface flow*. Encyclopedia of Ecology. 1:765-776.
- Vymazal, J. (2009); *The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater*. Ecol. Eng. 35(1): 1-17.
- Vymazal, J. (2009); *Horizontal sub-surface flow constructed wetlands Ondřejov and Spálené Poříčí in the Czech Republic – 15 years of operation*. Desalination. 246 (1-3): 226-237.
- Vymazal, J. (2018). *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*. In Bryan Fath Ed. Encyclopedia of Ecology (Second Edition), Elsevier, 2019, Pages 14-21, ISBN 9780444641304, doi:10.1016/b978-0-12-409548-9.11238-2.
- Wojciechowska, E. (2017). Potential and limits of landfill leachate treatment in a multi-stage subsurface flow constructed wetland – Evaluation of organics and nitrogen removal. Bioresource Technology, 236, 146–154. doi:10.1016/j.biortech.2017.03.185.
- Wu, S.; Kusch, P.; Brix, H.; Vymazal, J.; Dong, R. (2014); *Development of constructed wetlands in performance intensifications for wastewater treatment: A nitrogen and organic matter targeted review*. Water Res. 57: 40-55
- Wu, S.; Wallace, S.; Brix, H.; Kusch, P.; Kipkemoi-Kirui, W.; Masi, F.; Dong, R. (2015); *Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance*. Environ. Pollut. 201: 107-120
- Yalcuk, A.; Ugurlu, A. (2009); *Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment*. Bioresour. Technol. 100: 2521-2526.
- Yi, X.; Tran, N.; Yin, T.; He, Y.; Gin, K. (2017); *Removal of selected PPCPs, EDCs, and antibiotic resistance genes in landfill leachate by a full-scale constructed wetlands system*. Water Res. 121: 46-60.
- Yin, T.; Chen, H.; Reinhard, M.; Yi, X.; He, Y.; Gin, K. (2017); *Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances removal in a full-scale tropical constructed wetland system treating landfill leachate*. Water Res. 125: 418-426.
- Youcai, Z. (2018a). Biological Treatment Processes for Leachate. In: Youcai Z. Ed., Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste, Chapter 3, 185–324. ISBN 9780128158135, Butterworth-Heinemann doi:10.1016/b978-0-12-815813-5.00003-6.
- Youcai, Z. (2018b). Leachate Treatment Engineering Processes. In: Youcai Z. Ed., Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste, Chapter 5, 361–522. ISBN 9780128158135, Butterworth-Heinemann doi:10.1016/b978-0-12-815813-5.00005-x.

Zemanová, K.; Pícek, T.; Dušek, J.; Edwards H, K.; Šantrůčková, H. (2010); *Carbon, Nitrogen and Phosphorus Transformations are Related to Age of a Constructed Wetland*. *Water, Air, and Soil Pollution*. 207(1-4):38-48.

Capítulo 2.2

Remoción de fragancias presentes en agua de río mediante sistemas de humedales construidos

José José Palacin Salcedo¹
Amado Enrique Navarro Frometa²
Germán Holland Enamorado Montes³
José Luis Marrugo Negrete³

¹Centro Nacional Colombo Alemán, Calle 30 No 3E-164 - Telefax: 3740254
Barranquilla, Colombia. josepalacin@misena.edu.co,

²Universidad Tecnológica Izúcar de Matamoros, Prolongación Reforma 168, Santiago Mihuacán, 74420
Izúcar de Matamoros, Puebla, México - Teléfono: +(52) 243 436 3896, autor para correspondencia navarro4899@gmail.com,

³Universidad de Córdoba, Carrera 6 No. 76-103, Montería, Córdoba. germanenamorado@unicordoba.edu.co,
jmarrugo@correo.unicordoba.edu.co

Las fragancias

Las fragancias son sustancias que comúnmente se agregan a muchos productos de consumo para enmascarar el olor de otros productos químicos y dar al consumidor una sensación agradable. Están presentes, por ejemplo, en los cosméticos, detergentes, suavizantes de telas, productos de limpieza para el hogar, fragancias finas, ambientadores e incluso alimentos. Por ello son encontrados en los diferentes compartimentos ambientales en estrecha relación con factores antrópicos como el grado de urbanización (Kiesling y col., 2019). Aunque existen distintos tipos de fragancias empleados en productos cosméticos y su uso sea generalizado, es muy poco lo que se conoce sobre sus efectos en los ecosistemas acuáticos y su remoción en procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales resulta controvertido. Debido a ello, en este capítulo se aborda el estudio del efecto de la remoción de un grupo un grupo de fragancias [triciclododecanodimetanol (*TCD*), Dowanol DB (*DoW*), Dihydroactinidiolide (*DHA*), Nerolin (*MTN*) y Lilial (*MPPB*)] en sistemas de humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal (HC-FSSH) a escala experimental, por ser compuestos que no han sido estudiados en agua de río y que pueden representar un riesgo para los ecosistemas acuáticos y la salud humana.

Las fragancias se pueden clasificar de acuerdo con el tipo de nota que proporcionan, es decir, de acuerdo con su tipo de aroma. De acuerdo con esto, encontramos diferentes notas, como florales, cítricas, afrutadas, verdes, leñosas, orientales, especies, animales, cuero, entre otras. Otro aspecto importante a tener en cuenta es cuánto tiempo persiste el aroma en el cuerpo. Hay tres notas principales en un perfume, que son responsables de la que la persistencia sea mayor o menor. Las denominadas notas altas son responsables de la primera impresión, que dura desde un par de minutos hasta aproximadamente una hora, y que son generadas por productos químicos de alta volatilidad. Las notas medias, compuestas por sustancias químicas de volatilidad media, desempeñan el papel más relevante en un perfume, porque son responsables de la identidad de este. Finalmente, las notas base duran más de 6 horas y están compuestas por productos químicos de baja volatilidad. El equilibrio entre todas estas notas permite que los perfumes sean más o menos persistentes.

Composición química de las fragancias

La composición química de las fragancias varía de acuerdo con su estructura química. Es frecuente encontrar compuestos terpénicos. Por lo tanto, se puede encontrar hidrocarburos monoterpénicos (por ejemplo, limoneno), hidrocarburos sesquiterpénicos (por ejemplo, -farneseno), alcoholes (por ejemplo, cis-3-hexenol), alcoholes monoterpénicos (por ejemplo, linalool), alcoholes sesquiterpénicos (por ejemplo, farnesol), fenoles (p. ej., eugenol), aldehídos (p. ej., 2,6-nonadienal), aldehídos terpénicos (p. ej., citral), cetonas (p. ej., ciclohexanona), cetonas terpénicas (p. ej., β -ionona), lactonas (p. ej., γ -undecalactona), ésteres (por ejemplo, salicilato de metilo), ésteres terpénicos (por ejemplo, acetato de linalilo), óxidos (por ejemplo, eucaliptol), etc.

La Asociación Internacional de Fragancias (IFRA), enumeró los ingredientes de fragancias habituales que se utilizan en todo el mundo. Además, el Comité Científico de Seguridad del Consumidor, ha identificado 26 alérgenos de fragancias de las cuales 24 son compuestos químicos volátiles y de naturaleza muy diversa; terpenos, terpenoides, esteroides, alcoholes, aldehídos, entre otros. Los dos restantes corresponden con extractos naturales de líquenes, cuyos principales constituyentes son los compuestos alergénicos cloroatranol (*Evernia prunastri* o musgo del roble) y atranol (*Evernia furfuracea*, *Treemoss*). Según la industria cosmética, el 80% de la producción total de fragancias alergénicas se destina a la fabricación de cosméticos y el 90% de las que se producen en volúmenes > 175 toneladas/año son empleadas en la formulación de perfumes (SCCS, 2015).

En la tabla 1 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas (estructura, peso molecular y $\text{Log } K_{ow}$) de los compuestos (TCD, DoW, DHA, MTN y MPPB) de interés abordados en este estudio. Es importante, destacar algunas otras características de estas sustancias como por ejemplo, la biodegradabilidad, la volatilización y los porcentajes de remoción por biodegradación y absorción por lodos. Para el caso de las sustancias evaluadas estos valores son: TCD (3,02 semanas, 11,5 días, y 0,09 – 2,03%); DoW (2,8 semanas, 5 días, 0,09 – 1,77 %); MTN (2,8 semanas, 3,7 horas, 0,16 – 11,49 %) y MPPB (2,5 semanas, 4,1 días, 0,46 – 47,98 %) de acuerdo con los datos proporcionados por el EPISuite™. De acuerdo con su Kow estos compuestos presentan un comportamiento hidrofílico, aspecto muy importante pues puede influir en las diferentes rutas de remoción que pueden concurrir en los sistemas evaluados.

Efecto de las fragancias sobre la salud

De acuerdo con un informe de la Academia Nacional de Ciencias, el 95% de los productos químicos utilizados en las fragancias sintéticas se derivan del petróleo e incluyen benceno, aldehídos, tolueno y muchos compuestos que pueden causar efectos adversos sobre la salud, como por ejemplo genotoxicidad, que incluso podría dar lugar a efectos mutagénicos o cancerígenos, o estrogenicidad debido a su actividad de alteración endocrina (Hena, 2018). Además, se ha demostrado que algunos ingredientes de fragancias causan alergias en la piel esto debido a la presencia de alérgenos como es el caso del almizcle ambreta el cual se encuentra actualmente prohibido debido a su efecto neurotóxico (Chisvert y col., 2017). Algunos estudios han demostrado que los nitro almizcles o almizcles policíclicos producen perturbaciones hormonales de mamíferos, anfibios y peces (Homem y col., 2014). Asimismo, los estudios revelaron que a niveles bajos de cetona de almizcle, se puede incrementar en los seres humanos la vulnerabilidad frente a la actuación genotóxica de sustancias como al benzo(a)pireno (Zhang y col., 2015). Algunos almizcles como el galaxolide o el tonalide han sido asociados experimentalmente a efectos anti-estrogénicos (Zhang y col., 2015). Además, se ha indicado que la exposición a algunos compuestos de las fragancias puede llegar a causar patologías cutáneas, respiratorias, neurológicas y endocrinas (Pinkas y col., 2017).

Efecto de las fragancias sobre el medioambiente acuático

Las fragancias de origen sintético entran en cantidades significativas en el medio acuático, en los países con mayor nivel de desarrollo, se incorporan a partir de los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales y, en los de menor de-

sarrollo ingresan mediante el vertido indiscriminado de descargas sin tratar a los cuerpos de aguas superficiales (Krzeminski y col., 2017; Williams y col., 2019). Dado su carácter apolar, acaban acumulándose en la biota acuática en concentraciones importantes. En Europa, se ha reducido considerablemente la utilización de fragancias nitrogenadas (almizcle xileno y almizcle cetona) debido a su toxicidad ambiental, y éstas se han sustituido por las llamadas fragancias policíclicas, mayoritariamente galaxolide y tonalide (Zeng y col., 2018).

Una revisión sobre presencia y el efecto de las fragancias en peces ha mostrado que los almizcles sintéticos fueron detectados e identificados la primera vez en 1981 en peces de agua dulce en el río de Tama en Tokio. Posteriormente se reportó la presencia de estos compuestos en músculo de pescado, vísceras de pescado, mejillones, y aguas residuales del mismo río, además se indicó que estos compuestos se acumulaban en los tejidos lipofílicos de la biota. Diez años después, los nitroalmizcles fueron identificados en ecosistemas acuáticos y los tejidos lipófilos, de peces, mejillones y camarones de varios lugares lo que abrió una discusión amplia en este campo. También se publicaron datos sobre niveles de almizcles policíclicos en los peces, las aguas superficiales y aguas residuales.

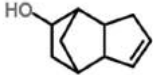

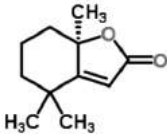
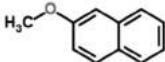
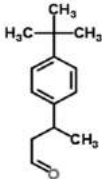
El estudio del efecto de estas fragancias en carpas pone de manifiesto entre otros aspectos, la mayor capacidad de las fragancias nitrogenadas de interferir con el metabolismo de xenobióticos, por lo que estos compuestos pueden interferir con la capacidad del pez de metabolizar y excretar otros contaminantes a los que estén expuestos. Por el contrario, las fragancias policíclicas muestran una mayor capacidad de interferir con actividades enzimáticas implicadas en la síntesis y metabolismo de hormonas, y por tanto un mayor potencial de alterar el sistema endocrino de peces expuestos (Seijo, 2016).

Las aguas residuales constituyen un 14% de la descarga total a los ríos. Un total de 251 truchas marrones (río Ammer, Alemania) fueron capturadas en dos campañas en octubre de 2010 en 12 puntos de muestreo. Las concentraciones medias de galaxolide (HHCB) y tonalide (AHTN) en las truchas aguas abajo de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), se incrementaron significativamente a 10,8 mg.g⁻¹ y 3,7 mg.g⁻¹ de peso en lípidos, respectivamente (Lange y col., 2014).

En España, fueron estudiados los almizcles presentes en el pescado en muestras del mercado local en Tarragona y en muestras de peces del río Ebro. Los resultados indicaron la presencia de galaxolide (2.97-18.04 ng.g⁻¹) y tonalide (1.17-8.42 ng.g⁻¹) en todas las muestras analizadas, mientras que los restantes almizcles policíclicos tales como Cashmeran, Celestolide y Phantolide, solamente se detectaron en algunas de las muestras de pescado analizadas. Ninguna de las muestras analizadas contenía trazas detectables de nitroalmizcles (Vallencillos

y col., 2017). El HHCB fue el mayor contribuyente, con niveles máximos en la sardina y la caballa (367 y 304 ng.g⁻¹), respectivamente. Sin embargo, de acuerdo con este estudio, las concentraciones actuales de almizcles en pescados y mariscos (merluza, bacalao, camarones, calamar, salmon, atún, caballa, sardinas y mejillones) no implican un riesgo para la salud humana para la población que vive en Tarragona (Trabalon y col., 2015).

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de las fragancias objeto de este estudio

Compuesto (abreviatura) Nombre IUPAC	Estructura Química	Formula, Masa Molecular y Log Kow
TCD-alcohol (TCD) Tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dec- 3-en-8-ol		C ₁₀ H ₁₄ O 150.21 g mol ⁻¹ (1.84)
Dowanol DB (DoW) 2-(2Butoxyethoxy) ethanol		C ₈ H ₁₈ O ₃ 162.22 g mol ⁻¹ (0.56)
Dihydroactinidiolide (DHA)7aR)-4,4,7a-Tri- methyl-5,6,7,7a-tetrahydro-1-benzofu- ran-2(4H)-one		C ₁₁ H ₁₆ O ₂ 180.24 g mol ⁻¹ (2.30)
Nerolin (MTN) 2-Methoxynaphthalene		C ₁₁ H ₁₀ O 158.19 g mol ⁻¹ (3.25)
Lilial (MPPB) 3-[4-(2-Methyl-2-pro- panyl)phenyl]butanal		C ₁₄ H ₂₀ O 204.30 g mol ⁻¹ (4.36)

Efecto de las fragancias sobre plantas y animales terrestres

En ecosistemas terrestres, las fragancias también representan un riesgo potencial para las especies (Pullagurala y col., 2018). Por ejemplo, han sido comprobados los efectos tóxicos de HHCB en la longitud de los brotes y de raíces de ocho especies de plantas. Aunque la germinación de las plantas no se vio afectada y tampoco la aparición de semillas se vio afectada significativamente por la exposición HHCB. En cuanto a los invertebrados terrestres, el HHCB causó efecto tóxico

sobre la reproducción y el crecimiento de caracoles y lombrices (Wang y col., 2015), además de efectos adversos del HHCB sobre el sistema antioxidante y genético de las lombrices.

Las aguas residuales se utilizan cada vez más para el riego agrícola (Biel y col., 2018). Por ello la determinación de estos compuestos en cultivos es necesaria para la evaluación de exposición humana (Matamoras y col., 2012). Se ha comprobado la asimilación de fragancias almizcle en lechuga y zanahorias en experimentos de laboratorio y al aire libre, llegando a la conclusión de que una cantidad considerable de galaxolide (HHCB) y tonalide (AHTN) fueron tomadas sólo por las raíces de zanahoria (Seijo, 2016). Esto representa un gran problema a la salud humana, si tenemos en cuenta que las aguas residuales son reutilizadas en riego en muchas regiones del continente. Con respecto a las fragancias de interés analítico evaluadas en este estudio aún, se desconoce a ciencia cierta los efectos ecotoxicológicos que este tipo de compuestos pueden ocasionar sobre la salud de los ecosistemas acuáticos. Por lo que resulta de gran importancia ambiental cualquier intento en identificar y remover este tipo de sustancias que hoy en día tienen mayor ocurrencia en nuestros ecosistemas.

Toxicidad

Las fragancias han sido reconocidas como una causa frecuente de la dermatitis atópica y de contacto (Boguniewicz y col., 2019). No obstante, los estudios sobre los nitros almizcles se han centrado principalmente en tres áreas principales: efectos de desarrollo debido a la exposición perinatal y la primera infancia, los efectos endocrinos, y los efectos cancerígenos (Taylor y col., 2014).

La preocupación sobre los posibles efectos endocrinos surgió cuando se reconoció la lipofilia de los almizcles nitro. Esto debido a que muchos compuestos aromáticos similares lipófilos han demostrado tener capacidades de unión a los receptores endocrinos (Seijo, 2016). Uno de los primeros estudios, se centró en la investigación de los posibles efectos sobre el sistema endocrino, investigando la capacidad de unión de los almizcles xileno, cetona, muscado y sus derivados a los receptores de estrógeno de truchas y ranas. No observándose ninguna unión de los almizcles indicados a los receptores de estrógenos en estas especies.

El aumento de la preocupación por los posibles efectos cancerígenos de almizcles nitro fue iniciado por un estudio de Maekawa en 1990, que encontró que los ratones alimentados con comida que contenía 0,075% o 0,15% almizcle xileno tenían hasta tres veces más tumores sobre la inspección post-mortem de los ratones de control. Los estudios de carcinogenicidad después del estudio Maekawa se centraron en examinar si estos productos químicos fueron genotóxicos. Múltiples

estudios utilizando diferentes pruebas de genotoxicidad en ratas indicaron que no eran los nitroalmizcles genotóxicos. Estos resultados implican que había otros procesos que ocurren in vivo para promover la génesis tumoral. Una posible vía para explicar este aumento en la génesis del tumor después de la exposición a los almizcles nitro es que podría ser un resultado de la sinergia de los nitro almizcles interaccionando con otras toxinas para aumentar la potencia de genotóxico conocidos (Seijo, 2016).

Niveles de concentración encontrados en aguas

Las fragancias se consideran microcontaminantes orgánicos debido a que en las aguas se encuentran en concentraciones del orden de ppb y ppt. También se clasifican como contaminantes emergentes (CEs). Se acumulan fácilmente en suelos, aguas residuales, ríos, playas, lagos y sedimentos (Vallecillos y col., 2017). Las mayores concentraciones se han encontrado en efluentes, disminuyendo a medida que pasa por la planta de tratamiento de residuos, y en los campos tratadas con este tipo de aguas. Esta información es crítica para poder evaluarlos como disruptores endocrinos (Smarr y col., 2017).

En la tabla 2 se resumen algunos de los datos encontrados en la bibliografía para diferentes tipos de agua como agua de río y afluentes y efluentes de PTAR. El consumo de los productos con fragancias ha aumentado durante el paso de los años y, en concordancia, también se han incrementado sus residuos en las aguas.

En los estudios de agua de río, se encontró una relación proporcional entre la concentración y la distancia que existe entre el lugar de toma de muestra y la PTAR, así como del caudal y el factor de dilución del río (Zeng y col., 2018). Las concentraciones máximas de estos compuestos en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales pueden llegar a ng mL^{-1} , esto da una idea de la contaminación potencial de estos compuestos emergentes.

En la tabla 2, se puede observar que galaxolide es el compuesto encontrado en mayores concentraciones, seguido por el tonalide, los dos almizcles policíclicos. Los nitro almizcles se encuentran en concentraciones mucho menores.

En cuanto a la relación de concentraciones entre HHCB y AHTN, es relevante el hecho de que se encuentran en el mismo orden de magnitud, teniendo en cuenta que el consumo de galaxolide es tres veces superior al de tonalide, estas diferencias pueden deberse a diferencias en su comportamiento ambiental de ambas fragancias.

Tabla 2. Niveles de concentración (ng L⁻¹) de fragancias observadas en agua de río, afluentes y efluentes de algunos países

País	Tipo de Muestra	HHCB	AHTN	MX	MK	Ref
Alemania	Agua de río	36-152	24-88	a	2-10	1
Japón	Agua de río	0.7-100	a	4.1	9.9	2
UK	Agua de río	a	a	2	3-7	3
España	Agua de río	44-1861	12-194	10-23	15-40	4
USA	Agua de río	4.7	1	0.049	0.081	5
México	Agua de río	11.3	3	a	a	6
Texas	Afluente	4.8-13.4b	509-2337	ND	ND-812	7
Canadá	Efluente	157-1300	42-520	<1	1	8
China	Efluente	297-2300	86-717	a	80-743	9

Notas: a – No identificado, b – g L⁻¹, ND: No detectado; Ref – Referencias, 1) Winkler y col., 1998, 2) Yun y col., 1994, 3) Simonich y col., 2002, 4) Gómez et al, 2009, 5) Peck y col., 2004, 6) Navarro, 2013, 7) Chase y col., 2012, 8) Ricking et al, 2003, 10) Zeng y col., 2005;2007.

Tecnologías para la remoción de fragancias

Una gran cantidad de compuestos orgánicos tales como productos farmacéuticos, pesticidas y fragancias están presentes en aguas domésticas y son liberados continuamente en las plantas de tratamiento de aguas residuales, donde están sujetos a diferentes tipos de tratamientos. Sin embargo, muchos de ellos logran ser removidos parcialmente, utilizando diferentes sistemas de tratamiento. Dentro de las tecnologías para el tratamiento de este tipo de compuestos podemos observar que los tratamientos con UV y cloración resultan ser muy eficientes para la remoción de este grupo de contaminantes, de igual forma las tecnologías de oxidación avanzada, tratamiento con carbón activado, nanofiltración y ósmosis inversa también resultan ser apropiadas. Sin embargo, las tecnologías mencionadas hasta el presente son costosas, especialmente para las pequeñas comunidades rurales y suburbanas (Godayol y col., 2015; Gruchlik, 2018).

Por lo general, las técnicas disponibles para el tratamiento de CE en solución acuosa son muy diversas, y con frecuencia se requieren de una o más técnicas de tratamiento para degradar estos compuestos. En cualquier caso, la aplicación de cualquier tipo de técnica dependerá del costo del proceso y de factores tales como la concentración y el volumen de los flujos a tratar (Seijo, 2016). Desde esta

perspectiva se hace necesario el uso de tecnologías económicamente viables. Es por esto, que el uso de los humedales construidos (HC) se ha considerado hoy en día como una alternativa de tratamiento viable para la remoción de CE (Gorito y col., 2018).

En la remoción de estos compuestos en sistemas de humedales construidos tienen un papel importante los parámetros de diseño, la presencia de plantas, la configuración de flujo y la presencia de un lecho de grava (Hijosa-Valsero, 2016). Los principales mecanismos de remoción de CE en HC son la fitorremediación (absorción, acumulación y translocación), la biodegradación, la fotodegradación y las diferentes variantes de sorción (Wu y col., 2015).

Los HC de flujo subsuperficial horizontal (HC-FSSH), remueven con eficiencia los contaminantes emergentes presentes en los efluentes de las PTAR, así como han demostrado ser eficientes en el largo plazo, para la remoción de fármacos, sobre todo cuando se utilizan procesos de aireación en el funcionamiento del sistema (Auvinen y col., 2016; Vymazal, 2017).

Si bien son muchas las investigaciones que a nivel mundial demuestran la eficiencia de remoción de CE en sistemas de HC, aún es necesario seguir trabajando y estudiando este tipo de sistemas con el fin de comprender mejor los mecanismos de remoción y su funcionamiento en condiciones tropicales, y de esta forma implementar este tipo de tecnología en pequeñas comunidades, como una estrategia para la mitigación de contaminantes en ecosistemas acuáticos; ya que más del 70% de las aguas residuales domésticas e industriales se vierten sin tratamiento previo sobre ríos y quebradas en este tipo de comunidades (Arredondo 2016).

Estudio de caso. Remoción de fragancias mediante HC-FSSH. Parte experimental

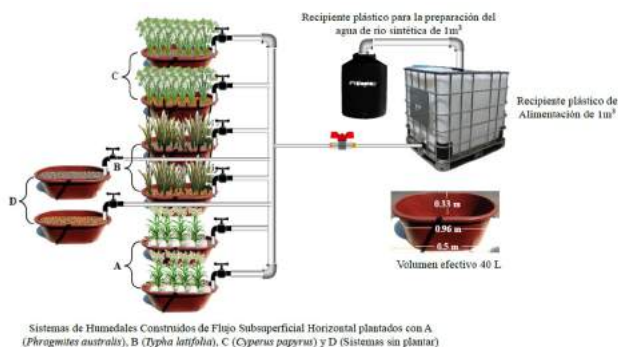
Para evaluar el efecto de los humedales construidos sobre la remoción de un grupo de fragancias como *TCD*, *DoW*, *DHA*, *MTN* y *MPPB*, se instaló y evaluó bajo condiciones de invernadero y ambiente controlado, un sistema de tratamiento experimental con HC-FSSH, consistente en ocho (8) contenedores plásticos de 0.60 m² distribuidos en paralelo, tal y como lo muestra la figura 1.

Los contenedores plásticos simulaban una geometría trapezoidal por lo que las dimensiones de estos fueron base (B) de 0.96 m, base (b) de 0.5 m y una altura de 0.33 m. Cuatro (4) de los ocho contenedores fueron rellenos con grava volcánica (tezontle) y cuatro (4) con grava de río, con tamaño de grano de 4 y 10 mm respectivamente. La altura de agua en estos sistemas se mantuvo a 0.25 m.

El agua afluente con TCD, DoW, DHA, MTN, MPPB y la materia orgánica, fue suministrada a los contenedores plásticos por gravedad desde un tanque plástico de 1 m³ de capacidad, mediante tubería PVC de 1.5 pulgadas. Los sistemas

fueron alimentados diariamente manejando caudales de 12,7; 21,8 y 22.4 ml/min para mantener Tiempos de Residencia Hidráulica (TRH) de 1, 3 y 5 días. En cada cambio de caudal se dejó un tiempo de adaptación y descanso para un período total de experimentación de 39 días. Esta campaña de muestreo fue repetida en forma idéntica para efectos de análisis de la eficiencia en la remoción TCD, DoW, DHA, MTN y MPPB respecto de la planta *Phragmites australis* (Phr), *Typha latifolia* (Ty), *Cyperus papyrus* (Cyp), y el sustrato (grava o tezontle) y los TRH (1, 3 y 5) evaluados.

Figura 1. Esquema ilustrativo del sistema experimental con humedales construidos de flujo superficial horizontal HC-FSSH rellenos con grava y tezontle como material granular en la Universidad Tecnológica de Izúcar de Matamoros (Puebla –México) para la remoción de fragancias Note seis (6) sistemas plantados con especies de macrófitas y dos sin plantar.



Las macrófitas (Phr), (Ty) y (Cyp), fueron extraídas de áreas cercanas al río Nexapa y transportadas hasta los laboratorios de la UTIM para su aclimatación. Después de dos meses de adaptación y cuando las plantas adquirieron una altura de 0.40 m, fueron sembradas en seis (6) de los 8 humedales dispuestos en paralelo con una densidad de 24 plantas por humedal. Los dos (2) humedales restantes, permanecieron sin vegetación y fueron usados como control del experimento.

Agua residual sintética y control de la calidad fisicoquímica

El agua residual sintética fue preparada en concordancia con las características fisicoquímicas, históricas, del agua del río Nexapa (Navarro et al., 2013). Para esto, se preparó un coctel conservando las proporciones de materia orgánica y TCD, DoW, DHA, MTN y MPPB registradas en el río. A 1 m³ de agua de grifo se agregaron 100g de C₆H₁₂O₆, 120g de (NH₄)₂SO₄, 9g de KH₂PO₄, 11g de K₂HPO₄ y 19g de FeC₁₃·6H₂O.

Los sistemas fueron alimentados diariamente con el agua de río sintética, controlando el caudal de entrada y los de salida. Los valores de caudal en todos los sistemas permitieron calcular la evapotranspiración observada como la diferencia entre el agua de entrada y el de salida. Las concentraciones promedio de TCD, DoW, DHA, MTN y MPPB registradas en el afluente fueron (3.3, 4.7, 1.1, 1.2 y 1.6 $\mu\text{g L}^{-1}$). El cálculo de las eficiencias de remoción se basó en la carga superficial expresada en $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ para TCD, DoW, DHA, MTN y MPPB.

Para la extracción de TCD, DoW, DHA, MTN y MPPB en los tejidos de las plantas se empleó el método de dispersión de matriz en fase sólida (MSPD). Se utilizaron dos medios de soporte Alúmina y Sílice, los cuales fueron activados durante doce horas a una temperatura de 150°C. Las muestras de tejido de raíz, tallo y hoja, de las plantas sembradas en los humedales fueron lavadas con agua corriente, agua destilada y solución salina 0.98%. 1g de cada muestra vegetal fue macerada en una mezcla de alúmina-sílice (1:1, W/W) y 10 mL de n-hexano e incluida en una jeringa de 10ml que contenía círculos de papel filtro en la parte inferior y superior. Se hizo compresión en el embolo de la jeringa para obtener el extracto. En una columna de alúmina-sílice activada con 10 mL de metanol, la muestra fue diluida con 10 mL de metanol, acetonitrilo y cloroformo aplicados en este orden. El extracto final se analizó por CG/EM siguiendo la misma metodología para las muestras de agua descrita anteriormente.

La determinación de las concentraciones de los compuestos estudiados se realizó por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas como está descrito en la literatura (Navarro y col., 2013).

El análisis gráfico y estadístico de la información se hizo mediante el paquete Statistica V 13 (TIBCO Software Inc. USA). Para evaluar el efecto del tipo de plantas (PI), tiempo de retención hidráulico (TRH) y medio particulado (MP) sobre la remoción de contaminantes, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) factorial por separado para cada contaminante y variable indicadora. En todos los casos se verificó la normalidad de los porcentajes de remoción (Prueba de Kolmogorov-Smirnov), de la homogeneidad de las varianzas mediante la prueba de Bartlett y la determinación de la normalidad de los residuos, así como sus gráficas en función del orden de las corridas y de cada variable. En los casos donde no hubo normalidad se realizó una transformación logarítmica y se volvieron a realizar los análisis de ANOVA. La evaluación de la significatividad de las diferencias entre los niveles de las variables se hizo con la prueba de Tukey para un valor de $p < 0.05$.

Resultados y Discusión

Para ilustrar la efectividad general del sistema de tratamiento utilizado, en la tabla 4 se describen los valores de concentración promedio de TCD, DoW, DHA, MTN y MPPB registrados en agua afluente y efluente.

Los mayores porcentajes de remoción de TCD, DoW, DHA, MTN y MPPB fueron de 99, 76, 93, 96 y 88% en los sistemas plantados con *P. australis*, *T. latifolia*, *C. papyrus* cuando estos fueron operados con TRH de cinco (5) días. Sin embargo, también se observó una cierta remoción (>40%) a TRH de uno (1) y tres (3). En la figura 2 se ilustra como ejemplo la eficiencia de remoción para TCD debido a que el comportamiento en el resto de los contaminantes fue muy similar.

El ANOVA (tabla 5) sobre el porcentaje de remoción de TCD, DoW, DHA, MTN y MPPB indica que las plantas influyen positivamente en la remoción de estos compuestos, no así el tipo de sustrato (grava o tezontle que fueron los utilizados). Si hay presencia de plantas la remoción es mayor y esta puede ocurrir de manera similar entre las distintas especies. De forma similar, la influencia del TRH afectó la remoción de estos compuestos como se observa, para el ejemplo del TCD, en la figura 2.

Los resultados permiten inferir que las plantas evaluadas jugaron un papel relevante en la eficiencia de remoción de TCD, DoW, DHA y MTN. Este efecto puede estar atribuido a los procesos de asimilación y absorción de las plantas (Li et al., 2014). Este efecto puede estar asociado con las rutas de transporte apoplástico de nutrientes, donde el contaminante puede ser promovido a los órganos de las plantas a través de los tejidos donde puede sufrir algún tipo de biotransformación (Pullagurala et al., 2018). Además, recientemente se ha observado que las plantas son capaces de incrementar la tasa de biodegradación de ciertos contaminantes como el pireno mediante la liberación de exudados químicos (Lu et al., 2017).

Se ha demostrado que las plantas pueden ser eficientes para remover una gran variedad de contaminantes del agua, como nutrientes, metales pesados y compuestos orgánicos como los ácidos perfluoroalquílicos. Sin embargo, se debe tener presente que los procesos de asimilación y absorción de contaminantes orgánicos son independientes para cada especie de planta (García-Rodríguez y col., 2014) y está determinado por una serie de parámetros como la concentración del contaminante, sus propiedades fisicoquímicas, la hidrofobicidad, polaridad y la solubilidad en agua (Dordio y Carvalho, 2013; García-Rodríguez y col., 2014).

Las concentraciones promedio (tabla 6) de TCD, DoW, DHA, MTN y MPPB acumuladas en los tejidos de las plantas (raíces, tallos y hojas) fueron evaluadas para cada tipo de especie con el fin de explicar los efectos de las macrófitas acuáticas en la remoción de fragancias en sistemas de humedales construidos.

Es necesario mencionar que este resultado es sólo un reflejo de lo ocurrido en las plantas para un determinado tiempo, por lo que las concentraciones observadas están sujetas a variaciones debido a la dinámica del sistema. Además, se debe señalar que durante el periodo de experimentación no se detectó un cambio notorio en el crecimiento y desarrollo de las especies de macrófitas como resultado de la influencia de las fragancias en el agua de alimentación, cuestión lógica pues las concentraciones observadas están muy por debajo de las que pudieran mostrar fitotoxicidad. Estos resultados, permiten considerar que una de las vías de remoción de CE's está relacionada con los procesos de absorción realizados por las plantas, principalmente a través del sistema radicular (Dordio, 2009); (Van Aken, 2012); Wasterhoff et al., 2014). Estos datos, resultan ser preocupantes, si consideramos los efectos que pueden representar para la salud humana el consumo de estos compuestos a través de los alimentos que se cultivan en la zona de estudio, ya que son incorporados a través del riego de cultivos con agua superficial de la subcuenca del río.

Tabla 4. Valores promedios de concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de los compuestos estudiados en el afluente (Afl) y el efluente (Efl). Los números 1, 3 y 5 corresponden a los TRH utilizados, en días.

Parámetro/HRT			TCD	DoW	DHA	MTN	MPPB
Afl.		1	3.3	62.6	0.5	0.6	0.3
Efl. <i>P. australis</i>	Grava	3	8.5	40.8	0.5	0.8	0.9
		5	11.3	43.1	1.1	1.2	1.6
		1	0.7	51.4	0.2	0.1	0.3
	Tezontle	3	0.8	29.1	0.3	0.1	0.1
		5	0.7	26.5	0.3	0.1	1.0
		1	0.7	67.4	0.3	0.1	0.2
Efl. <i>T. latipholia</i>	Grava	3	0.2	29.8	0.3	0.1	0.6
		5	0.3	31.5	0.2	0.1	0.7
		1	0.7	72.1	0.2	0.1	0.2
	Tezontle	3	0.2	23.7	0.2	0.1	0.4
		5	0.5	30.4	0.1	0.1	0.4
		1	0.6	67.2	0.2	0.1	0.5
Efl. <i>C. papyrus</i>	Grava	3	0.2	25.4	0.2	0.1	1.1
		5	3.1	24.6	0.1	0.1	6.8
		1	0.9	65.9	0.2	0.1	0.2
	Tezontle	3	0.2	15.5	0.2	0.2	0.5
		5	0.4	28.7	0.2	0.1	0.4
		1	0.7	44.5	0.3	0.1	0.3
Efl. No plant	Grava	3	0.3	30.6	0.3	0.2	0.5
		5	0.6	27.6	0.2	0.1	0.4
		1	1.1	54.6	0.4	0.1	0.1
	Tezontle	3	1.5	33.5	0.3	0.3	0.5
		5	1.4	26.4	0.5	0.4	1.6
		1	1.1	87.1	0.4	0.2	0.2
		3	0.8	20.7	0.4	0.1	0.5
		5	1.1	33.2	0.5	0.3	0.9

Figura 2. Eficiencias de remoción de TCD, en HC-FSSH plantados y no plantados operando a 1, 3 y 5 días de TRH.

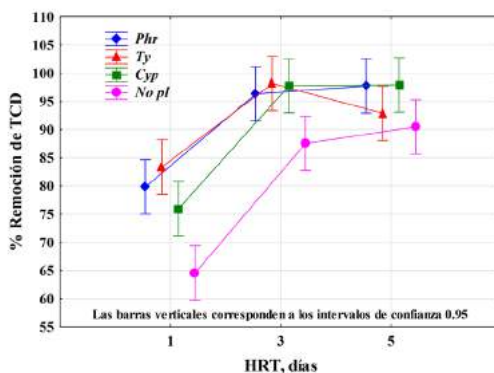


Tabla 5. Resultados del ANOVA de efectos principales sobre las variables de eficiencia de remoción de las carga de TCD, DoW, DHA, MTN, MPPB.

Compuesto	Variable	<i>p</i>
TCD	MP	0.496502
	P1	0.000461
	TRH	0.000000
DoW	MP	0.487256
	P1	0.003252
	TRH	0.000000
DHA	MP	0.185830
	P1	0.000000
	TRH	0.000000
MTN	MP	0.608988
	P1	0.000117
	TRH	0.072015
MPPB	MP	0.181915
	P1	0.411239
	TRH	0.540851

Tabla 6. Concentraciones de TCD, DoW, DHA, MTN y MPPB en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ registradas en tejidos de *P. australis*, *T. latipholia* y *C. papyrus* en este estudio

Fragancia	Planta							
	<i>P. australis</i>			<i>T. latipholia</i>		<i>C. papyrus</i>		
	Raíz	Tallo	Hoja	Raíz	Tallo	Raíz	Tallo	
TCD	3.3	1.3	0.5	1.1	3.0	1.8	0.5	
DoW	1,0	1.9	0.3	1.8	8.5	2.7	3.0	
DHA	0.3	0.2	0.01	0.1	1.3	0.1	0.1	
MTN	0.05	0.01	0.01	0.05	0.05	0.02	0.01	
MPPB	0.4	0.1	0.2	1.5	0.4	0.3	0.3	

Conclusiones

Como se destaca en este capítulo, en los últimos años se ha llevado el desarrollo e implementación de nuevas tecnologías para la remoción de fragancias en el agua. Sin embargo, todavía existen importantes retos para garantizar la seguridad del agua reutilizada para el consumo humano.

Es conveniente resaltar de este trabajo que aunque la remoción de fragancias puede darse por la aplicación tecnologías como la osmosis inversa, UV, cloración, carbón activado o nanofiltración, estas deben estar al alcance de pequeñas comunidades sobre toda aquellas que viven en condiciones rurales. Además, siempre que sea posible, podría ser muy significativa la integración de varias tecnologías para mejorar las eficiencias de remoción de estos compuestos.

Por otro lado, este trabajo confirma que los HC resultan ser eficientes para la remoción de contaminantes de uso personal como las fragancias, por lo que pueden ser considerados una opción para el tratamiento terciario de efluentes de las PTAR.

Los resultados del estudio presentando permiten concluir que el uso macrófitas emergentes como *P. australis*, *C. papyrus* *T. latifolia* en sistemas de HC-FSSH incrementa significativamente la remoción de fragancias como las estudiadas. Los mayores porcentajes de remoción se lograron con un TRH de 5 días (>90%) y en presencia de macrófitas, mientras que no hubo diferencias significativas entre los sustratos utilizados para la remoción de estos contaminantes.

No deja de ser preocupante el destino de las fragancias en el agua y sus efectos ecotoxicológicos en el ambiente, por lo que se requiere continuar estudiando estos aspectos en otros estudios. Por lo que es imperativo que las instancias gubernamentales

mentales de países como México y Colombia elaboren normas que establezcan los límites permisibles de estos contaminantes en las aguas superficiales y residuales puesto que para el riego agrícola se sigue empleando agua residual tratada. Esto puede conducir a graves problemas de seguridad alimentaria teniendo en cuenta que el sector agrícola es el principal exportador de productos a nivel mundial.

Agradecimientos

Los trabajos cuyos resultados se presentan fueron financiados por la Agencia Española de Cooperación para el Desarrollo mediante el Proyecto 11-CAP2-1756. Se agradece al Dr. Víctor Matamoros del IDAEA-CSIC su valiosa revisión y comentarios sobre el manuscrito.

Referencias

- Arredondo González, J. A. (2016). Evaluación del potencial de los humedales construidos como estrategia para la eliminación de productos farmacéuticos y de cuidado personal presentes en aguas residuales domésticas. Repositorio Universidad Tecnológica de Pereira <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/7188/628162A774.pdf?sequence=1>
- Auvinen, H., Sepúlveda, V. V., Rousseau, D. P., & Du Laing, G. (2016). Substrate-and plant-mediated removal of citrate-coated silver nanoparticles in constructed wetlands. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(21), 21920-21926.
- Biel-Maeso, M., Corada-Fernández, C., & Lara-Martín, P. A. (2018). Monitoring the occurrence of pharmaceuticals in soils irrigated with reclaimed wastewater. *Environmental Pollution*, 235, 312-321. doi:10.1016/j.envpol.2017.12.085.
- Boguniewicz M., Fonacier L. Leung D. Y.M. (2019). 44 - Atopic and Contact Dermatitis. In Editor(s): Robert R. Rich, Thomas A. Fleisher, William T. Shearer, Harry W. Schroeder, Anthony J. Frew, Cornelia M. Weyand, *Clinical Immunology (Fifth Edition)*, pp 611-624.e1. DOI: 10.1016/B978-0-7020-6896-6.00044-2.
- Chisvert, A., López-Nogueroles, M., Miralles, P., & Salvador, A. (2017). *Perfumes in Cosmetics: Regulatory Aspects and Analytical Methods. Analysis of Cosmetic Products*, 225.
- Dordio, A.V., Carvalho, A.J., 2013. Organic xenobiotics removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of the support matrix. *J. Hazard. Mater.* 252-253, 272-292.

- García-Rodríguez, A., Matamoros, V., Fontas, C., Salvado, V., 2014. The ability of biologically based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants—a review. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21, 11708–11728.
- Gruchlik, Y., Linge, K., & Joll, C. (2018). Removal of organic micropollutants in waste stabilisation ponds: A review. *Journal of Environmental Management*, 206, 202–214. doi:10.1016/j.jenvman.2017.10.020.
- Godayol, A., Besalú, E., Antico, E., Sanchez, J.M., 2015. Monitoring of sixteen fragrance allergens and two polycyclic musks in wastewater treatment plants by solid phase microextraction coupled to gas chromatography. *Chemosphere* 119, 363e370.
- Gorito, A. M., Ribeiro, A. R., Gomes, C. R., Almeida, C. M. R., & Silva, A. M. T. (2018). Constructed wetland microcosms for the removal of organic micropollutants from freshwater aquaculture effluents. *Science of The Total Environment*, 644, 1171–1180. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.06.371.
- Hena, S., & Znad, H. (2018). Membrane Bioreactor for Pharmaceuticals and Personal Care Products Removal From Wastewater. In *Comprehensive Analytical Chemistry (Vol. 81, pp. 201-256)*. Elsevier.
- Hijosa-Valsero, M., Reyes-Contreras, C., Domínguez, C., Bécáres, E., & Bayona, J. M. (2016). Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in constructed wetland compartments: influent, effluent, pore water, substrate and plant roots. *Chemosphere*, 145, 508–517.
- Homem, V., Silva, J. A., Ratola, N., Santos, L., & Alves, A. (2015). Long lasting perfume – A review of synthetic musks in WWTPs. *Journal of Environmental Management*, 149, 168–192. doi:10.1016/j.jenvman.2014.10.008.
- Jiménez, I., Zafra, A., Ballesteros, O., Navalón, A. (2014): Analytical methods for the determination of personal care products in human samples: An overview. *Talanta*, 129: 448–458.
- Kiesling, R. L., Elliott, S. M., Kammel, L. E., Choy, S. J., & Hummel, S. L. (2018). Predicting the occurrence of chemicals of emerging concern in surface water and sediment across the U.S. portion of the Great Lakes Basin. *Science of The Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.201.
- Krzeminski, P., Schwermer, C., Wennberg, A., Langford, K., & Vogelsang, C. (2017). Occurrence of UV filters, fragrances and organophosphate flame retardants in municipal WWTP effluents and their removal during membrane post-treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 166–176. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.08.001.
- Lange, C., Kuch, B., Metzger, J.W. (2014): Occurrence and fate of synthetic musk fragrances in a small German river. *J Hazard Mater*, 282: 34–40. <http://worldwidescience.org/topicpages/s/synthetic+musk+fragrances.html>

- Li, Y., Zhu, G., Ng, W. J., & Tan, S. K. (2014). A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.018>
- Matamoros, V., Calderon, D., Dominguez, C., Bayona, J.M. (2012): Analytical procedures for the determination of emerging organic contaminants in plant material: A review. *Analytica Chimica Acta*, 722: 8– 20.
- Navarro A., Herrera J., Caso L., Marrugo J. (2013). Calidad del agua del río Ne-xapa: Tendencias espacio-temporales y sus implicaciones. En M. Ramos., V. Aguilera., (eds.) .*Ciencias Naturales y Exactas, Handbook T-I. -©ECOR-FAN- Valle de Santiago, Guanajuato*, pp. 83-97.
- Pinkas, A., Gonçalves, C. L., & Aschner, M. (2017). Neurotoxicity of fragrance compounds: A review. *Environmental Research*, 158, 342–349. doi:10.1016/j.envres.2017.06.035.
- Pullagurala, V. L. R., Rawat, S., Adisa, I. O., Hernandez-Viezcas, J. A., Peralta-Videa, J. R., & Gardea-Torresdey, J. L. (2018). Plant uptake and translocation of contaminants of emerging concern in soil. *Science of The Total Environment*, 636, 1585–1596. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.04.375
- Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS). Public Consultation on fragrance allergens in cosmetic products. Available at: http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consultations/public_consultations/sccs_consultation_04_en.htm (Accessed March 2015).
- Seijo Delgado, I. (2016). Análisis de fragancias en aguas mediante técnicas avanzadas de cromatografía. (Tesis doctoral inédita). Universidad de Sevilla, Sevilla.
- Smarr, M.M., Sundaram, R., Honda, M., Kannan, K., Louis, G.M.B., 2017. Urinary concentrations of parabens and other antimicrobial chemicals and their association with couples' fecundity. *Environ. Health Perspect.* 125, 730–736.
- Taylor, K. M., Weisskopf, M., & Shine, J. (2014). Human exposure to nitro musks and the evaluation of their potential toxicity: an overview. *Environmental Health*, 13(1), 14.
- Trabalón, L., Cano-Sancho, G., Pocurull, E., Nadal, M., Domingo, J.L., Borrull, F. (2015): Exposure of the population of Catalonia (Spain) to musk fragrances through seafood consumption: Risk assessment. *Environ Res.* (Página web 26/02/2016). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935115001243>
- Vallecillos, L., Sadef, Y., Borrull, F., Pocurull, E., & Bester, K. (2017). Degradation of synthetic fragrances by laccase-mediated system. *Journal of Hazardous Materials*, 334, 233–243. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.04.003.

- Vymazal, J., Březinová, T. D., Koželuh, M., & Kule, L. (2017). Occurrence and removal of pharmaceuticals in four full-scale constructed wetlands in the Czech Republic—the first year of monitoring. *Ecological Engineering*, 98, 354–364.
- Wang, X., Liu, Z., Wang, W., Zhang, C., Chen, L. (2015). Derivation of predicted no effect concentration (PNEC) for HHCB to terrestrial species (plants and invertebrates). *Science of the Total Environment*, 508: 122–127.
- Williams, M., Kookana, R. S., Mehta, A., Yadav, S. K., Tailor, B. L., & Maheshwari, B. (2019). Emerging contaminants in a river receiving untreated wastewater from an Indian urban centre. *Science of The Total Environment*, 647, 1256–1265. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.084.
- Wu, H., Zhang, J., Ngo, H. H., Guo, W., Hu, Z., Liang, S., ... & Liu, H. (2015). A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: design and operation. *Bioresource technology*, 175, 594–601.
- Zhang, X., Jing, Y., Ma, L., Zhou, J., Fang, X., Zhang, X., & Yu, Y. (2015). Occurrence and transport of synthetic musks in paired maternal blood, umbilical cord blood, and breast milk. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 218(1), 99–106. doi:10.1016/j.ijheh.2014.08.005
- Zeng, X., Hu, Q., He, L., Liu, Z., Gao, S., & Yu, Z. (2018). Occurrence, distribution and ecological risks of organophosphate esters and synthetic musks in sediments from the Hun River. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 160, 178–183. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.05.034.

Capítulo 2.3

Nanotecnologías aplicadas al tratamiento y remediación de agua con alta carga de materia orgánica

Edgar Vázquez Núñez¹
Nayeli Fabiola Ibarra Cervantes¹
Sonia Hernández González²
María Fernanda de Alba Muñoz¹
María de los Ángeles Mendoza¹

¹Departamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica, División de Ciencias e Ingenierías, Universidad de Guanajuato, Loma del Bosque 103, C.P. 37105, León, Guanajuato, México. Tel.: 01 477 773 8357 ext. 8466; edgar.vazquez@ugto.mx; nayeli.ibarra@live.com.mx; dealbamm2014@licifug.ugto.mx; angeles.mendoza@ugto.mx

²Programa Educativo de Ingeniería Ambiental, Universidad Tecnológica de Tula-Tepeji, Avenida Universidad Tecnológica No. 1000, El Carmen, 42830 Tula de Allende, Hidalgo, México. Tel.: 01 773 732 9100 ext. 370; sonia.hernandez@uttt.edu.mx

Introducción

El agua es un recurso esencial para la vida humana, es limitado y fundamental para el desarrollo económico de los países. El agua, además, al ser un disolvente, facilita la incorporación de diferentes compuestos a la fase acuosa presente en el planeta. El agua de lluvia, agua superficial y otras fuentes del líquido disuelven gases, arrastran microorganismos y reciben compuestos tóxicos generados por actividades humanas y, puestos accidental o deliberadamente en los cuerpos receptores (Northey y col., 2017). En pleno siglo XXI, la población mundial enfrenta un problema serio debido al aumento en los niveles de contaminación del agua; el agua contaminada no es útil para satisfacer necesidades humanas fundamentales; por ejemplo, consumo, aseo y limpieza, pero tampoco para su empleo en actividades agrícolas o industriales, comercio, entre otros. (Haddeland y col., 2014).

Los parámetros del agua contaminada pueden variar ampliamente, dependiendo de la fuente de proveniencia y estacionalidad, aunque comúnmente los contaminantes presentes son orgánicos, inorgánicos y patogénicos (Gil y col., 2003).

Aunado a esto, con el desarrollo de nuevos procesos, el surgimiento de nuevos contaminantes ha tomado relevancia, los llamados microcontaminantes o contaminantes emergentes, representan un reto en términos de la identificación, cuantificación, monitoreo y tratamiento, debido a las bajas concentraciones en las que se encuentran presentes en los influentes, el grado de recalcitrancia y la permanencia en el agua, además de la poca disponibilidad de tratamientos tecnológicos para su eliminación (Sgroi y col., 2017).

Además de los tratamientos convencionales (físicos, químicos o biológicos), se han desarrollado nuevos métodos que emplean la nanotecnología para aumentar las eficiencias de remoción de contaminantes con características particulares.

Las nanopartículas (NPs) y nanomateriales (NMs) se acotan por ser estructuras menores a 100 nm en al menos una dimensión (Lu y col., 2007). En esta escala, las propiedades de la materia se modifican con respecto las observadas a niveles macro y microla materia ve modificadas algunas propiedades dependientes del tamaño, muchas de estas nuevas propiedades han sido aprovechadas en diversos sectores, por ejemplo, farmacéutico, cosmético, alimentario, textil, pinturas, recubrimientos, y en la industria del tratamiento de contaminantes en suelo, aire y agua (Rajput y col., 2016; Olivera y col., 2016; Sadegh y col., 2017; Simonsen y col., 2018). En este último rubro, debido a la necesidad del cumplimiento de la normatividad aplicable, se ha puesto especial énfasis en los procesos de detección de contaminantes, reducción de la generación de compuestos tóxicos y en el tratamiento para la remoción de éstos (Dasgupta y col., 2017; Cerro-López y col., 2017).

Entre los principales parámetros de las nanopartículas están la forma, tamaño y la subestructura morfológica; así mismo, las propiedades que presentan mayor relevancia por parte de los nanomateriales y nanopartículas se encuentran el super paramagnetismo, empleado en tratamientos médicos, por ejemplo, quimioterapia o liberación de fármacos (Neuberger y col., 2005; Mahmoudi y col., 2011) la resonancia de plasmón de superficie localizada, muy valorada en aplicaciones en ciencias ópticas y biomédicas (Tian y col., 2005; Jain y col., 2007) y el efecto de confinamiento cuántico (Gharibshahian y col., 2017; Jariwala y col., 2018).

Las operaciones en las que se aplica de la nanotecnología en el tratamiento de agua contaminada se mencionan a continuación:

1. Adsorción y paso a través de membranas.
2. Desinfección y control microbiano.
3. Nanocatálisis.
4. Detección de contaminantes y monitoreo de procesos para detectar compuestos tóxicos en efluentes.

En este capítulo se definen los conceptos fundamentales implicados en procesos de tratamiento de agua empleando nanomateriales y nanopartículas destacando con

brevedad algunos casos teóricos y prácticos donde las nanotecnologías han sido empleadas con éxito.

Nanomateriales y nanopartículas empleadas para la remediación de agua contaminada

Nanoadsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas

La adsorción es una de las prácticas más comunes para el tratamiento de agua. Los nanomateriales son buenos adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas, además, éstos se han empleado en procesos catalíticos, como componentes de membranas catalíticas, entre otros aspectos. (Adeli y col., 2017; Bueno y col., 2017). Los nanotubos de carbono (NTC) son buenos adsorbentes de diversos compuestos químicos. Los compuestos químicos que tienen grupos funcionales como carboxílicos, hidroxilo y amidas pueden formar puentes de hidrógeno con la superficie de los NTC, los cuales, a su vez, donan electrones. Varios óxidos metálicos de Fe, Ti, y aluminio han resultado adecuados para efectos de remoción de contaminantes como metales pesados y radionúclidos, además de ser de bajo costo (Alimohammadi y col., 2017), en las figuras 1 y 2, se esquematizan los procesos presentes en sistemas de tratamiento de agua, enfatizando la adsorción y oxidoreducción de contaminantes mediadas por nanopartículas y nanomateriales.

Las nanomembranas están hechas de nanofibras las cuales remueven muy efectivamente partículas nanométricas presentes en la fase acuosa. Estas membranas se emplean como tratamiento inicial y previo a tratamientos de ultrafiltración y ósmosis inversa. Diversos trabajos de investigación han demostrado que la adición de nanopartículas metálicas a matrices poliméricas genera un efecto magnificador de la superficie hidrofóbica de la membrana o matriz (Zhao y col., 2017; Mahmoodi y col., 2017). Entre diversas pruebas de laboratorio, se ha conseguido con éxito la remoción de compuestos clorados empleando nanopartículas de dióxido de titanio inmovilizado sobre soportes de polietileno y en condiciones aerobias de reactor de lecho fluidizado (Hosseini y col., 2017; Abou-Zeid y col., 2018). Otras membranas que han favorecido la degradación de materia orgánica son aquellas de estructura cerámica de alúmina-zirconia-titanio recubiertas con nanopartículas de Fe_2O_3 (Nalbandian y col., 2017).

Figura 1. Interacciones entre la materia orgánica presente en sistemas de tratamiento de aguas residuales y las nanopartículas y nanomateriales empleados en el sistema

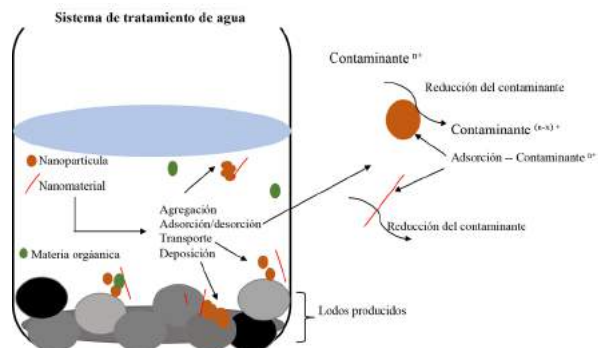
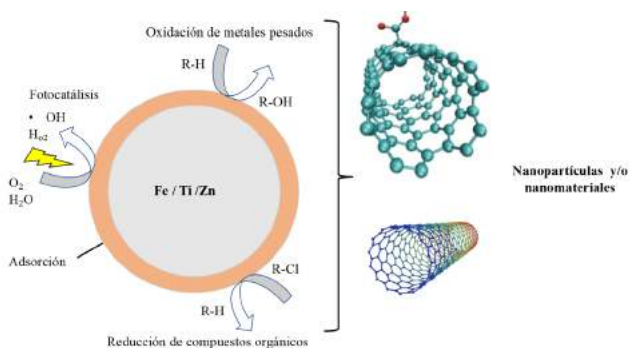


Figura 2. Esquema de las reacciones de adsorción, oxidación, reducción y fotocatalisis involucradas en procesos de remoción de contaminantes tratados con nanopartículas metálicas (Fe, Ti y Zn) y nanomateriales



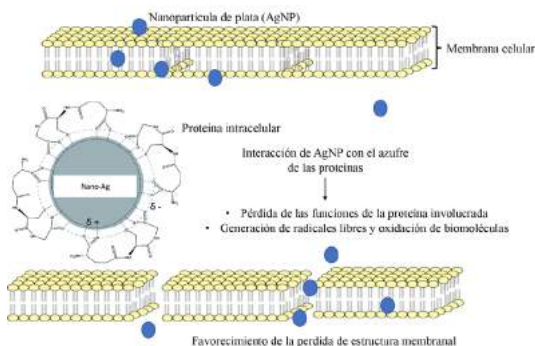
Nanomateriales con actividad antimicrobiana

Estos materiales sirven como agentes coadyuvantes y son empleados para inactivar virus y para detener o eliminar microorganismos presentes en los efluentes (Zheng y col., 2018). Las nanopartículas de plata se emplean para inhibir la formación de biopelículas sobre superficie de membranas. Se integran como delgadas películas vía doping, casting o por modificación de superficie. La adición de estos agentes afecta la permeabilidad de la membrana; sin embargo, esto puede solucionarse controlando variables de los procesos de adición, por ejemplo, variando la concentración de nanopartículas (Morsi y col., 2017; Ali y col., 2017).

Las nanopartículas de plata (AgNP) son, actualmente, las más empleadas para efectos antimicrobianos. Su actividad antimicrobiana, amplio espectro microbi-

cida, baja toxicidad a humanos y fáciles procedimientos de uso, la han convertido como mejor opción para desinfección de agua. El mecanismo de acción radica en la unión de los iones de plata con los grupos tiol de las proteínas, dañando estructuralmente a las enzimas con funciones biológicas vitales afectando su actividad y, por lo tanto, la pérdida de las funciones en el microorganismo, en la figura 3 se esquematiza la interacción entre AgNP con residuos de azufre de las proteínas. Feng y col., (2000), reportaron que las nanopartículas de plata eliminan la replicación de DNA bacteriano, además de inducir cambios estructurales en la envoltura celular.

Figura 3. Acceso de las nanopartículas de plata a través de la membrana, interacción con estructuras proteicas y liberación de estas; efecto sobre funciones proteicas.



Los nanotubos de carbono causan perturbaciones físicas de la membrana celular, estrés oxidativo o disrupción de procesos microbianos, vía oxidación de estructuras o componentes celulares vitales, por lo que se usan como auxiliares en la eliminación de bacterias (Vecitis y col., 2010)

Nanocatálisis

La nanocatálisis se emplea para remover contaminantes en el agua debido a las propiedades físicas y químicas únicas de las nanopartículas; por ejemplo, disposición de sitios activos, gran área superficial, alta capacidad para la funcionalización de la superficie, fácil recuperación de los nanocatalizadores posterior a su uso, alta tasa de regeneración de la actividad catalítica, entre otros aspectos. Los metales con valencia cero, son materiales semiconductores y, además, son ampliamente utilizados en el tratamiento de agua dado que favorecen el incremento de la actividad catalítica de las superficies de los catalizadores, incrementando a su vez la reactividad y la degradación de contaminantes ambientales tales como organoclorados, halogenados, colorantes, bifenilos policlorados y compuestos nitroaro-

máticos (Bavasso y col., 2016; Kathaee y col., 2011), entre otros. Una ventaja de estos compuestos es que son reutilizables una vez que son regenerados. Respecto al empleo de nanocatalizadores en operaciones de remoción de contaminantes en efluentes, basados en procesos de oxidación, se han encontrado diversos resultados experimentales bajo condiciones de laboratorio que han mostrado alta eficiencia de remoción de contaminantes, empleando, por ejemplo, nanocatalizadores de plata, TiO_2 y ZrO_2 (Gamage y Zhang, 2010).

Detección y monitoreo

En el campo del monitoreo ambiental, los sensores que emplean nanomateriales presentan un gran potencial para la detección de elementos traza, debido a que estas nanoestructuras poseen gran superficie de reactividad, gran capacidad absorbente y, particularmente, alta especificidad a contaminantes (Kiser y col., 2009; Su y col., 2012). Los nanomateriales desempeñan diferentes roles en el diseño de sensores, por ejemplo, los sensores colorimétricos utilizan el cambio en la coloración de nanomateriales para el monitoreo en condiciones ambientales normales, tal es el caso de las nanopartículas de oro (AuNPs) y nanopartículas de plata (Ag-NPs) (Mohanpuria y col., 2008; Yin y col., 2012).

Los nanomateriales con área superficial grande y capacidad adsorbente, por ejemplo, nanotubos de carbono (NTCs), y el grafeno, pueden ser usados tanto para capturar eficientemente los analitos de interés y amplificar la señal asociada a su detección. Algunos otros materiales pueden ser funcionalizados y obtener nanosensores o nanodispositivos para detección ultrafina de contaminantes, tal es el caso de NTC con nanotubos de sílice.

Estos nanodispositivos de detección, presentan ventajas significativas sobre los dispositivos convencionales, básicamente debido al tamaño, tiempo de respuesta y alta selectividad y sensibilidad (Dong y Wejinya, 2009; Wei y col., 2015).

Nanotecnologías para la prevención de contaminación de efluentes en procesos industriales

Los problemas de contaminación ambiental en el mundo requieren innovación en tecnología para la prevención, remediación y tratamiento de nuestros recursos naturales, especialmente los recursos hídricos, debido a que permiten el funcionamiento de sistemas biológicos e importancia económica para actividades industriales.

El impacto de la nanotecnología a nivel industrial emerge como una interesante y atractiva alternativa para el diseño y desarrollo de nuevos sistemas para el tratamiento de aguas residuales. En la actualidad hay un amplio conocimiento

en el uso y aplicación de la nanotecnología en estos tratamientos a nivel mundial y se analizan las ventajas y desventajas de las nanopartículas y nanomateriales en ecosistemas acuáticos.

En la actualidad se conocen los nanomateriales con aplicación en desinfección de aguas, en el desarrollo de sistemas de filtración por membrana, en sistemas de catálisis, nanocatálisis, y en procesos oxidativos (Chávez-Lizárraga, 2018). El uso de la nanotecnología en el pasado fue de gran importancia para la remediación de aguas subterráneas, en biorremediación, remoción de compuestos orgánicos como tintas y en procesos de filtración (Tyagi y col., 2018).

La aplicación de procesos fotocatalíticos empleando nanomateriales han abierto oportunidades en el desarrollo de procesos integrales, de bajo costo y que además, han mostrado altas tasas de remoción de contaminantes en agua de desecho. (Chávez-Lizárraga, 2018). Entre los catalizadores semiconductores, el dióxido de titanio (TiO_2) ha recibido el mayor interés en Investigación y Desarrollo de tecnología de fotocatalisis (Chong y col., 2010). Otros fotocatalizadores en nanoescala son los basados en óxido de zinc, ya que este material es barato y el catalizador activo puede ser fácilmente preparado en condiciones moderadas formando nanofibras y nanobarras (Chiu y col., 2010). Varios nanomateriales (naturales y sintéticos) han mostrado tener fuertes propiedades antimicrobianas incluyendo: quitosano, nanopartículas de plata ($n\text{Ag}$), TiO_2 fotocatalítico, fullerol, nanopartículas de fullerenos acuosos ($n\text{C60}$), nanotubos de carbono (CNT). Estos nanomateriales antimicrobianos no son fuertes oxidantes y son relativamente inertes en agua, no se espera que produzcan una desinfección dañina por sus co-productos (Li y col., 2008).

Las membranas de nanofiltración son utilizadas para la eliminación de dureza y de impurezas orgánicas de aguas de una industria textil. Con el uso de esta nanotecnología se reporta una disminución de 29% de conductividad, 33% de Na^+ , 48% de Ca^{2+} , 67% de Mg^{2+} y 47% de carbono orgánico soluble (Simpson y col., 1987). Estas membranas de nanofiltración también se utilizan para eliminar compuestos que originan color en efluentes de la etapa de extracción alcalina de las industrias de pasta de celulosa. Los efluentes contienen lignina y derivados clorados de la lignina (Bindoff y col., 1987). Esta aplicación es sustancial para la depuración de aguas contaminadas por pesticidas, herbicidas, fungicidas, fertilizantes, etc.

Las técnicas con membranas pueden tener ventajas sobre otros tratamientos y la nanofiltración reduce la dureza y muchos compuestos orgánicos de elevada masa molar. Por ello hay muchas referencias en aplicaciones para obtener agua potable a partir de aguas superficiales o subterráneas.

Otras aplicaciones de la nanofiltración son: la eliminación de metales pesados de las aguas residuales, reciclaje de aguas residuales en lavanderías, ablandamiento del agua y eliminación de nitratos (Alameda Maestro y col., proyecto NANO-SME).

Nanotecnologías empleadas en la detección de contaminantes en efluentes contaminados

El impacto actual de la nanotecnología en temas de detección y monitoreo de contaminantes se ha fundamentado en el desarrollo de sensores que muestren una mejora en la selectividad y sensibilidad para diversos tipos de contaminantes, particularmente cuando éstos se encuentran a muy bajas concentraciones. El recubrimiento de nanopartículas por un amplio rango de moléculas químicas o ligandos biológicos (DNA, proteínas, enzimas, entre otros) agregan especificidad a cualquier sensor. La interacción entre estos ligandos y el analito es altamente específica. Por otra parte, la relación volumen-superficie en una nanopartícula puede ser fácilmente controlado con su tamaño y forma, dando cierto control sobre las interacciones sensor-analito (Mehndiratta y col., 2013). Las capacidades sensoriales de las nanopartículas se basan principalmente en cambios detectables en algunas de sus propiedades, como la conductividad eléctrica, fotoluminiscencia, fluorescencia, cambios de color, entre otros. A continuación, se muestran algunas de las aplicaciones más destacadas en contaminantes para cuerpos de agua.

Kong y col., (2000) demostraron que los nanotubos de carbono de pared simple exhiben un cambio drástico en su resistencia eléctrica al ser expuestos a gases como dióxido de nitrógeno o amoníaco. Cui y col., (2001) presentaron la capacidad de los nanocables de silicio dopados con boro para la detección en tiempo real para contaminantes químicos y biológicos; al funcionalizar los nanocables con aminas y óxidos adquieren sensibilidad a cambios en el pH. Los poros de silicio inhiben su fenómeno de fotoluminiscencia en la presencia de moléculas orgánicas e inorgánicas, con esto es posible detectar pesticidas a concentraciones menores a 1 ppm. (Stefano y col., 2005).

Para la detección de metales pesados tales como plomo (Pb), mercurio (Hg) o cadmio (Cd) se usan propiedades tanto fluorescentes como calorimétricas de nanopartículas. Nanopartículas de oro funcionalizadas con ácido 11-mercaptoundecanoico y quitosano al entrar en contacto con metales pesados (Pb, Hg, Cd) provocan una aglomeración de nanopartículas que resulta en un cambio en la longitud de onda de adsorción que se traduce en cambio de color de rojo a azul (Kim y col., 2001; Sugunan y col., 2005).

En el tema de contaminantes biológicos se encuentran importantes aportaciones, Lin y col., (2002) encontraron que la manosa encapsulada en nanopartículas tenía mayor afinidad al tipo 1 pili de *E. coli* que la manosa libre. Ho y col., (2004) realizaron el recubrimiento de nanopartículas de oro con inmunoglobulina G probando un desempeño favorable en la detección de *S. aureus* y *S. saprophyticus*. Para la detección de microorganismos, Zhu y col., (2004) reportaron que la interacción entre anticuerpos y puntos cuánticos puede ser usada para la detección de microorganismos patógenos en agua, tales como *Cryptosporidium* y *Giardia*; resultados similares se han obtenido en pruebas para *Salmonella typhimurium* y cepas mutantes de *E.coli*.

Nanomateriales empleados para el tratamiento de agua

La desinfección es un proceso crucial para el tratamiento de agua potable debido a que está relacionado con la reducción de enfermedades transmitidas por el agua causadas por microorganismos patógenos. La técnica más utilizada para este paso es la cloración; sin embargo, tiene diversas desventajas, como la creación de subproductos por la reacción de cloro y la materia orgánica natural en el agua; estos subproductos pueden contener carcinógenos (como trihalometanos) (Han y col., 2016). A diferencia de este desinfectante, las nanopartículas no generan subproductos, ya que no son fuertes oxidantes, y son relativamente inertes.

Nanopartículas de titanio

El dióxido de titanio, TiO_2 , es el compuesto más utilizado dentro de la nanotecnología para la inactivación de patógenos en agua bajo UV/Vis, ya que forma especies reactivas oxidantes como el radical hidroxilo ($-OH$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que generalmente destruyen la membrana celular, dañando la proteína y ácido desoxirribonucleico (ADN) de la bacteria y dificultando su proceso de transporte electrónico.

Nanopartículas de plata

La plata es conocido históricamente como un fuerte antibiótico y tiene una amplia gama de aplicaciones en la medicina. En diversos estudios se ha analizado el papel de las nanopartículas de plata en la actividad de bacterias como *E. coli*, *S. aureus* y *B. subtilis*, encontrando que actúan como inhibidoras del crecimiento en medios acuosos.

Nanopartículas de zinc

El óxido de zinc, ZnO, ha probado ser un elemento fuertemente antimicrobiano en el rango de pH 7.0- 8.0, lo cual resulta favorable para el tratamiento de agua potable. En este caso, se ha mostrado que a altas concentraciones y con un tamaño de partícula más pequeño, las nanopartículas de ZnO pueden penetrar en la membrana celular, incrementar la acumulación e interrumpir la función celular fácilmente si la penetración directa se lleva a cabo por un proceso de inactivación. Sin embargo, una mayor concentración de partículas puede obstaculizar el proceso de iluminación efectiva en el proceso de inactivación fotocatalítica (Hossain y col., 2014).

Interacciones entre nanopartículas y nanomateriales con matrices ambientales

Como se ha mencionado anteriormente, las nanopartículas y nanomateriales están cada vez más presentes en productos de uso cotidiano, por ejemplo, medicamentos, recubrimientos, textiles, inclusive en alimentos, por lo que son propensas a descargarse en suelo, agua y, mínimamente, al aire.

Cuando hablamos de la descarga intencional o accidental de nanopartículas y nanomateriales en matrices ambientales, debemos considerar que estos materiales, debido a características intrínsecas como tamaño, propiedades magnéticas y carga superficial, entre otras, tienden a interactuar fuertemente con los componentes orgánicos e inorgánicos de estas matrices (Read y col., 2016; Wu y col., 2017).

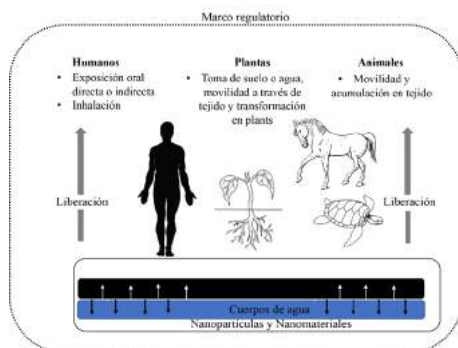
Los riesgos que estos materiales representan para los ecosistemas y sus componentes, se relacionan con su disponibilidad y toxicidad; el primer término se refiere a qué tan rápido se movilizan estos materiales en la matriz receptora y cuánto tiempo quedan expuestas para ser tomadas por los organismos vivos y, el segundo término se refiere al grado en el que se daña al organismo receptor de estos materiales, afectando funciones vitales e impidiendo que participe en el ecosistema de manera adecuada (Lead y col., 2018).

Keller y col. (2013) reportaron que los reservorios donde mayoritariamente se encuentran los nanomateriales, dada una descarga intencional son: rellenos sanitarios controlados (60%), suelo (20%), agua (15%) y aire (5%). Vázquez Núñez y de la Rosa (2018) reportaron que existe gran intercambio entre las matrices de suelo y agua, y que una vez que las nanopartículas o nanomateriales se descargan en agua, éstas son depositadas en sedimentos y finalmente pueden alcanzar suelo y cuerpos subsuperficiales de agua, representando un alto riesgo potencial a los organismos vivos, tanto acuáticos como terrestres.

La tasa de movilidad de nanomateriales en suelos, está controlada por las características físicas y químicas de éste, por ejemplo: contenido de materia orgánica (MO), textura, pH, contenido de agua retenida (CRA), entre otros aspectos. (Read y col., 2016) por lo que es difícil predecir este parámetro en campo, aunado a esto, es importante recordar que las nanopartículas y nanomateriales se comportan diferencialmente dependiendo del tipo y origen.

Está reportado y comprobado que las nanopartículas y nanomateriales emitidos al aire son retornados al suelo o agua por el fenómeno de deposición seca o húmeda, pudiendo impactar en suelo o agua y posterior a esto, seguir las rutas de movilidad en estas matrices, las rutas de acceso y de nanopartículas y nanomateriales en el ambiente se esquematizan en la figura 4.

Figura 4. Efectos y rutas de movilidad de nanopartículas y nanomateriales liberados en sistemas ambientales



Vázquez Núñez y de la Rosa (2018) describen las implicaciones que tiene la descargas de nanomateriales en sistemas vivos, las pruebas efectuadas a la fecha y los requerimientos necesarios para evitar daños a los ecosistemas.

Marco legal internacional y nacional para la implementación de nanotecnologías para el tratamiento de aguas

A pesar de los avances de la nanotecnología y sus aplicaciones, existen varias limitaciones respecto a su uso, ya que no se tienen los estudios suficientes para determinar los efectos sobre el medio ambiente y la salud. Además, los nanomateriales se consideran como sustancias químicas peligrosas en la mayor parte del mundo y no se tienen bien definidos los procesos de disposición o límites de exposición.

Aunque existen países productores y/o usuarios de nanomateriales, aun no se han desarrollado lineamientos regulatorios específicos para el uso de estos mate-

riales. Los nanomateriales están reglamentados en Estados Unidos de América como sustancias químicas peligrosas, de acuerdo con la Ley de Control de Sustancias Tóxicas de la Agencia de Protección Ambiental; en caso de utilizarse como aditivos en alimentos, medicamentos o cosméticos, se regulan por la Ley Federal de Alimentos, Fármacos y Cosméticos. En la Unión Europea se consideran dentro del Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Químicos (REACH, por sus siglas en inglés) y por las regulaciones en Clasificación, Etiquetado y Empaquetado cuando son consideradas por la Comisión Europea como sustancias peligrosas (Vance y col., 2015).

En México se tienen las normas NMX-R-80004-5-SCFI-2015 y NMX-R-12901-1-SCFI-2015 en materia de nanotecnología, enfocadas principalmente a su uso en biotecnología y las medidas de seguridad y protección personal, respectivamente. En materia de calidad del agua se tiene la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, donde se establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas, mas no profundiza en el proceso o método utilizado para su tratamiento (Saldivar y Walsh, 2015).

Casos de aplicación de nanotecnologías para el tratamiento de agua contaminada

Como se ha mencionado anteriormente, nuevos procesos han aumentado la generación de nuevos compuestos contaminantes, cuya recalcitrancia representa un reto en términos de la aplicación de tecnologías y procedimientos convencionales para su remoción en los efluentes. En los últimos años, un gran número de estudios se han desarrollado con el objetivo de remover compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales (Zhou y col., 2017; Álvarez y col., 2018; Sudhanya y Chinnamma, 2018).

La oxidación electroquímica ha resultado ser una tecnología promisoría para el tratamiento de efluentes, debido a los bajos requerimientos técnicos y elevada capacidad oxidativa. Tan y col., (2011) determinaron experimentalmente el efecto de la aplicación de oxidación electroquímica empleando ánodos de con óxidos de plomo y titanio (PbO_2 y TiO_2) a niveles nanométricos. En este estudio se concluyó que la microestructura de los materiales representó un impacto importante sobre los procesos de oxidación; así mismo, la tasa de remoción de los compuestos orgánicos respondió a los tiempos de exposición y condiciones electroquímicas.

Respecto a la aplicación de membranas, Cohen-Tanugi y Grossman (2014) reportaron efectos positivos en proceso de remoción empleando superficies membranosas a escala nanométrica. El uso de carbón nano estructurado tiene un gran potencial en procesos de adsorción para la filtración de agua (tratamientos de pulimiento de agua) dado que naturalmente muestran características de “tamices

moleculares”. Srivastava y col., (2004) demostraron que fue posible remover microorganismos patógenos (*Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*) además de virus empleando nanofiltración.

Comercialmente existen membranas fabricadas a partir de nanomateriales, tal es el caso de “NanoCeram” que está estructurado con nanofibras de 2 nm de diámetro y ha demostrado remover hasta el 99.9999% de quistes de protozoarios y virus (Upadhayayula y col., 2009).

La industria de cuero y curtido es de las empleadoras y contaminadoras de agua, Xu y col., (2006) probaron la degradación catalítica en aguas residuales derivadas de procesos de curtido en que se empleó una mezcla de nano-TiO₂ con Fe³⁺ y Zn²⁺. El experimento resultó de gran interés dado que empleó a la luz solar como fuente de energía y cuarzo como acarreador. En este experimento se evaluó la demanda química de oxígeno y remoción de cromo como variables de respuesta, obteniendo valores de alrededor del 60%.

Conclusiones

A cambio, el desarrollo y aplicación de nanotecnologías para tratar agua ha permitido mejorar sustancialmente las condiciones de disponibilidad del recurso hídrico; sin embargo, aun es necesario desarrollar estrategias que permitan el aumento en la implementación de estas tecnologías, dentro de las limitaciones que se tienen para alcanzar este fin, tenemos: heterogeneidad en la composición y flujos (máxicos o volumétricos) de las descargas de agua y alta variabilidad en la composición de las descargas dependiendo de la hora de la descarga y de la estación en el año; por lo anterior, ha sido complicado definir los materiales adecuados requeridos para un buen desempeño del sistema de tratamiento, así como el establecimiento de las condiciones de operación del tratamiento. Aunado a lo anterior, debe considerarse que las nanopartículas o nanomateriales no son completamente recuperables, por lo que algunos de estos materiales podrían descargarse junto con el agua tratada o depositarse en los lodos generados.

Por lo anterior, es necesario desarrollar estudios ecotoxicológicos a corto y largo plazo para evaluar efectos nocivos de los nanomateriales descargados en efluentes tratados o dispuestos en lodos de tratamiento de agua, sobre humanos, plantas, microorganismos y organismos superiores, y con base en esto, proponer lineamientos para normar y regular el uso de estas tecnologías. Finalmente, los nanomateriales y nanopartículas representan una alternativa técnicamente factible para sanear aguas residuales debido a las diversas propiedades que éstos presentan, por ejemplo, áreas superficiales, forma y dimensiones.

La modificación de superficie de materiales como TiO_2 por acoplamiento con otros metales con actividad catalítica, permiten incrementar la eficiencia de remoción debido al incremento de la selectividad con compuestos refractarios y de la tasa oxidativa.

El uso de nanofibras o compósitos para procesos de transferencia a través de membrana ha demostrado tener un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos en condiciones reales. En este sentido, es conveniente poner énfasis en la elucidación de las rutas por las cuales se llevan a cabo los procesos degradativos y de esta manera, incidir en la optimización para aumentar la eficacia de los tratamientos.

Finalmente, es fundamental mantener siempre la atención sobre el desarrollo de nuevos nanomateriales ambientalmente amigables, de manera que sigan ampliándose las posibilidades de aplicación sin comprometer las matrices destinatarias de estos materiales.

Agradecimientos

Los autores del capítulo agradecen a la Dra. Guadalupe de la Rosa-Álvarez por el tiempo dedicado a la revisión del documento, así como por las observaciones y sugerencias realizadas al manuscrito. E. Vázquez-Núñez agradece el apoyo recibido por parte del Departamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica de la División de Ciencias e Ingenierías - Universidad de Guanajuato.

Referencias

- Abou-Zeid, R. E.; Khiari, R.; El-Wakil, N.; Dufresne, A. (2018); *Current state and new trends in the use of cellulose nanomaterials for wastewater treatment*. Biomacromolecules.
- Adeli, M.; Yamini, Y.; Faraji, M. (2017); *Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples*. Arab. J. Chem. 10: S514-S521.
- Ali, Q.; Ahmed, W.; Lal, S., Sen, T. (2017); *Novel multifunctional carbon nanotube containing silver and iron oxide nanoparticles for antimicrobial applications in water treatment*. Mater. Today-Proc. 4(1): 57-64.
- Alimohammadi, V.; Sedighi, M.; Jabbari, E. (2017); *Experimental study on efficient removal of total iron from wastewater using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes*. Ecol. Eng. 102: 90-97.
- Álvarez, P. J.; Chan, C. K.; Elimelech, M.; Halas, N. J.; Villagrán, D. (2018); *Emerging opportunities for nanotechnology to enhance water security*. Nat Nanotechnol. 13(8): 634.

- Bavasso, I.; Vilardi, G.; Stoller, M.; Chianese, A.; Di Palma, L. (2016); *Perspectives in nanotechnology based innovative applications for the environment*. Chem. Eng. 47.
- Bindoff, A.; Davies, C.J.; Kerr, C.A.; Buckley, C.A. (1987); The nanofiltration and reuse of effluent from the caustic extraction stage of wood pulping. *Desalination*. 67: 455-465.
- Bueno, P. D. L. C.; Gillerman, L.; Gehr, R.; Oron, G. (2017); *Nanotechnology for sustainable wastewater treatment and use for agricultural production: A comparative long-term study*. *Water Res.* 110: 66-73.
- Chávez-Lizárraga, G.A. (2018); *Nanotecnología una alternativa para el tratamiento de aguas residuales: Avances, ventajas y desventajas*. *Journal of the Selva Andina Research Society*. 9(1): 52-61.
- Chiu, W. S.; Khiew, P. S.; Cloke, M.; Isa, D.; Tan, T.K.; Radiman, S.; Abd-Shukor, R.; Abd Hamid, A.; Huang, M.N.; Lim, H.N.; Chia, C.H. (2010); *Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue*. *Chem Eng J.* 158(2): 345-352.
- Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W.; Saint, C. (2010); *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review*. *Water Res.* 44(10): 2997-3027.
- Cohen-Tanugi, D.; Grossman, J. C. (2014); *Water permeability of nanoporous graphene at realistic pressures for reverse osmosis desalination*. *J. Chem. Phys.* 141(7): 074704.
- Cui, Y.; Wei, Q.; Park, H.; Lieber, C. M. (2001); *Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species*. *Science*. 293: 1289-1292.
- Dasgupta, N.; Ranjan, S.; Ramalingam, C. (2017); *Applications of nanotechnology in agriculture and water quality management*. *Environ. Chem. Lett.* 15(4): 591-605.
- Dong, Z., Wejinya, U. C. 2009. Design, fabrication and measurement of CNT based ISFET for NANO devices. En *Nanotechnology Materials and Devices Conference. NMDC'09. IEEE* Pp. 178-182. IEEE. Traverse City, MI, USA
- Feng, Q.L.; Wu, J.; Chen, G. Q.; Cui, F. Z.; Kim, T. N.; Kim, J. O. (2000); *A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus*. *J. Biomed. Mater. Res.* 52(4): 662-668.
- Gamage, J.; Zhang, Z. (2010); *Applications of photocatalytic disinfection*. *Int. J. Photoenergy*. 2010.
- Gharibshahian, M.; Mirzaee, O.; Nourbakhsh, M.S. (2017); *Evaluation of superparamagnetic and biocompatible properties of mesoporous silica coated cobalt ferrite nanoparticles synthesized via microwave modified Pechini method*. *J. Magn. Magn. Mater.* 425: 48-56.

- Gil, G. C.; Chang, I. S.; Kim, B. H.; Kim, M.; Jang, J. K.; Park, H. S.; Kim, H.J. (2003); *Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell*. Biosens. Bioelectron. 18(4): 327-334.
- Haddeland, I.; Heinke, J.; Biemans, H.; Eisner, S.; Flörke, M.; Hanasaki, N.; Konzmann, M.; Ludwig, F.; Masaki, Y.; Schewe, J.; Stacke, T.; Tessler, Z.D.; Wada, Y.; Wisser, D. (2014); *Global water resources affected by human interventions interventions and climate change*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 111(9): 3251-3256.
- Han, C.; Lalley, J.; Namboodiri, D.; Cromer, K.; Nadagouda, M. (2016); *Titanium dioxide-based antibacterial surfaces for water treatment*. Curr. Opin. Chem. Eng. 11: 46-51.
- Ho, K.; Tsai, P.; Lin, Y.; Chen, Y. (2004); *Using Biofunctionalized Nanoparticles To Probe Pathogenic Bacteria*. Anal. Chem. 76: 7162-7168.
- Hossain, F.; Perales-Perez, O.; Hwang, S.; Román, F. (2014); *Antimicrobial nanomaterials as water disinfectant: Applications, limitations and future perspectives*. Sci. Total. Environ. 466-467, 1047-1059.
- Hosseini, S. A.; Soltanieh, M.; Mousavi, S. M. (2017); *Investigating morphology and performance of cellulose acetate butyrate electrospun nanofiber membranes for tomato industry wastewater treatment*. Desalin. Water. Treat. 64.
- Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. (2007); *Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems*. Plasmonics. 2(3): 107-118.
- Jariwala, D. (2018); *Tunable confinement of charges and excitations*. Nat. Nanotechnol. 13(2): 99.
- Keller, A.A.; McFerran, S.; Lazareva, A.; Suh, S. (2013); *Global life cycle releases of engineered nanomaterials*. J Nanopart Res. 15(6): 1692.
- Khataee, A. R.; Kasiri, M. B.; Alidokht, L. (2011); *Application of response surface methodology in the optimization of photocatalytic removal of environmental pollutants using nanocatalysts*. Environ. Technol. 32(15): 1669-1684.
- Kim, Y.; Johnson, R.; Hupp, J. (2001); *Gold Nanoparticle-Based Sensing of "Spectroscopically Silent" Heavy Metal Ions*. Nano Letters ACS. 1(4): 165-167.
- Kiser, M. A.; Westerhoff, P.; Benn, T.; Wang, Y.; Perez-Rivera, J.; Hristovski, K. (2009); *Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants*. Environ. Sci. Technol. 43(17): 6757-6763.
- Kong, J.; Franklin, N.; Zhou, C.; Chapline, M.; Peng, S.; Cho K.; Dai, H. (2000); *Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors*. Science. 287: 622-625.
- Lead, J.R.; Batley, G.E.; Alvarez, P.J.; Croteau, M.N.; Handy, R.D.; McLaughlin, M.J.; Judy, J.D.; Schirmer, K. (2018); *Nanomaterials in the Environment: Behavior, Fate, Bioavailability, and Effects—An Updated Review*. Environmental toxicology and chemistry.

- Li, Q.; Mahendra, S.; Lyon, D.Y.; Brunet, L.; Liga, M.V.; Li, D.; Alvarez, P.J. (2008); *Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications*. Water Res. 42(18): 4591-4602.
- Lin, C.; Yeh, Y.; Yang, C.; Chen, C.; Chen, G.; Chen, C.; Wu, Y. (2002); *Selective Binding of Mannose-Encapsulated Gold Nanoparticles to Type 1 Pili in Escherichia coli*. J. Am. Chem. Soc. 124(14): 3508-3509.
- Mahmoudi, M.; Sant, S.; Wang, B.; Laurent, S.; Sen, T. (2011); *Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy*. Adv Drug Deliver Rev. 63(1-2): 24-46.
- Mahmoodi, N.; Mokhtari Shourijeh, Z.; Ghane Karade, A. (2017); *Dye removal from wastewater by the cross linked blend nanofiber and homogenous surface diffusion modeling*. Environ. Prog. Sustain. Energy. 36(6): 1634-1642.
- Mehndiratta, P.; Jain, A.; Srivastava, S.; Gupta N. (2013); *Environmental Pollution and Nanotechnology*. Canadian Center of Science and Education. 2(2): 49-58.
- Mohanpuria, P.; Rana, N.; Yadav, S. (2008); *Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications*. J. Nanoparticle Res. 10(3): 507-517.
- Morsi, R.; Alsabagh, A.; Nasr, S.; Zaki, M. (2017); *Multifunctional nanocomposites of chitosan, silver nanoparticles, copper nanoparticles and carbon nanotubes for water treatment: antimicrobial characteristics*. Int. J. Biol. Macromol. 97: 264-269.
- Nalbandian, M.; Zhang, M.; Sanchez, J.; Nam, J.; Cwiertny, D.; Myung, N. (2017); *Mesoporous θ -Alumina/Hematite (θ -Al₂O₃/Fe₂O₃) Composite Nanofibers for Heavy Metal Removal*. Sci. Adv. Mater. 9(1): 22-29.
- Neuberger, T.; Schöpf, B.; Hofmann, H.; Hofmann, M.; Von Rechenberg, B. (2005); *Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system*. J Magn Magn Mater. 293(1): 483-496.
- Núñez, E. V.; de la Rosa-Álvarez, G. (2018); *Environmental behavior of engineered nanomaterials in terrestrial ecosystems: Uptake, transformation and trophic transfer*. Curr Opin Env Sci Health.
- DOF. 2016. Proyecto de Norma Mexicana PROY-NMX-R-80004-5-SCFI-2015 Nanotecnologías-Vocabulario-Parte 5: Interfaz nano/bio. Diario Oficial de la Federación. México D.F.
- DOF. 2016. Proyecto de Norma Mexicana PROY-NMX-R-12901-1-SCFI-2015 Nanotecnologías-Gestión de riesgo ocupacional aplicado a nanomateriales manufacturados. Diario Oficial de la Federación. México D.F.
- Northey, S.; Mudd, G.; Werner, T.; Jowitt, S.; Haque, N.; Yellishetty, M.; Weng, Z. (2017); *The exposure of global base metal resources to water criticality, scarcity and climate change*. Global Environ. Change. 44: 109-124.

- Olivera, S.; Muralidhara, H.; Venkatesh, K.; Guna, V.; Gopalakrishna, K.; Kumar, Y. (2016); *Potential applications of cellulose and chitosan nanoparticles/composites in wastewater treatment: A review*. Carbohydr. Polym. 153: 600-618.
- Rajput, S.; Pittman Jr, C.; Mohan, D. (2016); *Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water*. J. Colloid Interf. Sci., 468: 334-346.
- Read, D.S.; Matzke, M.; Gweon, H.S.; Newbold, L.K.; Heggelund, L.; Ortiz, M.D.; Lahive, E.; Spurgeon, D.; Svendsen, C. (2016); *Soil pH effects on the interactions between dissolved zinc, non-nano-and nano-ZnO with soil bacterial communities*. Environ Sci and Pollut R. 23(5): 4120-4128.
- Sadegh, H.; Ali, G.; Gupta, V.; Makhlof, A.; Shahryari-ghoshekandi, R.; Nadagouda, M; Megiel, E. (2017); *The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment*. J. Nanostructure Chem. 7(1): 1-14.
- Saldivar, L.; Walsh, C. (2015); *Nanotecnología para el tratamiento de agua. Claves sobre la investigación en México*. Mundo Nano. 8(14): 53-69.
- Simonsen, G.; Strand, M.; Øye, G. (2018); *Potential applications of magnetic nanoparticles within separation in the petroleum industry*. J. Petrol. Sci. Eng., 165: 488-495.
- Simpson, W.S. (1987); *The influence of pH on the reflectance and photostability of wool to sunlight*. J Text I. 78(5): 430-438.
- Srivastava, A.; Srivastava, O.; Talapatra, S.; Vajtai, R.; Ajayan, P. (2004); *Carbon nanotube filters*. Nat Mater. 3(9): 610.
- Stefano, L.; Moretti, L.; Rendina, I.; Rotiroti, L. (2005); *Pesticides detection in water and humic solutions using porous silicon technology*. Sens. Actuators, B: Chemical. 111-112(11): 522-525.
- Su, S.; Wu, W.; Gao, J.; Lu, J.; Fan, C. (2012); *Nanomaterials-based sensors for applications in environmental monitoring*. J. Mater. Chem. 22(35): 18101-18110
- Sudhanya, K. S.; Chinnamma, M. A. (2018); *Nano Scale Zero Valent Iron Particles for Dye Removal in Textile Industry and Treatment of Effluent*. Nanoscale. 2(5): 9-13.
- Sugunan, A.; Thanachayanont, C.; Dutta, J.; Hilborn, J. (2005); *Heavy-metal ion sensors using chitosan-capped gold nanoparticles*. Sci. Technol. Adv. Mater. 6(3): 335-340.
- Tan, C.; Xiang, B.; Li, Y.; Fang, J.; Huang, M. (2011); *Preparation and characteristics of a nano-PbO₂ anode for organic wastewater treatment*. Chem. Eng. J. 166(1): 15-21.
- Tian, Y.; Tatsuma, T. (2005); *Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles*. J Am Chem Soc. 127(20): 7632-7637.

- Tyagi, S.; Rawtani, D.; Khatri, N.; Tharmavaram, M. (2018); *Strategies for Nitrate removal from aqueous environment using Nanotechnology: a review*. J Water Proc Eng. 21: 84-95.
- Upadhyayula, V.; Deng, S.; Smith, G.; Mitchell, M. (2009); *Adsorption of Bacillus subtilis on single-walled carbon nanotube aggregates, activated carbon and Nano-Ceram™*. Water Res. 43(1): 148-156.
- Vance, M.; Kuiken, T.; Vejerano, E.; McGinnis, S.; Hochella, M.; Rejeski, D.; Hull, M. (2015); *Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory*. Beilstein J. Nanotechnol. 6: 1769-1780.
- Vecitis, C.; Zodrow, K.; Kang, S.; Elimelech, M. (2010). *Electronic-structure-dependent bacterial cytotoxicity of single-walled carbon nanotubes*. ACS Nano. 4(9): 5471-5479.
- Wei, K.; Wei, N.; Chen, M. (2015); *Rapid Monitoring System for Total Phosphorus in Water Based on Ultrasonic-assisted Sample Digestion and Spectrum Analysis*. Control and Instruments in Chemical Industry. 5: 015.
- Wu, H.; Lai, C.; Zeng, G.; Liang, J.; Chen, J.; Xu, J.; Dai, J.; Li, X.; Liu, J.; Chen, M.; Lu, L.; Hu, L.; Wan, J. (2017); *The interactions of composting and biochar and their implications for soil amendment and pollution remediation: a review*. Crc Cr Rev Biotechn. 37(6): 754-764.
- Xu, P.; Kang, X.; Zhu, H.; Song, Y. (2007); *Study on Photocatalytic Degradation of Tannery Wastewater by Nano-TiO₂ Film Mixed with Fe³⁺ and Zn²⁺[J]*. China Leather. 13: 006.
- Yin, Y.; Liu, J.; Jiang, G. (2012); *Sunlight-induced reduction of ionic Ag and Au to metallic nanoparticles by dissolved organic matter*. ACS Nano. 6(9): 7910-7919.
- Zhao, F.; Chen, S.; Hu, Q.; Xue, G.; Ni, Q.; Jiang, Q.; Qiu, Y. (2017); *Antimicrobial three dimensional woven filters containing silver nanoparticle doped nanofibers in a membrane bioreactor for wastewater treatment*. Sep. Purif. Technol. 175: 130-139.
- Zheng, K.; Setyawati, M.; Leong, D.; Xie, J. (2018); *Antimicrobial silver nanomaterials*. Coord. Chem. Rev. 357: 1-17.
- Zhou, L.; Zhuang, W.; Wang, X.; Yu, K.; Yang, S.; Xia, S. (2017); *Potential effects of loading nano zero valent iron discharged on membrane fouling in an anoxic/oxic membrane bioreactor*. Water Res. 111: 140-146.
- Zhu, L.; Ang, S.; Liu, W. (2004); *Quantum dots as a novel immunofluorescent detection system for Cryptosporidium parvum and Giardia lamblia*. Appl. Environ. Microbiol. 70: 597-598.

Capítulo 2.4

Contaminantes inorgánicos del agua: nanotecnologías para su remoción

Carolina Leyva¹

Oscar Odio²

Miguel Ángel Martínez Hernández³

¹Instituto Politécnico Nacional, CICATA Unidad Legaria, Legaria 694, Irrigación, 11500, Miguel Hidalgo, CDMX, México
zleyva@ipn.mx

²Cátedra CONACyT - Instituto Politécnico Nacional, CICATA Unidad Legaria, Legaria 694, Irrigación, 11500, Miguel Hidalgo, CDMX, México, +52 55 5729 6000 Ext. 67797
odiochacon@gmail.com

³Instituto Politécnico Nacional, CICATA Unidad Legaria, Legaria 694, Irrigación, 11500, Miguel Hidalgo, CDMX, México, +52 55 5729 6000 Ext. 67768
eiqi.angel.martinez@gmail.com

Contaminantes inorgánicos

Los contaminantes inorgánicos (COI's) son elementos o compuestos que se encuentran en el agua y pueden ser naturales debido a la geología del lugar o antropogénicos derivados de las actividades como la minería, la industria o la agricultura, las cuales generan acidez por dióxido de azufre debido las descargas industriales; nitratos y fosfatos por los fertilizantes; residuos por productos industriales; amoniaco por residuos de la industria de los alimentos, entre otros. Los COI's no son biodegradables y persisten en el medio ambiente e incluyen ácidos minerales, sales inorgánicas, oligoelementos, metales, compuestos de metales, complejos de metales con compuestos orgánicos, cianuros, sulfatos, etc. Es común tener trazas de muchos contaminantes inorgánicos en el agua, sin embargo, cantidades por encima de los niveles máximos permisibles y dependiendo del contaminante inorgánico y del nivel de exposición pueden causar una variedad de efectos dañinos en el hígado, los riñones, el sistema circulatorio, sistema nervioso, el tracto gastrointestinal, los huesos o la piel. La figura 1 muestra la clasificación general los contaminantes típicos en el agua (Bansode, 2002; Gupta y col., 2013; Speight, 2017).

Tecnologías para eliminación de contaminantes inorgánicos

Las tecnologías actuales pueden clasificarse en 3 categorías: físicas, químicas y biológicas y debido a su desarrollo tecnológico, hoy en día hay técnicas convencionales, establecidas y emergentes. Algunas de estas técnicas desarrolladas según su clasificación general son (Gupta y col., 2013):

- **Físicas:** clarificación, filtración, procesos de membrana, etc.
- **Químicas:** Precipitación de hidróxidos, precipitación de sulfuro, oxidación/reducción, Intercambio iónico, zeolitas naturales, etc.
- **Biológicas:** Sistemas de crecimiento de adjunto, sistemas de crecimiento de crecimiento suspendido, biorreactores de membrana, etc.

Figura 1. Clasificación general de los contaminantes inorgánicos del agua



Figura 1. Clasificación general de los contaminantes del agua de acuerdo a su naturaleza

Tecnologías convencionales

En general, el tratamiento de agua potable y residual está orientado a remover color, turbidez, materiales tóxicos y microorganismos. Esta remoción se logra a través de una combinación de procesos de coagulación, floculación, sedimentación, filtración, desinfección y procesos de adsorción, a los cuales se les llama tecnologías convencionales. Sin embargo, cuando el objetivo es remover elementos químicos del agua es necesario recurrir a métodos más complejos como los procesos oxidación-reducción, separación sólido-líquido, intercambio iónico, separación por membrana (ultrafiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis), procesos biológicos (fitorremediación y biofiltración), tratamientos electroquímicos, extracción con disolventes, adsorción sobre carbón activado y bioadsorción, las cuales ofrecen eficiencias de remoción desde el 70 hasta el 99%, sin embargo, en algunas ocasiones resultan muy costosas y complejas en su operación. A continuación se describen algunas de estas tecnologías:

Adsorción: en el proceso de adsorción, los contaminantes rompen su unión con las moléculas de agua y se adhieren químicamente a los medios filtrantes. Esto se logra típicamente dirigiendo el flujo de agua a través de recipientes a presión que contienen el medio filtrante a una velocidad que permite un tiempo de contacto suficiente para que ocurra la adsorción. Esto tiene aplicaciones en la eliminación de arsénico empleando óxido férrico granular que reduce hasta 99% de arsénico total, incluyendo arsénico (III) y arsénico (V). La adsorción se ve afectada por temperatura, la naturaleza del adsorbido y el adsorbente, la presencia de otros contaminantes y condiciones experimentales (pH, concentración de contaminantes, tiempo de contacto y tamaño de partícula del adsorbente). La presencia de partículas suspendidas, aceites y grasas reduce la eficiencia del proceso y, por lo tanto, la prefiltración es a veces requerida. De los materiales típicos que se emplean en el proceso de adsorción pueden mencionarse los adsorbentes poliméricos, zeolitas sintéticas, carbón activado, adsorbentes naturales (Sharma y col., 2009).

Coagulación/Floculación: la coagulación es el tratamiento más eficaz pero también el que representa un gasto elevado cuando no está bien empleado. Elimina una gran cantidad de sustancias de diversa naturaleza y peso molecular a un costo bajo en comparación con otros métodos. La floculación trata la unión entre los flóculos ya formados con el fin aumentar su volumen y peso de forma que pueden decantar. Consiste en la captación mecánica de las partículas neutralizadas dando lugar a un entramado de sólidos de mayor volumen. De esta forma, se consigue un aumento considerable del tamaño y la densidad de las partículas coaguladas, aumentando por tanto la velocidad de sedimentación de los flóculos. La combinación de esta tecnología con el secuestro químico es un proceso sencillo y de bajo costo, eficiencia alta y no hay generación de desechos secundarios. Se emplea en la remoción de metales pesados (Zn, Ni, Cr, Pb) del agua residual (Teh y col., 2016).

Oxidación/Filtración: se refiere a los procesos de precipitación que están diseñados para eliminar el hierro y el manganeso de origen natural del agua. El proceso implica la oxidación de las formas solubles de estos elementos a sus formas insolubles que luego se eliminan por filtración. En aguas subterráneas que generalmente contienen especies de Fe(II) y As(III y V) es conveniente que tanto el hierro como el arsénico se oxiden al mismo tiempo y para lograrlo se necesita un oxidante químico puesto que la oxidación del aire solo oxidará al Fe(II) y no al As(III). El arsénico se puede eliminar a través de dos mecanismos principales: adsorción y coprecipitación. Primero, el hierro soluble Fe(II) y el As(III) se oxidan, y el As(V) se adsorbe en los precipitados de hidróxido de hierro que finalmente se filtran de la solución. La eficacia de eliminación de arsénico depende en gran medida de las concentraciones iniciales de hierro y arsénico (Bissen y col., 2003).

Filtración por membrana: la membrana actúa como un filtro donde pasa el agua y retiene los sólidos suspendidos y otras sustancias. Funciona como una pared de separación selectiva y se puede utilizar como una opción para la floculación, las técnicas de purificación de sedimentos, la adsorción (filtros de arena y filtros de carbón activado, intercambiadores iónicos), la extracción y la destilación. Existen cuatro tipos de filtración: micro, ultra y nanofiltración; y la ósmosis inversa que están en función del tamaño de las partículas y/o moléculas que deben eliminarse. La microfiltración es un proceso de flujo de baja presión a través de membrana para la separación de coloides y partículas suspendidas en el intervalo de 0.05-10 micras; se utiliza para fermentaciones, clarificación y recuperación de biomasa. La ultrafiltración es un proceso de fraccionamiento selectivo que se utiliza habitualmente para el fraccionamiento de leche, suero y proteínas; concentra sólidos en suspensión y solutos de peso molecular mayor a 1000 g/gmol. La nanofiltración suele aplicarse para desmineralizado, remoción de color, y desalinización. La ósmosis inversa es especialmente adecuada para procesos de deshidratación, concentración-separación de sustancias, o tratamiento de residuos líquidos (Le y col., 2016).

Intercambio iónico (IO): se emplea para eliminar iones metálicos de sales indeseables intercambiándolos con otros iones unidos a un medio o resina. Este proceso químico ocurre debido a que los iones tienen diferentes afinidades por la resina y éstos reemplazarán a los iones de la resina con menor atracción a medida que fluyen sobre los medios. Los iones de intercambio más utilizados son el sodio y el cloruro, eliminando principalmente a los iones nitrato, uranio, radio y otros radionucleidos. La ventaja de usar resinas es que pueden ser regeneradas periódicamente, restaurando su forma iónica original. Esta tecnología es generalmente usada para el ablandamiento o desmineralización del agua, aunque también es utilizada para remover otras sustancias del agua en procesos tales como la desalcalinización, desionización, y desinfección (Cortijo y 2013).

Nanotecnologías emergentes

Los procesos soportados por la nanotecnología son altamente eficientes, modulares y multifuncionales y proporcionan rendimientos altos en la purificación y tratamiento de aguas residuales. Los nanomateriales que se emplean son característicos por su alta resistencia, su gran área superficial específica, así como su capacidad de adsorción lo que permite tener una relación alta entre la superficie/volumen de contaminantes para su adsorción; propiedades ópticas y electrónicas así como una naturaleza sensorial para medir la calidad del agua; una reactividad alta hacia la fotocatalisis lo que los hace tener propiedades antimicrobianas para la desinfección y también para controlar la bioincrustación; así como superparamagnetismo

para separación de partículas (Qu y col., 2012; Qu y col. 2013; Gehrke y col., 2012; Gupta y col., 2017). Se pueden incorporar en membranas que se emplean en procesos de nanofiltración para la purificación y tratamientos de agua, además su incorporación permite el mejoramiento de la permeabilidad, resistencia a la suciedad, resistencia mecánica, y estabilidad térmica de la membrana.

Nanomateriales funcionales

Los avances en nanotecnología han allanado el camino hacia el desarrollo de nanomateriales con propiedades adsorbentes para la remoción de iones y metales pesados del agua, alguno ejemplos de éstos son: los nanotubos de carbón (CNTs), nanopartículas metálicas, dendrímeros o polímeros dendríticos, monocapas autoensambladas; biopolímeros modificables, zeolitas nanocristalinas, entre otras (Richerby y col., 2007; Savage y col., 2005; Yunus y col., 2012). La aplicación los nanomateriales funcionales hace posible el desarrollo de nuevas tecnologías eficientes y amigables con el ambiente para la purificación y tratamiento de agua (figura 2). A continuación, se describen algunas.

Nanopartículas metálicas

Contiene un área superficial específica alta y una distancia de difusión intrapartícula corta, compresible sin cambio en la superficie, resistente a la abrasión, propiedades magnéticas y fotocatalíticas. Se usan para la eliminación de metales pesados y radionucleidos. Se emplean en filtros, reactores de lodos, polvos y gránulos. Su aplicación para la eliminación de metales en la remediación o para purificación de agua se ha incrementado debido a su costo bajo y a sus propiedades ya mencionadas así como la alta reactividad y selectividad, principalmente.

Algunas nanopartículas (NPs) de óxido de hierro, óxido de aluminio y óxido de titanio, se utilizan como adsorbentes para la remoción de metales pesados y especies tóxicas como las de arsénico y cromo (Yunus y col., 2012). Las NPs de óxido titanio nanocristalino se han usado en los procesos de oxidación como fotocatalizadores siendo eficientes en la conversión del arsenito en arseniato en presencia de luz solar y oxígeno disuelto, además, como nanoadsorbente ha dado óptimos resultados debido a su gran área superficial específica [Pena y col., 2005]. Otro material de base de titanio ($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), ha resultado ser efectivo en la adsorción de As(III) sin tener que oxidarlo a As(V) , y sin ajustes de pH antes o después de la adsorción (Guan y col., 2012). Otro caso son las NPs de zirconio (Zn_2SnO), óxido de tungsteno (WO_3), y cerio (CeO_2), que también se han usado en la remoción de elementos químicos, en algunos casos se requiere de un ajuste de pH y temperatura (Ricci y

col., 2016). Las NPS de alúmina se emplean con frecuencia en la eliminación de iones metálicos. Su costo bajo, área superficial alta y su buena estabilidad térmica, las hacen eficientes en la eliminación de iones tales como Pb, Cr, Cu, Cd y Hg (Ayuso y col., 2007; Valente y col., 2004).

Nanopartículas magnéticas

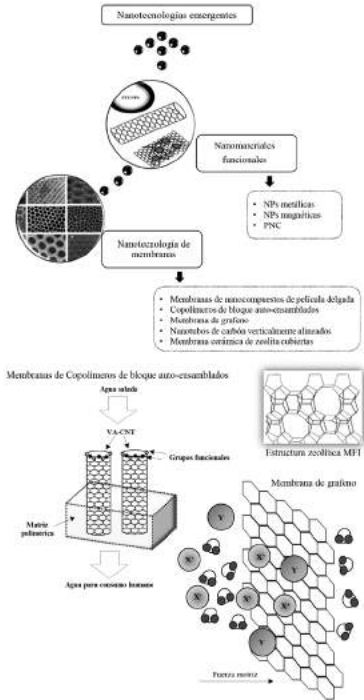
Las nanopartículas magnéticas (NPM), como la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y ferritas de espinela ($\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$, donde M^{2+} : Fe^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}) son buenos materiales de adsorción para la recolección y eliminación de elementos tóxicos del agua. La aplicación de las NPM o nanoimanes, ha recibido una gran atención como materiales adsorbentes en la solución de los problemas ambientales debido a sus propiedades físicas y químicas únicas que las hacen superiores a los adsorbentes tradicionales (Cornell y col., 2003).

La capacidad de funcionalización mediante el anclaje específico de grupos funcionales en la superficie hace posible la síntesis de diferentes tipos de NPMs para la eliminación de un gran número tanto de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Odio y col., 2014). Un ejemplo de la capacidad de adsorción de una NPM con un tamaño menor de 20 nm, tiene un potencial relativamente alto para eliminar el cromo debido a sus propiedades de superparamagnetismo, teniendo una capacidad de eliminación de alrededor de $2\mu\text{gCr}/\text{mg}$ en agua (Gupta y col. 2017; Odio y col., 2014; Yantasee y col., 2007). Las NPM de hierro modificadas con nanotubos de carbono (CNT) pueden ser usadas para la remoción de hierro del agua potable. Otro caso es la magnetita (Fe_2O_3) como fotocatalizador, la cual permite la reducción de especies de cromo (VI) a cromo (III), en otros trabajos se reporta que los compuestos de hierro tales como magnetita, hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y el hidróxido férrico granular (GFH) tienen una afinidad alta hacia especies de arsenito y arseniato (Viltres, 2016). En esta misma dirección, la incorporación de las NPMs de óxido de hierro combinadas con ácido cítrico han ayudado al mejoramiento de membranas para la purificación de agua en la remoción de metales pesados y en procesos desalinización, y en algunos casos el material adsorbente puede ser recuperado (Ahmeda y col., 2014; Chang y col., 2005; Duke y col., 2013; Liu y col., 2008; Yunus y col., 2012). Una ventaja de usar NPM es que pueden ser separadas fácilmente del agua mediante la aplicación de un magnético campo.

Otro ejemplo son las NPs de hierro cero-valentes (ZVI-NPs), que son empleadas para inmovilizar contaminantes metálicos como: Cd, Zn, Se, As, Cr Ag y Pb, de soluciones acuosas y efluentes industriales. Éstas han demostrado tener un potencial significativo en aplicaciones ambientales debido a su poderosa propiedad reductora, lo que las hace tener una capacidad de transformar a los contaminantes en especies

no tóxicas (Ahmeda y col., 2014; Duke y col., 2013; Liu y col., 2008; Lu y col., 2016). En general, las ZVI-NPs se clasifican en dos tipos: (1) a escala nanométrica ZVI (nZVI) y (2) producto de hierro reactivo a nanoescala (RNIP). Las partículas nZVI tienen un diámetro de 100-200 nm y están compuestas de hierro con una valencia de cero, mientras que las RNIP son partículas compuestas en 50%-50% en peso de Fe y Fe₃O₄. Las ZVI-NPs presentan una estructura de concha cuando están en contacto con un medio acuoso permitiendo que ocurran procesos de oxidación y reducción. También se emplean para la eliminación de muchos hidrocarburos halogenados, radionucleidos y compuestos orgánicos. Ponder y col. (2000), reportaron que la tasa de la remediación de Cr (VI) y Pb (II) es hasta 30 veces más alto para el hierro cero-valente a escala nanométrica que para el hierro en limaduras o polvo. El óxido de hierro también es efectivo para eliminación de As (V) y As (III). Estos nanoadsorbentes también pueden eliminar el arsénico de 5 a 10 veces más eficazmente que sus homólogos de tamaño micro. Miehr y col. (2004), identificaron que las ZVI-NPs tienen una reactividad alta hacia una gran cantidad de contaminantes, incluyendo Cu²⁺, hidrocarburos clorados, CrO₂⁻² y NO³⁻.

Figura 2. Nanotecnologías emergentes para la purificación y tratamiento de agua (adaptado de diversas referencias)



Nanocompósitos poliméricos

Los nanocompuestos de base polimérica, PNCs por sus siglas en inglés, se clasifican de acuerdo con las matrices de polímero-polímero, polímero-cerámica, polímero-metal, polímero-arcilla, en las cuales un componente inorgánico es adicionado (Akhrame y col., 2012; Pandey y col., 2017). Cuando estos materiales se incorporan a una membrana para filtración de agua, mejoran sus propiedades como permeabilidad, resistencia a la incrustación, estabilidad mecánica y térmica, mayor adsorción y actividad fotocatalíticas. Cabe mencionar que el incremento en mejoría de estas propiedades dependen del método de síntesis así como del tipo de nanopartícula incorporada, su tamaño, forma, concentración e interacción dentro de la matriz del polímero así como las propiedades del propio polímero que son su estabilidad térmica, biocompatibilidad, propiedades optoelectricas, magnéticas, hidrofobicidad e hidrofiliidad, (Qu y col., 2012; Kango y col., 2013).

Los polímeros más empleados para la obtención de los PNCs son el polietileno, polipropileno, poliestireno, poli (cloruro de vinilo), fluoruro de polivinilidieno, polietersulfona, tereftalato de polietileno, poliamida, estireno acrilonitrilo, policarbonato, tereftalato de polibutileno, poli (metacrilato de metilo), poli (óxido de p-fenileno), butadieno de acrilonitrilo, entre otros (Akhrame y col., 2012). En cuanto a las nanopartículas inorgánicas más utilizadas son montmorillonita, Bentonita, sílice, SiO₂, óxido de grafeno, óxido de grafeno-magnetita, magnetita, oxihidróxidos de hierro, goethita, ZVI-NPs, óxido de hierro y níquel, oro, dióxido de titanio, nanotubos de carbono, seleniuro de zinc, óxido de zinc, fosfato de vanadilo, entre otras. Actualmente los métodos más utilizados para la síntesis de PNCs son: (1) el método in situ, implica la incorporación de precursores de las NPs a matrices poliméricas preformadas y (2) el de mezclado (blending) o de composición directa, donde éste último implica la incorporación directa de las nanopartículas en la matriz (Akhrame y col., 2012). En general, los PNCs por su alta selectividad se emplea para la remoción de iones metálicos, colorantes y microorganismos. En casos particulares como la remoción de uranio, se ha usado una combinación de un complejo de quitosano/quitina; nanofibras híbridas de alcohol polivinílico/ortosilicato de tetraetilo/3-aminopropil trietoxisilano (PVA/TEOS/APTES). Otra aplicación que tienen, es en la remoción de Cr(VI) usando polietilamina recubierta con NPS de Fe₃O₄ e intercalando capas de montmorillonita de sodio (Pandey y col., 2017).

Nanotecnología de membranas

El interés de la aplicación de la nanotecnología en el proceso de separación por membrana ha llevado al desarrollo de la nanotecnología de membranas. Las membranas convencionales se dividen en 2 grupos: inorgánicas y orgánicas, donde éstas a su vez se clasifican en membranas cerámicas mesoporosas para las primeras y en membranas integralmente descubiertas y membranas compuestas de película delgada, en caso de las segundas. A continuación, se mencionan algunos desarrollos de membranas.

Membranas nanocompuestas inorgánicas-orgánicas de película fina (TFN)

El uso de membranas mixtas obtenidas principalmente por el método de polimerización interfacial ha ganado un gran interés por el mejoramiento en la resistencia mecánica y estabilidad química de la membrana, además la incorporación de nanopartículas dentro de la delgada capa del polímero que mejora las propiedades de la interfaz de la capa polimerizada y le da beneficios potenciales en el rendimiento, permeabilidad, aumento en hidrofilia y la reducción de incrustaciones. El tamaño de la NPs es importante puesto que se encontró que a NPs más grandes las propiedades superficiales aumentan, mientras que en las más pequeñas aumenta la permeabilidad. Las NPs de zeolitas, Ag, TiO_2 y CNT, entre otras, son de las más estudiadas, donde se ha encontrado que la hidrofiliencia y la carga negativa de las NPs pueden causar una mayor afinidad hacia moléculas de agua y repulsión de aniones. En un estudio se encontró que la incorporación de cantidades apropiadas de nano- TiO_2 en la capa activa compuesta de la película fina incrementa el rechazo y el flujo de la membrana para sales mientras se mantiene la permeabilidad (Jeon y col., 2010; Rajaeian y col., 2013; Qu y col., 2013).

Las membranas TFN pueden diseñarse para la nanofiltración y ósmosis inversa, ya que las nanopartículas y los polímeros que se usan se pueden desarrollar por separado, actualmente LG NanoH₂O, Inc. ya hace uso comercial de este tipo de membrana para el proceso de ósmosis inversa.

Membranas copoliméricas de bloques auto-ensamblados

Los copolímeros de bloque son una clase intrigante de materiales que consisten en dos o más polímeros químicamente incompatibles unidos covalentemente entre sí. El equilibrio entre el deseo entrópico de los polímeros constituyentes (los bloques) a separarse por fases como el aceite y el agua y su deseo entrópico de evitar el estiramiento, hace que estos sistemas se autoensamblen en una variedad de estructu-

ras útiles con dimensiones características del orden de 10-100 nm. Ofrecen una densidad alta de poros a nanoescala con un tamaño bien definido que los hacen una plataforma atractiva para aplicaciones avanzadas basadas en el desarrollo de membranas, especialmente para ultrafiltración de agua. Estas estructuras de poros cilíndricos les permiten tener una permeabilidad hidráulica alta y selectividad de separación, especialmente la estructura de los cilindros empaquetados hexagonalmente cerrados. (Lau y col., 2015; Pereira, 2016).

Existen técnicas para la generación de los poros en membranas copoliméricas como fase inversa, fundición de película y autoensamblaje con sacrificio selectivo del bloque selectivo (film casting - selective block sacrifice) y la fase de autoensamblado y separación inducida sin solventes (SNIPS- the self-assembly and nonsolvent induced phase separation), sin embargo no se ha podido superar los resto en el diseño de los poros para mejorar su permeabilidad, efectividad en el rechazo, reducir el ensuciamiento y mejorar la reproducibilidad de la membrana (Pereira, 2016, Zhang y col., 2015; Zhang y col., 2017; Zhang y col., 2018; Yu y col., 2016).

Zhang y col. (2017), desarrollaron una membrana para nanofiltración a partir de polisopreno-b-poliestireno-b-poli (N, N-dimetilacrilamida) autoensamblado usando el método de recubrimiento (dip-coating) y por el método SNIPS, logrando obtener una membrana de fibra hueca con 40 nm de espesor de capa y poros con un diámetro muy definido de 5.1 nm.

Membranas a base de grafeno

El óxido de grafeno (GO) es una red 2D que consiste en una zona híbrida sp^3 oxidada con grupos funcionales de oxígeno polar y zonas gráficas sp^2 (Pei y col., 2012). En las membranas de GO, las zonas oxidadas actúan como espaciadores para proporcionar una distancia de intercalación relativamente grande para acomodar las moléculas de agua y en estas zonas se facilita la rápida permeabilidad al agua mediante un flujo casi sin fricción. Estos materiales ofrecen un gran potencial como membranas NF para purificación de agua, desalinización y separación moléculas; ya que brinda una nueva clase de membranas ultrafinas que tienen nanoporos definidos atómicamente con diámetros cercanos a los de los iones hidratados. Esta característica es ideal para el diseño de membranas ultrarápidas y de transporte selectivo de agua. Las películas nanoporosas basadas en grafeno funcionan como tamices moleculares por la uniformidad del tamaño de sus poros (5.5Å) y tienden a tener buen rechazo para emplearse como membranas ósmosis inversa (RO), sin embargo, su permeabilidad se ve limitada y también requiere que las láminas de grafeno sean mecánicamente estables para retener las presiones con

las que se trabaja en RO, así como resistencia a incrustaciones (Seo y col., 2018). Además, no muestran daño o delaminación en agua, ácido y soluciones básicas incluso después de meses. Las membranas GO son fáciles de fabricar, mecánicamente robustas y aptas para la producción a escala industrial con bajo costo. Estudios recientes muestran que la permeabilidad al agua se puede mejorar controlando subcanales e introduciendo grupos funcionales más polares (Zambare y col., 2017; Dreyer y col., 2010).

Thebo y col. (2018), desarrollaron un tipo de membrana de grafeno reducida con una distancia de la capa intermedia ampliada y fabricada mediante el uso de aminoácidos de teanina y ácido tánico como agente reductor y reticulante. Dichas membranas mostraron una permeabilidad al agua de más de $10.000 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, y así como una buena eficiencia de separación. Seo y col. (2018), desarrollaron una membrana con una capa de grafeno generada a partir de un aceite renovable usando la deposición química por vapor. Obtuvieron una retención significativamente superior del flujo de vapor de agua y tasas de rechazo de sal, y una capacidad antiincrustante superior a la destilación comercial, para esto usaron una mezcla de agua salina que contenía contaminantes como aceites y surfactantes. Además, la aplicabilidad de esta membrana se demostró usando agua de mar desde el puerto de Sydney durante 72 h con tamaño de membrana de 4 cm^2 , y con un flujo 0.5 L/día .

Otros estudios sobre la morfología de estas membranas de muestran su capacidad de separación, Cohen-Tanugi y col. (2012) realizaron una simulación dinámica para demostrar que los poros a escala nanométrica en una sola capa de grafeno se puede filtrar eficazmente la sal de NaCl del agua. Se reportó que el rendimiento de desalinización de tales membranas son función del tamaño de poro, la funcionalización química, y presión aplicada. Los resultados indicaron que la capacidad de la membrana para permitir el paso de sal depende críticamente del diámetro de los poros, puesto que con poros de tamaño adecuado se permiten el flujo de agua mientras bloquea los iones. Otro aspecto relevante es su reactividad al ser funcionalizadas, donde los grupos funcionales químicos unido a los bordes de los poros de grafeno sugiere que los grupos hidroxilo pueden duplicar la interacción del flujo de agua gracias a su carácter hidrófilo, esto por la capacidad de los grupos funcionales hidroxilo para sustituir las moléculas de agua en la capa de hidratación de los iones. En general, los resultados indicaron que la permeabilidad al agua de este material es varios órdenes de magnitud mayor que las membranas convencionales de ósmosis inversa, y que el grafeno nanoporoso puede desempeñar un papel valioso para la purificación del agua.

Morelos-Gómez y col. (2017), sintetizaron una membrana hecha de una mezcla de óxido de pocas capas grafeno. Lograron definir la composición química de la membrana por medio de un método simple que consiste en el recubrimiento por

pulverización de una dispersión acuosa de óxido de grafeno/grafeno/desoxicolato. Las membranas resultaron ser lo suficientemente robustas como para resistir una fuerte corriente de flujo cruzado durante un período prolongado (120 h) mientras que mantenían el rechazo de NaCl cerca del 85%. Los resultados experimentales y las simulaciones dinámicas moleculares revelaron que la presencia de desoxicolato aumenta el rechazo de NaCl en estas membranas a base de grafeno de capas híbridas, además que exhiben una mejor resistencia al cloro que las membranas de óxido de grafeno puro, siendo prometedoras para su uso en aplicaciones prácticas de separación de agua.

Membranas de nanotubos de carbón verticalmente alineadas (VA-CNT)

Actualmente se están aplicando para la remoción de metales pesados, así como en membranas para desalinización, presentan rendimientos altos de rechazo y resistencia a incrustantes, esto debido a que permiten el transporte rápido de moléculas de agua y a sus propiedades antimicrobianas. Hay dos clases principales: membranas de CNT independientes, y membranas de CNT mixtas (nanocompuestos). Dentro de la primera clase existen las membranas verticalmente alineadas, que puede ser obtenidas a través del crecimiento de ellas mismas o por encapsulación de la adición de rellenos, donde se trata de un arreglo vertical de nanotubos de carbón sobre un soporte (Ahn y col., 2012; Baek y col., 2016; Youngbin y col., 2016); Yang y col., (2013), fueron los primeros en proponer el uso de estos materiales como tubos huecos para separar los contaminantes acuáticos del agua.

Estas membranas son muy efectivas para eliminar en poco tiempo a bacterias y virus debido a la exclusión de tamaño y la filtración en profundidad y, por tanto, permiten que se usen como dispositivos de desinfección de agua. Las VA-CNTs también pueden reducir la bioincrustación, en un estudio se incorporó polivinil-N-carbazol mostrando una gran inactivación de bacterias al contacto directo. Este control de la bioincrustación en las membranas de nanocompuestos de película delgada es debida a la pared simple de los CNT unidos covalentemente a una membrana compuesta de película delgada logrando incrementar las propiedades antibacterianas (Amin y col., 2014; Ihsanullah, 2019).

Membranas cerámicas de zeolita revestidas

Las zeolitas son tamices moleculares poliporosos que consisten en un tetraedro de aluminosilicato como estructura por lo que la relación Si/Al permite la existencia de muchos tipos de estructuras de zeolita, esto representa impactos significativos en su hidroflicidad, estabilidad ácida y capacidad de intercambio iónico. Actual-

mente, las zeolitas nanoparticuladas se emplean para procesos de separación de membrana donde una capa ultrafina y densa es depositada y se usa para el proceso de ósmosis inversa y desalinización (Garafalo y col., 2014). Las zeolitas más estudiadas para este propósito son la Mordenita y la ZSM-5, ambas del tipo de estructura invertida (MFI) siendo la ZSM-5 la más usada debido a sus canales rectos en una dirección y canales sinusoidales en la otra dirección, lo que facilita el contacto del flujo con los cristales (Tatlier y col., 2016). El tamaño de poro y la densidad estructural, son las propiedades que dan la selectividad hacia los iones y la permeabilidad del agua, respectivamente; y en donde la relación de Si:Al es el factor más significativo que afecta a la estabilidad química, las propiedades hidrofílicas así como la aparición de defectos intercrystalinos. Se ha encontrado que si esta relación disminuye en este tipo de zeolitas MFI, la permeabilidad al agua y la selectividad aumentan, sin embargo, los defectos aumentan simultáneamente hasta un punto donde la selectividad disminuye (Pendergast y col., 2011; Zhuwen y col., 2016).

Conclusiones

La nanotecnología ofrece los materiales para las próximas generaciones de sistemas de tratamiento y purificación de agua, sin embargo, se debe recordar que aun muchas de estas nanotecnologías se encuentran en escala laboratorio, y que se requieren de esfuerzos para superar desventajas importantes como es el caso de las nanopartículas para la purificación del agua, puesto que su recuperación después del tratamiento de agua es complicada, además, debido a su elevada energía superficial tienden a aglomerarse en medios acuosos disminuyendo su área superficial específica y por tanto su capacidad de adsorción y selectividad. Por otro lado, el desarrollo de nanotecnología para membranas, promete un gran potencial para los tratamientos de agua y asegurar de manera eficiente la calidad así como para satisfacer la creciente demanda de agua potable, sin embargo, su comercialización aun se ve lejana puesto que se requiere un mayor dominio en las síntesis de membranas para obtener el adecuado equilibrio de propiedades como estabilidad térmica, mecánica y propiedades químicas, así como el conocimiento y desarrollo de nuevos materiales para su funcionalización y obtención. El caso de las TFN parecen ser prometedoras por su versatilidad en su síntesis así como el incremento en sus propiedades con la incorporación de NPs. Por otro lado, las membranas copoliméricas de bloques auto-ensamblados, son materiales muy interesantes, sin embargo, hay que considerar la complejidad de los métodos de síntesis. Las membranas a base de grafeno, resultan ser una buena opción para tratamientos de purificación y ósmosis inversa, por su arreglo estructural, reactividad y bajo costo de obtención. Las VA-CNT por sus propiedades de rechazo y resistencia a incrustantes las hace

atractivas para el proceso de desalinización. Finalmente, las membranas cerámicas de zeolita ofrecen una selectividad alta, estabilidad térmica y mecánicas, sin embargo, todavía no se han llevado a su fabricación industrial.

Referencias

- Ahmeda, T.; Imdad, S.; Yaldram, K.; Butt, M.N.; Pervez A. (2014); *Emerging nano-technology-based methods for water purification: a review*. Desalination and Water Treatment. 52: 4089-4101.
- Ahn, C.H.; Baek, Y.; Lee, C.; Kim, S.O.; Kim, S.; Lee, S.; Kim, S.-H.; Bae, S.S.; Park, J.; Yoon, J. (2012); *Carbon nanotube based membranes: Fabrication and application to desalination*. J. Ind. Eng. Chem. 18: 1551-1559.
- Akhrame, M.O.; Fatoki, O.S.; Opeoluc, B.O.; Olorunfemi, D.I.; Oputu, O.U. (2018) *Polymeric nanocomposites (PNCs) for wastewater remediation: an overview*. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 57: 1801-1827.
- Amin, M.T.; Alazba, A.A.; Manzoor, U. (2014); *A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials*. Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering. 2014, Article ID 825910, 24 páginas, <https://doi.org/10.1155/2014/825910>.
- Ayuso, E.A.; Sanchez, A.G.; Querol, X. (2007); *Adsorption of Cr(VI) from synthetic solutions and electroplating wastewaters on amorphous aluminium oxide*, J. Hazard. Mater. 142: 191-198.
- Bansode, R.R. 2002. Treatment of organic and inorganic pollutants in municipal wastewater by agricultural by-product based granular activated carbons (gac). Tesis de Maestría. Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College. Estados Unidos
- Bissen, M.; Frimmel, F.H. (2003); *Arsenic – a Review. Part II: Oxidation of Arsenic and its Removal in Water Treatment*. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 31 (2): 97-10.
- Chang, Y.C.; Chen, D.J. (2005); *Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions*. Colloid Interface Sci. 283: 446-451.
- Cohen-Tanugi, D.; Grossman, J.C. (2012); *Water Desalination across Nanoporous Graphene*. Nano Lett. 12: 3602-3608.
- Cornell, R.M.; Schwertmann, U. 2003. *The Iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. E.d. Wiley-VCH, Pp.1-659, Nueva York, Estados Unidos.
- Cortijo, H.D. (2013); *Desalcalinización del agua mediante intercambio iónico*. Ingeniería Industrial. 31: 221-238.

- Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. (2010); *The chemistry of graphene oxide*. Chem. Soc. Rev. 39: 228-240.
- Duke, M.; Zhao, D.; Semiat, R.; 2013. *Functional nanostructured materials and membranes for water treatment*, E.d. Wiley-VCH, Pp.21-291, Weinheim, Alemania.
- Garofalo, A.; Donato, L.; Drioli, E.; Criscuoli, A.; Carnevale, M.C.; Alharbi, O.; Aljlil, S.A.; Algieri, A. (2014); *Supported MFI zeolite membranes by cross flow filtration for water treatment*. Separation and Purification Technology. 137: 28-35
- Gehrke, I.; Keuter, V.; Groß, F., 2012. *Development of nanocomposite membranes with photocatalytic surfaces*. J. Nanosci. Nanotechnol. 12, 9163-9168.
- Guan, X.; Du, J.; Meng, X.; Sun, Y.; Sun, B.; Hu, Q. (2012); *Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review*. J. Hazard. Mater. 27: 360-370.
- Gupta, V.K.; Ali I. (2013). *Environmental water, advances in treatment, remediation and recycling*. E.d. Elsevier, P.p.6-149, Amsterdam, Países Bajos.
- Gupta, P.D.; Muthukumar, A.; Shilpa, V.; Abubakar, G.; Sood, P.P. (2017); *Nanotechnology in drinking water purification: a critical review*. Journal of Cell and Tissue Research. Vol. 17(3): 6315-6321.
- Ihsanullah. (2019); *Carbon nanotube membranes for water purification: Developments, challenges, and prospects for the future*. Separation and Purification Technology. 209: 307-337.
- Jeon, I.-Y.; Baek, J.-B. (2010); *Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles*. Materials. 3: 3654-3674.
- Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njuguna, J.; Habibi, Y.; Kumar, R. (2013); *Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review*. Progress Polym. Sci. 38: 1232-1261.
- Kunduru, K.R.; Nazarkovsky, M.; Farah, S.; Pawar, R.P.; Basu, A.; Domb A.J. (2017); *Nanotechnology for water purification: applications of nanotechnology methods in wastewater treatment*
- Lau, W.J.; Gray, S.; Matsuura, T.; Emadzadeh, D. Paul Chen, J.; Ismail, A.F. (2015). *A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: history, applications, challenges and approaches*. Water Res. 80: 306-324.
- Le, N.L.; Nunes S.P. (2016); *Materials and membrane technologies for water and energy sustainability*. Sustainable Materials and Technologies. 7: 1-28.
- Liu, J.; Zhao, Z.; Jiang, G. (2008); *Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water*. Environ. Sci. Technol. 42: 6949-6954.
- Lu, H.; Wang, J.; Stoller, M.; Wang, T.; Bao, Y; Hao, H. (2016); *Overview of nanomaterials for water and wastewater treatment*. J. Advan. Materials Sci. Engin. 2016: 1-10.

- Miehr, R.; Tratnyek, P.; Bandstra, J.Z.; Scherer, M.M.; Alowitz, M.J.; Bylaska, E.J. (2004); *Diversity of Ccontaminant reduction reactions by zerovalent iron: role of the reductate*, Environ. Sci. Technol. 38: 138-147.
- Morelos-Gomez, A.; Cruz-Silva, R.; Muramatsu, H.; Ortiz-Medina, J.; Araki, T.; Fukuyo, T.; Tejima, S.; Takeuchi, K.; Hayashi, T.; Terrones, M.; Endo, M. (2017); *Effective NaCl and dye rejection of hybrid graphene oxide/graphene layered membranes*. Nat. Nanotech. 12: 1083-1088.
- Odio, O.; Lartundo, L.; Santiago, P.; Martinez, R.; Reguera, E. (2014); *Sorption of Gold by Naked and Thiol-Capped Magnetite Nanoparticles: An XPS Approach*. J. Phys. Chem. C. 118: 2776-2791.
- Pandey, N.; Shukla, S.K.; Singh, N.B. (2017); *Water purification by polymer nanocomposites: an overview*. Nanocomposites. 3(2): 47-66.
- Pei, S.F.; Cheng, H.M. (2012); *The reduction of graphene oxide*. Carbon. 50: 3210-3228.
- Pena, M.; Korfiatis, G.P.; Patel, M.; Lippincott, L.; Meng, X. (2005); *Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide*. Water Res. 39; 2327-2337.
- Pendergast, M.M.; Hoek, E.M. (2011); *A review of water treatment membrane nanotechnologies*. Energy Environ. Sci. 4: 1946-1971.
- Pereira, N.S. (2016); *Block Copolymer Membranes for Aqueous Solution Applications*. Macromolecules. 49:2905-2916.
- Ponder, S.M.; Darab, J.G.; (2000); *Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using nanoscale zerovalent iron*. Environ. Sci. Technol. 34: 2564-2569.
- Qu, X.; Brame, J.; Li, Q.; Alvarez, P.J. (2012); *Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse*. Acc. Chem. Res. 46: 834-843.
- Qu, X.; Alvarez, P.J.J.; Li, Q. (2013); *Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment*. Water Res. 47: 3931-3946.
- Rajaeian, B.; Rahimpour, A.; Tade, M.O.; Liu, S. (2013); *Fabrication and characterization of polyamide thin film nanocomposite (TFN) nanofiltration membrane impregnated with TiO₂ nanoparticles*. Desalination. 313: 176-188.
- Ricci, N.C.; Leus, K.; Folens, K.; Van Der Voort, P.; Laing, G.D. (2016); *Technologies for arsenic removal from water: current status and future perspectives*. Int. J. Environ. Res. Public Health. 13: 62-86.
- Rickerby, D.G.; Morrison, M. (2007); *Nanotechnology and environment: A European perspective*. Sci. Technol. Adv. Mater. 8: 19-24.
- Savage, N.; Diallo, M.S. (2005); *Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges*. Journal of Nanoparticle Research. 7: 331-342.

- Seo D.H.; Pineda, S.; Woo, Y.C.; Xie, M.; Murdock, A.T.; Ang, E.Y.M.; Jiao, Y.; Park, M.Y.; Lim, S.; Lawn, M.; Borghi F.F.; Han, Z.J.; Gray, S.; Millar, G.; Du, A., Shon, H.K.; Ng, T.Y.; Ostrikov, K.K. (2018); *Anti-fouling graphene-based membranes for effective water desalination*, Nature Communications. 9: 683-695 02871-3
- Sharma, Y.C.; Srivastava, V.; Singh, V.K.; Kaul, S.N.; Weng, C.H.; (2009); *Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater*. Environmental Technology. 30: 583-609.
- Speight J. Chapter 5: Sources and Types of Inorganic Pollutants. Environmental Inorganic Chemistry for Engineers 2017, Pages 231-282.
- Tatlier, M.; Atalay-Oral, C. (2016); *Crystallization of Zeolite A Coatings from Natural Zeolite*. Materials Research.19(6): 1469-1477.
- Teh, C.Y.; Budiman, P.M.; Shak, K.P.Y.; Wu, T.W. (2016); *Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment*. Ind. Eng. Chem. Res. 55 (16): 4363-4389.
- Thebo, K.H.; Qian, X.; Zhang, Q.; Chen, L.; Cheng, H.M.; Ren, W. (2018); *Highly stable graphene-oxide-based membranes with superior permeability*. Nature Communications. 9(1): DOI: 10.1038/s41467-018-03919-0
- Valente, S.; Bokhimi, X.; Toledo, J.A. (2004); *Synthesis and catalytic properties of nanostructured aluminas obtained by sol-gel method*. Appl. Catal. A. 264: 175-181.
- Viltres, C.H. 2016. Remoción de Arsénico de medios acuosos mediante sorción sobre nanopartículas de óxidos de hierro. Tesis de Maestría. IPN, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, CDMX, México.
- Yang, H.Y.; Han, Z.J.; Yu, S.F.; Pey, K.L.; Ostrikov, K.; Karnik, R. (2013); *Carbon nanotube membranes with ultrahigh specific adsorption capacity for water desalination and purification*. Nat. Commun. 4: 2220 doi: 10.1038/ncomms3220.
- Yantasee, W.; Warner, C.L.; Sangvanich, T.; Addleman, R.S.; Carter, T.G.; Wiacek, R.J.; Fryxell, G.E.; Timchalk, C.; Warner, M.G. (2007); *Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles*. Environ. Sci. Technol. 41: 5114-5119.
- Youngbin, B; Seob, D.K.; Choi J.H.; Lee, B.; Kim, Y.H.; Park, S.M.; Jung, J.; Lee, S.; Yoona, J.; Ahn, C.H. Baek, Y.; Lee, C.; Kim, S.O.; Kim, S.; Lee, S. (2016) *Improvement of vertically aligned carbon nanotube membranes: desalination, potential, flux enhancement and scale-up*. Desalination and Water Treatment. 1-8 10.1080/19443994.2016.118418
- Yu, H.; Qiu, X.; Moreno, N.; Ma, Z.; Calo, V.M.; Nunes, S.P.; Peinemann, K.V. (2016); *Self-Assembled Asymmetric Block Copolymer Membranes: Bridging the Gap from Ultra- to Nanofiltration Desalination and Water Treatment*. 57(58): 28133-28140.

- Yunus, S.I.; Harwin; Kurniawan, A.; Adityawarman, D.; Indarto, A. (2012); *Nanotechnologies in water and air pollution treatment*. Environmental Technology Reviews. 1(19): 136-148.
- Zambare, R. S.; Dhopte, K.B.; Patwardhan, A.V.; Nemade, P.R. (2017); *Polyamine functionalized graphene oxide polysulfone mixed matrix membranes with improved hydrophilicity and anti-fouling properties*. Desalination. 403: 24-35.
- Zhang, Y.; Almodovar-Arbelo, N.E.; Weidman, J.L.; Corti, D.S.; Boudouris, B.W.; Phillip, W.A. (2018); *Fit-for-purpose block polymer membranes molecularly engineered for water treatment*. Npj Clean Water. 2: 1-14.
- Zhang, Y.; Sargent, J.L.; Boudouris, B.W.; Phillip, W.A. (2015); *Nanoporous membranes generated from self assembled block polymer precursors: Quo Vadis*. J. Appl. Polym. Sci. 132: 41683-41699.
- Zhang, Y.; Mulvenna, R.A.; Boudouris, B.W.; Phillip, W.A. (2017); *Nanomanufacturing of high-performance hollow fiber nanofiltration membranes by coating uniform block polymer films from solution*. J. Mater. Chem. A. 5 (7): 3358-3370.
- Zhuwen, C.; Zeng, J.; Lv, D.; Gao, J.; Zhang, J.; Bai, S.; Li, R.; Hong, M.; Wu, J. (2016); *Halloysite nanotube-based electrospun ceramic nanofibre mat: a novel support for zeolite membranes*. R. Soc. open sci. 3: 160552-160564.

Capítulo 2.5

Evaluación de la tecnología de membranas para la remoción de contaminantes emergentes presentes en aguas crudas

Carolina Aristizábal Ciro¹
Félix Hernández Hernández²
Gustavo Peñuela Mesa¹
José Antonio Otero Hermida³

¹Grupo GDCON, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Carrera 53 # 61 – 30, Medellín, Colombia, 057-4-2196570, gustavo.penuela@udea.edu.co

²Grupo de Química Analítica y Salud Pública, Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas (IUPA), Universidad Jaume I, Avda Sos Baynat, 12006 Castellón, España, 34-96-4387366

³Grupo Ingeniería de los procesos filtración con membranas, Dpto. de Ing. Química y Química Inorgánica, Universidad Cantabria, Avda Los Castros 39005, Santander, España, 34-94-2201595

Introducción

A algunos contaminantes emergentes se les ha comprobado que son disruptores endocrinos, varios de ellos son compuestos presentes en productos farmacéuticos y de cuidado personal (PFCEPs), y que han sido detectados en distintas corrientes de agua (Wilkinson y col, 2017). En los últimos 15 años han fabricado equipos analíticos sensibles que son capaces de detectar y cuantificar estos compuestos que están en concentraciones muy bajas (Li y col, 2008; Ben y col, 2009; Brausch y Rand, 2011).

Los procesos convencionales de potabilización de aguas no están diseñados para remover todos los contaminantes emergentes, lo que indica que estos pueden llegar a ser consumidos por el hombre (Vulliet y col, 2009, Sodré, 2010). Por este motivo ha sido necesario implementar nuevas tecnologías de tratamiento que permitan garantizar su remoción. La radiación ultravioleta, el carbón activado, la ozonización, los procesos de oxidación avanzada y la filtración por membranas son tratamientos que pueden ser efectivos en la remoción de antibióticos y otros residuos farmacéuticos (Esplugas y col, 2007, Bolong y col, 2009, Luo y col, 2014). Desde el desarrollo de las membranas sintéticas en 1960, ha crecido significati-

vamente el interés en los procesos de membranas impulsados por la diferencia de presión (Microfiltración -MF, Ultrafiltración -UF, Nanofiltración -NF y Osmosis Inversa -OI) como una alternativa en el tratamiento y potabilización de agua (Kimura y col, 2004, Radjenovic y col, 2008, Yoon y col, 2007, García Vaquero y col, 2014), y remoción de contaminantes emergentes (Arnal y col, 2009, Yoon y col, 2007).

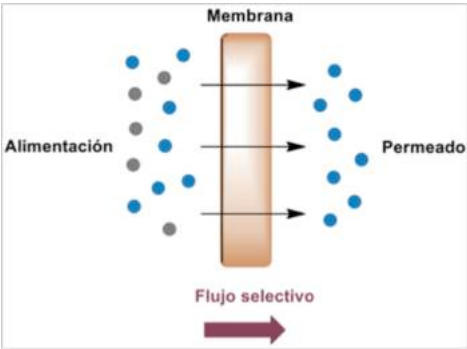
En el presente trabajo se estudió la remoción de 6 PFCPs (Ibuprofeno -IBU, Diclofenaco -DIC, Carbamazepina -CBZ, Metilparabeno -MePB, Butilparabeno -BuPB y Benzofenona-3 -BZP), que son o hacen parte de productos muy comercializados en Colombia, mediante cinco membranas de UF (ESP04), NF (AFC30, AFC40 y AFC80) y OI (AFC99) a escala piloto en aguas potables. La experimentación se realizó en el modo de operación reflujo total para evaluar la influencia de las condiciones de operación (presión, concentración y caudal de alimentación) sobre el rechazo. Como variable respuesta a la eficiencia de remoción de las membranas se midió la concentración de los PFCPs usando la técnica analítica UPLC EM/EM.

Aspectos teóricos

Tecnología de membrana

Una membrana se define como una barrera que separa dos fases y que permite el transporte selectivo de componentes de una fase a la otra. La fracción que atraviesa la membrana se llama permeado y la fracción que se retiene es el rechazo (figura 1).

Figura 1. Esquema de la separación mediante la tecnología de membranas



La tecnología de membrana funciona sin la adición de productos químicos, con un uso relativamente bajo de la energía y conducciones de proceso fáciles y bien dispuestas. Las membranas se utilizan cada vez más a menudo para la obtención de agua tratada procedente de aguas subterráneas, superficiales o residuales. Actualmente las membranas son competitivas para las técnicas convencionales.

El principio es simple: la membrana actúa como un filtro muy específico que deja pasar el agua, mientras que retiene los sólidos suspendidos y otras sustancias. Hay varios métodos para permitir que las sustancias atraviesen una membrana. Ejemplos de estos métodos son la aplicación de alta presión, el mantenimiento de un gradiente de concentración en ambos lados de la membrana y la introducción de un potencial eléctrico.

La membrana funciona como una pared de separación selectiva. Ciertas sustancias pueden atravesar la membrana, mientras que otras quedan atrapadas en ella. Hay dos factores que determinan la efectividad de un proceso de filtración de membrana: selectividad y productividad. La selectividad se expresa mediante un parámetro llamado factor de retención o de separación (expresado en $l/m^2 h$). La productividad se expresa mediante un parámetro llamado flujo (expresado en $l/m^2 h$). La selectividad y la productividad dependen de la membrana.

El tamaño del poro de estas membranas es: MF de 0.1 a 10 μm , UF: de 0.01 a 0.1 μm y NF: de 0.001 a 0.01 μm , las cuales la separación se realiza por tamaño molecular, mientras la de OI la separación se realiza por difusión tiene un tamaño de 0.001 a 0.1 μm . Cuando la filtración de membrana se usa para retirar partículas más grandes, se aplican MF y UF.

Debido al carácter abierto de las membranas su productividad es alta mientras que las diferencias de presión son bajas. Cuando se necesita desalinizar el agua, se aplican la NF y la OI. La presión requerida para realizar la NF y la OI es mucho más alta que la requerida para la MF y UF, mientras que la productividad es mucho más baja. A las membranas se les evalúa el rechazo salino, el cual es el parámetro fundamental de la membrana y se basa en el proceso de fabricación y en los polímeros que forman la membrana, constituye el *know-how* de cada fabricante. Sin embargo, este valor para cualquier membrana varía para los distintos iones. Los iones trivalentes, por ejemplo, son rechazados mejor que los divalentes y estos a su vez mejor que los monovalentes. El disminuir el peso molecular (PM) en este sentido es lo que ha llevado a veces a considerar la OI como una especie de filtración a escala molecular.

Contaminantes Emergentes seleccionados

Las principales propiedades fisicoquímicas de los contaminantes emergentes seleccionados para su estudio en el presente trabajo están en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los PPCPs

Compuesto	PM (g/mol)	pKa	Log Kow
Ibuprofeno	206,3	4,5	4,0
Diclofenaco	296,2	4,1	4,5
Carbamazepina	236,3	13,9	2,5
Benzofenona -3	228,2	7,6	3,2-4,0
Metilparabeno	152,1	8,2-8,4	2,0
Butilparabeno	194,2	8,4	3,6

Metodología

Materiales y métodos

Reactivos: para el rechazo salino de las membranas se usó cloruro cálcico dihidratado y sulfato de sodio anhidro, ambos de Panreac (Barcelona, España). Cloruro de sodio p.a de Merck (Darmstadt, Alemania). Agua destilada proveniente de un destilador Optic Ivymen System (Biotech SL, EU). Los estándares certificados de CBZ, IBU, DIC, MePB y BuPB marca Sigma-Aldrich RTC (Laramie, USA) y BZP de Supelco analytical, (Bellefonte USA). Metanol grado CL/EM de Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri, USA). Los controles analíticos se prepararon con estándares certificados de IBU (99%), DIC (99%), CBZ (99.5%) de Dr. 260 Ehrenstorfer (Audgsburg, Alemania), BZP (99.4%), MPB (99.5%) y BPB (99.5%) de Chemservice (West Chester, USA). Agua grado HPLC proveniente de un equipo Sinergy UV. A partir de la solución de 1000 mg/L para cada uno de los PFPCP se preparó una mezcla de 1 mg/L en metanol. Las disoluciones fueron almacenadas a -20°C. Compuestos isotópicamente marcados de DIC-d4, IBU-d3, EPB-d4 y BZP-3-d5 de CDN Isotopes (Quebec, Canadá). Metanol Grado HPLC y Acido fórmico (98%), ambos de Scharlab (Barcelona, España). Se prepararon soluciones individuales de los PFPCPs por la disolución de 25 mg en 50 ml de metanol, y por disoluciones sucesivas se obtuvieron las soluciones de trabajo. Se usó una mezcla de ILIS 500 µg/L como estándar interno. Todas las soluciones fueron almacenadas a -20 °C.

Membranas

Para el estudio de la remoción de los PFCs se utilizaron 5 membranas (UF, NF y OI), con área de 0.864 m², longitud 1.2 m y diámetro 12.8 mm, y cuyas características se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Características de las membranas usadas en los ensayos de remoción.

Tipo de Membrana	Material	Tamaño	Hidrofili- lidad*	Rango máx. pH	Presión máx. (bar)	Temperatu- ra máx(°C)
ESP04	Polietersulfona	UF	2 (baja)	1.5-12	30	80
AFC99	Poliamida	NF	3	1.5-12	645	80
AFC80	Poliamida	NF	4	1.5-10.5	60	70
AFC40	Poliamida	NF	4	1.5-9.5	60	60
AFC30	Poliamida	OI	4 (alta)	1.5-9.5	60	60

Experimentación

En la experimentación se empleó el sistema de la figura 2.

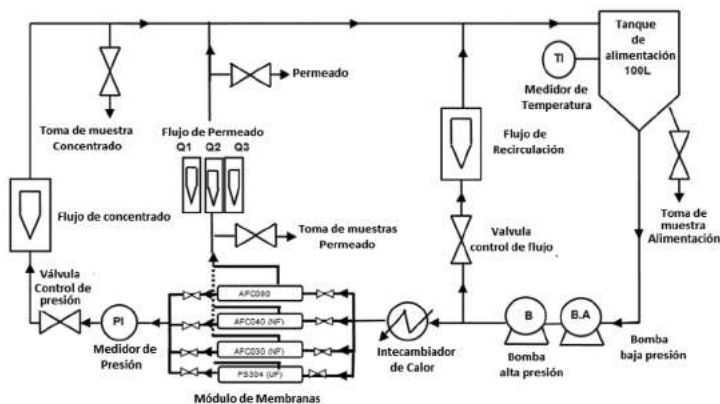
En reflujo total, el permeado y concentrado vuelven siempre al tanque de alimentación para que el sistema funcione de forma cuasi-estacionaria manteniendo el nivel y la concentración en el tanque de alimentación aproximadamente constante (el proceso de ensuciamiento de la membrana y la toma de muestra de permeado pueden alejar levemente el sistema del estado estable), independientemente de las condiciones y el tiempo de operación.

Del tanque de alimentación de la figura 2, la disolución es impulsada desde hasta la membrana por acción de una bomba de baja presión y una bomba de alta presión. El permeado de la membrana, pasa por tres rotámetros y regresa al tanque de alimentación. El concentrado es conducido a la válvula de control de presión para fijar la presión de trabajo deseada en el interior del módulo y finalmente retorna al tanque de alimentación.

La toma de la muestra se realizó tanto en el tanque de alimentación como en el permeado, tan pronto se ha estabilizado el sistema (aproximadamente 5 min), de esta manera puede calcularse el rechazo de la membrana en cada uno de los puntos de la experimentación. En el tanque, las muestras se tomaron a través de la válvula en el inferior del mismo en viales de plástico de 5 mL y fueron almacenadas a -4 °C hasta su análisis. En el permeado se tomaron 110 mL de muestra, que se depositó

en una botella ámbar de vidrio de 125 mL, almacenándose a 5 °C hasta el día que se realizó el análisis de los analitos.

Figura 2. Diagrama del sistema usado en la experimentación. Desarrollado y patentado por el Grupo de Ingeniería de los Procesos de Filtración con Membranas de la Universidad de Cantabria (IPFM-UC) (España)



La experimentación se realizó en tres etapas: a) Primero se hizo la caracterización de cada una de las membranas mediante el test de permeabilidad con agua destilada. b) A continuación se determinó el rechazo salino usando tres disoluciones en agua destilada de NaCl a 0,01M y de las correspondientes concentraciones isotónicas de Na₂SO₄ y CaCl₂ (0,0077M y 0,0073M, respectivamente) para determinar la carga superficial de las membranas. Cada disolución se ensayó de forma independiente con cada una de las membranas. c) Finalmente se evaluó el rechazo de los seis compuestos seleccionados en el presente trabajo para su remoción. Los ensayos de filtración en la tercera etapa fueron realizados usando agua potable declorada, cuyas características están en la tabla 3.

Tabla 3. Se realizó una única caracterización del agua potable usada en la experimentación.

Parámetro	Unidades	Valor
pH	-	8
Turbiedad	NTU	0.24
Conductividad	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	688
Dureza total	$\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$	231
Fe total	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.08
Nitratos	$\text{N-NO}_3^- (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	3.8
Nitritos	$\text{N-NO}_2^- (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	<0.02
Amonio	$\text{N-NH}_4^+ (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	<0.01
Na^+	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	61
K^+	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2
Ca^{2+}	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	59
Mg^{2+}	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	8
$\text{SO}_4^{=}$	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100
Cloruros	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	80
Cloro libre residual	$\text{mg Cl}_2\cdot\text{L}^{-1}$	<0.04

Antes de la experimentación se comprobó la ausencia de los 6 PFCPs en dichas aguas. En los ensayos de remoción, el agua de alimentación se preparó fortificando 118 L de agua potable dechlorada con una mezcla de los 6 compuestos hasta alcanzar la concentración deseada de cada compuesto.

Caracterización de la membrana

Prueba de permeabilidad con agua destilada: se realizó con el fin de evaluar la productividad de la membrana mediante el cálculo del coeficiente de permeabilidad (AW) (Al-Rashdi y col, 2013). La permeabilidad de la membrana se determina por el flujo de agua destilada como función de la presión y depende del tamaño del poro, la porosidad y el espesor de la capa activa de la membrana. El test de permeabilidad se realizó en 3 etapas: a) Evaluación del flujo de permeado frente al tiempo, a las condiciones intermedias de operación (30 bar, 30 °C y 1000 L/h), para determinar el tiempo que el sistema tarda en estabilizarse; b) Estudio de la influencia de las condiciones de operación (Presión, caudal y temperatura) sobre el flujo de permeado y c) prueba de subida y bajada a 30 °C y 1000 L/h variando la presión de forma ascendente (10 a 50 bar) y luego de forma descendente (50 a

10 bar) para determinar la histéresis de la membrana. Una histéresis cercana a cero implica que la disolución es química y físicamente uniforme, un incremento en la histéresis puede ser causado por alteraciones en las propiedades en la superficie de la membrana (composición química, potencial zeta y el grado de hidratación) (Lee et al., 2011).

Rechazo salino: con el rechazo salino se realiza comparaciones entre membranas, puesto que las de NF pueden presentar diferente grado de rechazo de sales. Las membranas en contacto con soluciones acuosas pueden adquirir una carga eléctrica. Estos mecanismos de carga pueden tomar lugar en la superficie exterior de la membrana y en la parte interior del poro debido a la distribución de los iones en la solución para mantener la electroneutralidad del sistema (Baker, 2012). Para determinar la carga de la superficie de las membranas se estudió el rechazo salino de tres sales, NaCl, CaCl₂ y Na₂SO₄.

Remoción de PFCP con tecnología de membranas: la remoción de los 6 PFCPs se hizo con 5 membranas de UF (1), NF (3) y OI (1) (Tabla 4) en 3 etapas, en la primera se determinó la permeabilidad de las membranas con el agua potable. Para ello se hizo el test de permeabilidad a 30 °C y caudales de 400, 1000 y 1600 L/h variando la presión de 10 a 50 bar para las membranas de NF y OI, y de 3 a 15 bar para la de UF. Se evaluó el flujo de permeado vs tiempo. La permeabilidad con agua potable (ADW) se determinó de acuerdo con la ecuación 1.

$$JP = APW * (\Delta P - \Delta \pi) \text{ (Ecuación 1)}$$

JP es el flujo de permeado, ΔP y $\Delta \pi$ la diferencia de presión y presión osmótica a ambos lados de la membrana. Para el agua destilada ($\Delta \pi = 0$) y el coeficiente de permeabilidad (APW) se determinó obteniendo la pendiente de la recta de regresión de JP vs. ΔP .

En la segunda parte se evaluó el efecto de las variables de operación en la remoción de los contaminantes la membrana de NF AFC80 variando el caudal, la presión y la concentración del contaminante, manteniendo la temperatura de trabajo en 30 ± 0.5 °C.

El rechazo de los compuestos estudiados se calculó de acuerdo con la ecuación 2.

$$R (\%) = (C_T - C_p) / C_T \times 100 \text{ (Ecuación 2)}$$

C_T y C_p son la concentración en el tanque de alimentación y en el permeado.

Para determinar la influencia de la presión, caudal y concentración sobre el flujo de permeado (JP), el rechazo (R) del DIC, IBU, CBZ; MePB, BuPB y BZP, y las posibles interacciones entre ellas, se realizó un diseño de experimentos compuesto centrado en las caras ($\alpha=1$) para la remoción de los contaminantes en la membrana AFC80.

Tabla 4. Experimentación para determinar los rechazos en 5 membranas UF, NF y OI.

Membrana	Tecnología	Caudal (L/h)	Presión (bar)	Temp. (°C)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)
AFC080	NF	1000	10, 20, 30, 40, 50	30	50
AFC040	NF	1000	10, 20, 30, 40, 50	30	50
AFC030	NF	1000	10, 20, 30, 40, 50	30	50
AFC099	OI	1000	10, 20, 30, 40, 50	30	50
ESP04	UF	1000	5, 7, 10, 13, 15	30	50

La presión, el caudal y la concentración fueron seleccionadas como los factores en el diseño como las variables principales en los procesos de membranas, cada factor fue evaluado a un nivel alto (+1) y uno bajo (-1). Estos valores fueron seleccionados teniendo en cuenta el rango de presión y caudal en los que puede operar la membrana de NF, y para la concentración se eligió un rango que permitiese evaluar la influencia de esta variable en el proceso, además teniendo en cuenta que los PFCPs se encuentran en el ambiente generalmente a niveles bajos (Lopez de Alda y col, 2003, Daughton, 2004).

En la tercera etapa se comparó la remoción de los PFCP con las 5 membranas.

Métodos Analíticos

A las muestras tomadas (tanque y permeado) se les analizó pH, conductividad, siguiendo las metodologías establecidas en los estándar métodos, y concentración de IBU, DIC, CBZ, BZP, MPB y BPB, por cromatografía UHPLC/EM/EM.

Análisis Cromatográfico

Para la cuantificación de los PFCPs se usó un cromatógrafo UPLC/EM/EM (Waters Corp., Milford, MA, USA), previa extracción en fase solida (SPE). El análisis por UPLC se hizo en un sistema Acquity UPLC (Waters Corp, Milford, MA, USA) equipado con un sistema binario de manejo de solventes. La separa-

ción cromatográfica se hizo con una columna Acquity UPLC BEH, 1.7 μm , 50 mm x 2.1 mm (i.d.) (Waters) con velocidad de flujo de 0.3 mL/min. La columna se mantuvo a 40 °C y el muestreador a 5 °C. La fase móvil en gradiente consistió en agua 0.01% HCOOH/metanol. El porcentaje de metanol se varió: 0 min, 30%; 16 min, 80%; 8.6 min 30%. El tiempo de análisis fue 10 minutos y el volumen de inyección de 100 μL .

Análisis por Espectrometría de masas

Se usó un triple cuádruplo con electrospray (ESI) (Waters Corp., Milford, MA, USA). El gas de secado y el gas de nebulización fue nitrógeno generado por la presurización de aire. El gas del cono y los flujos de gas de solvatación se fijaron en 60 L/h y 1200 L/h, respectivamente. Para el funcionamiento de EM/EM en modo de colisión, se usó argón 99.995%. Se aplicaron voltajes capilares de -3.0 kV (modo de ionización negativa) y 3.5 kV (modo de ionización positiva). La temperatura de la interface se fijó a 500 °C y la temperatura de la fuente a 120 °C. El tiempo en modo SCAN fue de 0.01 s. Se utilizó el software de proceso de datos cuantitativos Masslynx 4.1 (Micromass, Manchester, Reino Unido).

Tratamiento de la muestra

Las muestras del tanque fueron aclimatadas a temperatura ambiente e inyectadas directamente en el UPLC/EM/EM. Las muestras de permeados fueron pre-concentradas 100 veces usando extracción en fase sólida, con cartuchos Oasis HLB (60 mg) marca Waters Corp. (Milford, MA, USA), los cuales fueron pre-acondicionados con 3 ml de MeOH y 3 ml de agua, se hizo pasar 100 ml de muestra a través del cartucho a un flujo lento, luego se dejaron secar al vacío por 30 minutos. Los análisis fueron eluidos con 5 ml de metanol grado CL-EM y el extracto fue evaporado a 50°C por 2 horas. Por último, fue reconstituido con 1mL de metanol-Agua (10:90 v/v).

Para corregir el posible efecto matriz en el análisis de PFCP por UPLC/EM/EM, se usaron compuestos marcados isotópicamente (ILIS) IBU-d3 y DIC-d4 para corregir su correspondiente analíto, EPB-d4 para el MPB y el BPB, y la BZP-3-d5 para corregir la BZP. Antes de la inyección se adicionó 100 μL de una mezcla de ILIS de 500 $\mu\text{g/L}$ a todas las muestras (1 mL) y patrones. La cuantificación se realizó basándose en la respuesta relativa (área de pico de analíto/área del ILIS correspondiente) excepto para los compuestos que fueron cuantificados sin ILIS (CBZ). Finalmente, se inyectaron 100 μL en el sistema UPLC-EM/EM. La cuantificación se hizo con curvas en estándares preparadas en Metanol en un

rango de 2.5-100 µg/L para los permeados de la membrana AFC80 y AFC99, de 2.5-250 µg/L para los de las membranas AFC40 y AFC30 y de 5-500 µg/L para los de la membrana ESP04.

Cada 12 a 15 muestras se inyectó una curva de calibración al inicio y al final para corregir el posible cambio de sensibilidad del equipo, la cuantificación se hizo con la curva promedio y se incluyeron controles de calidad (QC) al nivel medio (50 µg/L) cada 2-3 muestras, para garantizar la confiabilidad de los datos. A los QCs se les hizo el mismo tratamiento que a una muestra y se calculó el porcentaje de recuperación (%Rec).

Resultados

Los resultados incluyen lo siguiente:

Caracterización de la membrana: permeabilidad con agua destilada (AW)

Se comprobó que, a caudal y temperatura constante, el flujo de permeado en general se estabilizó después de 5 minutos en las diferentes membranas, por lo que este es el tiempo que se estableció entre cada toma de muestra después del cambio de presión en el sistema.

La variación del caudal cuando se mantuvo constante la temperatura (30°C), no generó un cambio significativo en la permeabilidad (AW) de la membrana de acuerdo con la pendiente de cada recta ($JP=Aw*(\Delta P)$) por lo que se puede concluir que el caudal de recirculación no modifica notablemente la permeabilidad de la membrana.

El aumento de la temperatura generó un mayor flujo de permeado, debido al efecto de la temperatura sobre la viscosidad y por consiguiente sobre el JP. La permeabilidad de las membranas aumentó al cambiar las condiciones de trabajo de 25 a 40°C.

La membrana de UF presentó la mayor permeabilidad, siendo el orden decreciente de acuerdo con sus valores de Aw: ESP04 > AFC030 > AFC040 > AFC080 > AFC099, lo que indica que la membrana ESP04 posee un mayor tamaño de poro, que es característico de las membranas de UF, por consiguiente, tiene la mayor productividad en términos de flujo de permeado. Dentro del rango de tamaño de la NF, la membrana AFC30 es la que posee mayor permeabilidad, seguida por la AFC40 y, por último, la AFC80 que es más cercana a la OI, que es el tipo de membrana con menor tamaño de poro y, por ende, con menor flujo de permeado por unidad de área.

Ninguna de las membranas presentó histéresis lo que indica que la disolución fue química y físicamente uniforme, y los valores reportados de permeabilidad en esta prueba inicial, son utilizados para determinar el grado de ensuciamiento de las membranas y la eficiencia de las limpiezas en caso de ser requeridas, mediante la relación de AW antes de la experimentación y AW después de la experimentación o limpieza según sea la histéresis. Una histéresis cercana a cero implica que la disolución es química y físicamente uniforme, un incremento en la histéresis puede ser causado por alteraciones en las propiedades en la superficie de la membrana (composición química, potencial zeta y el grado de hidratación) y, por ende, debe realizarse limpieza a la membrana.

Caracterización de las membranas: rechazo salino

La membrana AFC30 se clasificó como catiónica ya que rechaza los aniones SO_4^{2-} , pero atrae los cationes Ca^{2+} , de acuerdo con el orden de rechazo salino ($\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2$). En el caso de la membrana AFC40, el rechazo fue un poco menor para el NaCl que para CaCl_2 , lo que la categoriza como una membrana neutra según este método. Para la membrana AFC80, el orden en el rechazo salino se dio de acuerdo con el tamaño molecular, es decir $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$, esto confirma el carácter neutro de la membrana. Como los 6 PFCPs podrían estar ionizados, no habría problema si se aumentan las concentraciones de ellos cuando es usada la membrana AFC80, porque esta tiene carácter neutro.

Remoción de PFCP en agua potable: permeabilidad con agua potable: la prueba de permeabilidad con agua potable tuvo disminución de la permeabilidad de la membrana comparada con la del agua destilada. Una característica de las membranas de NF es su capacidad para remover eficientemente la conductividad del agua. La conductividad promedio del agua de trabajo fue $683 \mu\text{S}/\text{cm}$ que permaneció invariable con la adición de los PFCP, y para el agua destilada fue siempre $< 2 \mu\text{S}/\text{cm}$. Esta diferencia en conductividad es una de las principales causas de la diferencia entre AW y ADW. El rechazo de conductividad del agua potable en las membranas evaluadas fue directamente proporcional a la presión de trabajo, entre 89 y 95% para la membrana AFC80, 58 y 72% para la AFC40 y, 64 y 74% para la AFC30. La membrana de OI (AFC99) removió la conductividad en todos los casos por encima del 99%, y la UF estuvo alrededor del 10%, lo cual se debe a que la UF no retiene especies pequeñas, como los iones, porque tiene un tamaño de poro más grande que la NF, y en cambio por OI se pueden remover especies pequeñas.

Rechazo de PFCP

El MePB, BuPB y BZP no se detectaron en las muestras del tanque de alimentación ni en el permeado, por lo que no se pudo evaluar el rechazo de estos compuestos. Antes de iniciar la experimentación se recirculó la disolución a través de todas las membranas para asegurar homogeneidad, esto pudo causar la adsorción de los compuestos sobre la superficie de las membranas.

Una mezcla de los 6 PFCP con concentración de 40 $\mu\text{g/L}$ se recirculó por la membrana AFC80 por 60 minutos. La BZP y el MePB no fueron detectados, y solo pudo cuantificarse el BPB, el cual después de 60 minutos de recirculación la concentración fue aproximadamente 32 $\mu\text{g/L}$, disminuyendo hasta casi un 90% después de 180 minutos.

Como el área superficial de cada módulo de membranas fue 0.864 m^2 , podría ser que cuando la recirculación es por solo el módulo AFC80, la posible adsorción del BuPB ocurra más lentamente, mientras que al recircular a través de todas las membranas (área superficial de 3.456 m^2), la adsorción pudo ocurrir 4 veces más rápido. Se ha reportado que la retención de algunos compuestos hidrofóbicos ($\text{Log}_{\text{KOW}} > 3$) está dada por la adsorción (Nghiem y col, 2006).

Efecto de las variables de operación en el rechazo de PFCP: Membrana AFC80

El flujo de permeado (JP) aumentó con la presión, como se comprobaron en los trabajos de (Arsuaga y col, 2008, Vergili, 2013), y disminuyó ligeramente al aumentar la concentración de los contaminantes. El flujo de permeado se redujo un 16% con la disolución de trabajo, y solo 5% de disminución en el flujo cuando se pasa de una concentración de 10 a 90 $\mu\text{g/L}$ de PFCP en el agua.

El caudal de recirculación tampoco presentó una influencia de importancia en la productividad de la membrana, cuando se usó agua con los PFCP. La permeabilidad de la membrana varió entre 2 y 3% cuando se modificó el caudal de trabajo, lo que concuerda con lo obtenido con agua destilada.

En general, un aumento de la presión presentó un ligero incremento en el rechazo para los 3 compuestos (Arsuaga y col, 2008). En este caso, el caudal de recirculación tampoco generó un efecto significativo en el rechazo, aunque la tendencia es que a mayor caudal aumenta la remoción, por ejemplo, para el DIC a 10 bar de presión se aprecia una leve diferencia en el % rechazo (<1%) en función del caudal.

Al aumentar la concentración se incrementó el rechazo. Esto está relacionado con las características de las membranas y de los compuestos en solución (Arsuaga

y col, 2008), que en el caso del DIC, el IBU y la CBZ hay dependencia del rechazo en función de la concentración inicial (Vergili, 2013).

Según el estudio de rechazo salino, la membrana AFC80 no posee carga superficial y presenta el menor tamaño de poro (Menor AW). La retención en la membrana AFC80 ocurre por diferencia de tamaño, de manera que el orden de retención es DIC>CBZ>IBU, que corresponde al rechazo de mayor a menor PM (296,2>236,3>206,3 g/mol), respectivamente, sin embargo, en esta membrana los compuestos son retenidos por encima del 98% y las diferencias entre estos no son representativas.

Según el análisis estadístico, con el programa Minitab 15, el mayor efecto sobre el JP lo presenta la presión, seguido por el caudal, mientras que la concentración no presenta efectos significativos sobre la productividad de la membrana. Todas las posibles combinaciones entre variables, afectan el flujo de permeado, sin embargo, dada la baja variabilidad en los resultados, no son tan evidentes.

Como se observa en la figura 3, la concentración (efecto C) es la variable que presenta un mayor efecto sobre el rechazo de los 3 PPCPs estudiados. Para el DIC (figura 3a), por otro lado, el caudal (efecto A) y la combinación de caudal-concentración (efecto AC) presentan un efecto significativo, es decir, que existe una interrelación entre ambas variables que afecta el % rechazo de este compuesto. Para las demás variables, no hay evidencia (en el rango estudiado) de la presencia de un efecto significativo para un nivel de confianza del 95% y, por tanto, no se tienen en cuenta. En el caso del IBU, la presión (efecto B) y la combinación entre la presión y la concentración (efecto BC) son estadísticamente significativos en el proceso de remoción de IBU (figura 3b). Por otro lado, la concentración en la alimentación es el único efecto que tiene importancia sobre el rechazo de la CBZ en la nanofiltración con la membrana AFC80, con lo reportado por (Vergili, 2013). De manera que el caudal, la presión y las diferentes combinaciones entre ellas, al menos en el rango estudiado, no afectan de forma significativa la remoción de la CBZ (figura 3c).

En la interacción Caudal-Presión, el mayor JP se da a mayor caudal y mayor presión, además fue notable que es mucho menor el efecto del caudal a presiones altas.

En el caso de la interacción Caudal-Concentración, el mayor flujo de permeado se logró combinando un caudal de 1600 L/h a una concentración de 90 µg/L, en este caso el efecto del caudal es mucho menor a concentraciones bajas. El efecto entre las variables es inverso, a un caudal de 1600 L/h, al aumentar la concentración incrementa el JP, y a 400 L/h un incremento en la concentración generó una leve disminución en la productividad.

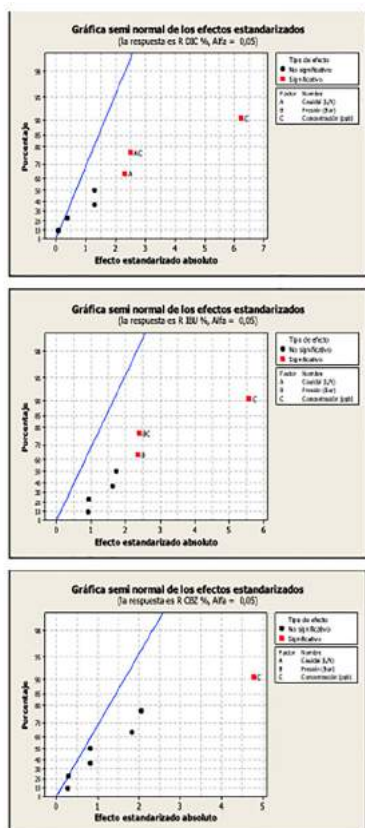
Para la combinación Presión-Concentración, el mayor JP se obtuvo a 90 µg/L, en este caso el efecto de la presión es imperceptible, es decir, tanto a presiones al-

tas y bajas se obtuvo un JP similar, mientras que a concentraciones bajas, el efecto de la presión es mucho más marcado. Adicionalmente, a 20 bar el aumento de la concentración incrementó el JP en mayor proporción que a presiones altas.

Para el rechazo de DIC, el IBU y la CBZ, el comportamiento de las variables es similar en todos los casos. No parece existir una interacción entre el caudal y la presión sobre el rechazo y, la combinación de caudales altos con presiones altos son los que maximizan el rechazo de los 3 compuestos.

Se presentó un menor efecto del caudal y la presión a concentraciones altas donde la remoción es prácticamente la misma. Por otro lado, a concentraciones bajas, el efecto del caudal es mucho mayor que el efecto de la presión en todos los casos. La concentración tiene un efecto positivo sobre la remoción, a mayor concentración mayor eliminación.

Figura 3. Gráfica semi-normal de los efectos estandarizados sobre el %rechazo de IBU, DIC y CBZ



Debido a la alta retención de los compuestos en la membrana AFC80, no fue posible sacar conclusiones contundentes en cuanto al efecto de las variables de operación sobre la remoción, ya que esta membrana remueve DIC, IBU y CBZ, independientemente de la presión, el caudal y la concentración (en el rango estudiado) que se le aplique al sistema.

Rechazo de PFCP en membranas de NF: Interacciones electrostáticas

Los rechazos para el IBU, DIC y CBZ fueron muy similares en las membranas AFC040 y AFC030, para las diferentes condiciones de presión, mientras que, en la AFC080, los rechazos fueron cercanos al $99\% \pm 1\%$ para los tres compuestos. Estos resultados pueden explicarse de acuerdo con el tamaño de poro, la carga superficial de la membrana, la carga de los compuestos analizados y las interacciones entre ellas.

De acuerdo con las características de las membranas, la AFC80 no posee carga superficial y presenta el menor tamaño de poro (Menor A_w) en el rango estudiado, por lo que el mecanismo de rechazo es básicamente la exclusión por tamaño. En el caso de las membranas AFC40 y AFC30, que están cargadas negativamente en la superficie, la retención de los compuestos se da tanto por exclusión de tamaño como por interacciones electrostáticas entre la superficie de la membrana y los compuestos al pH de trabajo.

Tanto el DIC como el IBU, compuestos cargados negativamente al pH de trabajo (alrededor de 8) (Vergili, 2013, Verliefe y col, 2008), fueron altamente retenidos en la membrana AFC80 (neutra) y en menor proporción en las membranas AFC30 y AFC40 ambas con carga superficial negativa. El rechazo de DIC e IBU fue levemente mayor en la membrana AFC40 que en la AFC30, contrario a lo que podría esperarse por la mayor carga negativa en la superficie de la membrana AFC30. Este hecho parece tener relación con la presencia de iones Ca^{2+} en el agua matriz.

En el caso de la CBZ, un compuesto neutro, presenta un rechazo alrededor del $98\% \pm 1\%$ en la membrana AFC80, y en las AFC40 y AFC30 la retención es prácticamente la misma, del orden del 90 al $92\% \pm 4\%$, pero menor en comparación con el IBU y el DIC, este comportamiento se debe al tamaño de los contaminantes (tabla 1) y a la relación entre la carga de la superficie de las membranas y la carga de los compuestos.

De acuerdo con los rechazos de los compuestos por su PM, radio molecular, momento dipolar y log K_{ow} , evaluados a 30 bar y 1000 L/h, se comprobó que la retención en la membrana AFC80 se da por diferencia de tamaño, en el orden: DIC>CBZ>IBU, que corresponde al rechazo de mayor a menor peso molecular

(296,2>236,3>206,3 g/mol), respectivamente, sin embargo, en esta membrana todos los compuestos son retenidos por encima del 99% \pm 1% y las diferencias entre estos no son representativas.

Con las membranas AFC40 y AFC30, el orden de retención es DIC>IBU >CBZ, el mismo orden reportado por Radjenovic y col, 2008, Vergili, 2013, para membranas hidrofílicas y de carga negativa de diferentes composiciones (polieter-sulfona o poliamida aromática). Este comportamiento se explica porque en estas membranas, la separación se realiza por la acción conjunta del efecto de exclusión por tamaño y las interacciones electrostáticas con la superficie de la membrana.

Como las membranas AFC40 y AFC30 tienen carga negativa, rechazan mayoritariamente el IBU y DIC, cargados negativamente al pH de trabajo, conservando la relación con el PM, sin embargo, el rechazo para la CBZ (PM mayor) es menor debido a que este compuesto no posee carga y posee un gran momento dipolar que favorece el paso a través de las membranas (Kimura y col, 2004). Estos resultados indican que el mecanismo predominante en la separación en las membranas AFC40 y AFC30 es la retención por repulsión de cargas, para compuestos de PM semejante y por la diferencia de tamaño. (Nghiem y col, 2005, Bellona; Drewes, 2005, Xu. y col, 2005) han evaluado varios productos farmacéuticos a diferentes pH de operación, con el fin de determinar el efecto de la carga de la membrana, confirmando el hecho de que el mecanismo que gobierna la separación es la repulsión por cargas.

Se comprobó que los compuestos con cargas negativas presentaron mayor dificultad de paso a través de la membrana AFC40 que en la AFC30. Este comportamiento se explica por el hecho de que el agua base matriz contiene Ca²⁺ en disolución, que afectan al proceso de separación (Bellona; Drewes, 2005). Por esto, el rechazo de DIC e IBU fue levemente mayor en la membrana AFC40 que en la AFC30, por la mayor carga negativa en la superficie de la membrana AFC30, que parece tener relación con la presencia de iones Ca²⁺ en el agua matriz. El calcio es atraído en mayor grado por la membrana AFC30 debido a su carga superficial más negativa, compensándose en cierta medida esa diferencia de carga, acercándose su comportamiento al de la AFC40 desde el punto de vista eléctrico, y por tanto, el mecanismo de separación por tamaño de poro será el hecho diferenciador de ambas membranas (Bartels y col, 2005).

En el caso de la CBZ, ocurre un comportamiento contrario a causa de su momento dipolar, como lo han reportado (Nghiem y col, 2006, Amy y col, 2005). Además, las tres membranas son altamente hidrofílicas, por lo que las moléculas con mayor momento dipolar ven favorecido su paso a través de las membranas ensayadas, comportamiento que se da a la inversa con el coeficiente de partición octanol-agua expresado como log Kow, el cual indica que cuanto mayor sea, más

hidrofóbica será la molécula. Verliefde y col, 2007, comprobaron que en función de dicho valor existen tres rangos, $\log Kow < 1$ compuestos hidrofílicos, $1 < \log Kow < 3$ compuestos transfilicos y $\log Kow > 3$ altamente hidrofóbicos, situándose la CBZ en el segundo grupo, y el IBU y DIC en el tercero, confirmando de que los mayores rechazos son para las moléculas más hidrofóbicas (Yoon y col, 2007).

Para las membranas AFC40 y AFC30 hay una ligera tendencia a disminuir la retención con el aumento de la presión (10 a 50 bar), esto puede explicarse porque al aumentar la presión, el fenómeno de polarización por concentración es mayor debido a la conducción de los compuestos hacia la superficie de la membranas, lo que puede ocasionar una disminución en la retención de los compuestos (Semião; Schäfer, 2011), pero en este caso, la disminución en el rechazo en ambas membranas son muy bajos, del orden del 1 al 4%.

Rechazo de PFCP por las membranas: comparación UF, NF y OI

Se evaluó la remoción de los PFCP a un caudal de 1000 L/h, 30°C y 50 µg/L. La membrana ESP04 de UF, no retuvo el IBU y el rechazo fue menor al 40% para el DIC y la CBZ. La UF, entre las evaluadas, es la tecnología con rango de tamaños de poro más grande (entre 0,01- 0,1 µm) y generalmente es usada para la remoción de materia orgánica (MO) disuelta en los tratamientos de potabilización (Xia y col, 2004, Mierzwa y col, 2008, Arnal y col, 2009). En los procesos de UF, la separación en función del tamaño, partículas mayores al tamaño de poro son rechazadas o removidas, mientras que las más pequeñas atraviesan la membrana llegando al permeado (Liu, 2014).

Entre IBU, DIC y CBZ, el primero es el que menor PM posee, por lo que no es sorprendente su nula retención, por otra parte, la retención del DIC y CBZ, aunque baja, puede explicarse, además del tamaño, ligeramente mayor al del IBU, por procesos de adsorción en la superficie de la membrana, debido a que su $\log Kow$ es > 3 , ósea son compuestos hidrofóbicos y tienen la tendencia a ser adsorbidos (Comerton y col, 2007).

Vona y col, 2015, evaluaron la remoción de diferentes compuestos farmacéuticos incluyendo, entre otros, el IBU y el DIC, en aguas residuales sintéticas, comprobando que la UF es prácticamente ineficiente en la remoción de estos compuestos y que es necesaria la combinación con otros tratamientos para mejorar los rechazos de los PPCs. Jermann y col, 2009, reportaron el efecto de la presencia de MO en la remoción de IBU y estradiol, y evaluaron los procesos de adsorción de los microcontaminantes en la superficie de la membrana de UF, encontrando que el ensuciamiento de la membrana por ácidos húmicos condujo a un aumento significativo en la retención de estradiol (alrededor del 40%), mientras fue insigni-

ficante para el IBU, sin embargo, la UF en ausencia de la MO no fue eficiente en la remoción de los contaminantes (Jermann et al., 2009), adicionalmente, Chen y Deng, 2013, sugieren que la presencia de ácidos húmicos podría aumentar la remoción por la formación de complejos entre los ácidos húmicos y los PFCP (específicamente la Benzofenona-3), lo que acentúa el rechazo por exclusión por tamaño.

Es evidente, que la UF por sí sola no es una tecnología adecuada para la eliminación de este tipo de compuestos, por lo que para mejorar la eficiencia de remoción se puede usar la UF como pre-tratamiento de otros sistemas como la NF, OI e incluso sistemas biológicos, o en combinación con diferentes procesos convencionales de tratamiento (Neale; Schäfer, 2012, Acero y col, 2012, Vona y col, 2015). Acero y col, 2012, estudiaron la presencia de 11 contaminantes emergentes (entre ellos el DIC) en el efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales, la cual combinaba varios tratamientos, pre-tratamiento con adsorción de carbón activado en polvo y/o de coagulación seguidos por UF y UF seguido de tratamiento de carbón activado granular. En todos los casos la remoción de los contaminantes mejoró comparada con el tratamiento único por UF, siendo más eficientes aquellos que usaban carbón activado.

En la NF, en el rango 0.001–0.01 μm , la retención de los contaminantes es muy superior (>90% en todos los casos) comparada con la obtenida para la UF, esto se debe a que en las membranas de NF, el rechazo depende no solo de la exclusión por tamaño, sino que también intervienen las interacciones electrostáticas entre los iones y la superficie cargada de la membrana. Vona et al., 2015, evaluaron la UF, la NF y la combinación entre ambas en la remoción de diferentes compuestos farmacéuticos, concluyendo que en general, la NF es el mejor tratamiento individual en la eliminación de los contaminantes, pero justifican que la combinación de UF + NF es el tratamiento que resulta más eficiente para la remoción de los residuos farmacéuticos.

En los procesos de NF influyen la retención de los contaminantes, la exclusión por tamaño, repulsión electrostática y la hidrofobicidad de los compuestos (Vergili, 2013), y de parámetros de funcionamiento de la membrana como la presión transmembrana, la velocidad tangencial, pH y la temperatura. Acero y col, 2010, observaron que el aumento del pH tiene un efecto ligeramente positivo en la retención en membranas de NF, debido a la repulsión electrostática a un pH alto.

En la OI, membrana con tamaño de poro más pequeño (<0,001 μm), la retención del IBU, el DIC y la CBZ, fue prácticamente completa (>99%), lo que es un resultado esperado teniendo en cuenta el PM de los compuestos. Existen diferentes teorías sobre el mecanismo de retención en la OI, la más aceptada la

de Gupta y col, 2012, quienes argumentan que el porcentaje de rechazo es directamente proporcional al número de átomos de carbono, es decir, el PM de las especies, pero que también interviene la geometría de la molécula, además se ha podido confirmar que el porcentaje de rechazo aumenta a medida que incrementa el PM o el tamaño de la molécula (Gupta y col, 2012; Coday y col, 2014), y que cada tipo de membrana tiene su propio porcentaje de rechazo.

Así como la NF, la OI ha sido propuesta como una alternativa en la eliminación de contaminantes emergentes y en general es usada en combinación con la NF (Kimura y col, 2004, Radjenovic y col, 2008, Dolar y col, 2012, Dolar y col, 2013, Al-Rifai y col, 2011), ya que se han obtenido remociones muy altas.

La similitud entre los rechazos para la membrana AFC99 y AFC80, se debe a que ésta última, aunque es una membrana de NF, posee el tamaño de poro más pequeño dentro de esta clasificación, acercándose a la OI, la principal diferencia entre ellas es la productividad (J_p), siendo un poco mayor para la AFC80.

Evaluación del ensuciamiento de las membranas

Si el criterio de ensuciamiento es $FD < 10\%$ o $MPR > 90\%$, solo la membrana de UF tuvo ensuciamiento leve significativo cuando se usó agua potable fortificada a $50 \mu\text{g/L}$ de los PPCPs. El FD para la membrana AFC99 fue ligeramente negativo, esto es que el flujo de permeado de agua destilada después de la experimentación fue un poco mayor que el inicial, pero puede interpretarse como ensuciamiento cero.

Aunque con la experimentación realizada el ensuciamiento de las membranas no fue significativo, en el rango de presiones y concentraciones evaluados, este es uno de los parámetros más críticos en los procesos de membranas y es básicamente el que define la vida útil de las membranas (Bellona, 2004).

Conclusiones

El MPB, BPB y BZP pudieron ser adsorbidos en la superficie de la membrana o en algún componente del sistema, durante la homogeneización previa a la experimentación, por lo que no fue posible evaluar el rechazo de estos compuestos mediante las membranas.

La UF no fue adecuada para la remoción. Para el DIC y la CBZ no fue mayor al 30-40%, mientras que el IBU fue retenido en un 3% a presiones altas.

El IBU, DIC y CBZ tuvieron remociones superiores al 99% con la membrana de OI (AFC99), a todas las presiones evaluadas.

Tanto la OI como la NF son adecuadas para la remoción de los PFCP. La membrana de OI (AFC99) presentó remociones superiores al 99% mientras que la AFC80 fue alrededor del 98%, por otro lado, las membranas AFC40 y AFC30, la retención fue 88 - 98% para la CBZ y superiores al 96% para el IBU y el DIC.

La presión es el efecto con mayor significancia sobre el flujo de permeado en la NF (membrana AFC80) de agua potable fortificada con contaminantes emergentes.

En las membranas de NF al pH evaluado, el rechazo se da por el efecto combinado de la exclusión por tamaño, y las interacciones de la superficie y las moléculas en estudio, mientras que en la OI y la UF intervinieron principalmente la exclusión por tamaño y la adsorción en la superficie de la membrana.

La elección de la membrana de NF se realizó en función de las necesidades de remoción y productividad en términos de flujo de permeado (JP). Si el interés es alcanzar el mayor % rechazo, independientemente del flujo de permeado, la membrana AFC80 es la opción más apropiada, sin embargo, si se desea una retención alta y al mismo tiempo un mayor flujo de permeado, la elección debe ser la membrana AFC30, que permite obtener la mayor cantidad de agua tratada por unidad de tiempo y de área.

En las condiciones evaluadas de concentración y presión, las membranas de OI y NF no sufrieron procesos de ensuciamiento cuando se filtró el agua potable (FD <10%), pero la membrana de UF sí sufre un ligero ensuciamiento.

Referencias

- Acero J.L.; Benitez F.J.; Teva F.; Leal A.I. (2010); *Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration*. Chemical Engineering Journal. 163:264-272.
- Acero J.L.; Javier-Benitez F.; Real F.J.; Teva F. (2012); *Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent*. Chemical Engineering Journal. 210:1-8.
- Al-Rashdi B.A.M.; Johnson D.J.; Hilal N. (2013); *Removal of heavy metal ions by nanofiltration*. Desalination. 315:2-17.
- Al-Rifai J.H.; Khabbaz H.; Schäfer A.I. (2011); *Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems*. Separation and Purification Technology. 77:60-67.
- Amy G.; Kim T.U.; Yoon J.; Bellona C.; Drewes J.; Pellegrino J.; Heberer T. (2005); *Removal of micropollutants by NF/RO membranes*. Water Supply. 5:25-33.
- Arnal J.M.; Garcia-Fayos B.; Verdu G.; Lora J. (2009); *Ultrafiltration as an alternative membrane technology to obtain safe drinking water from surface water: 10 years of experience on the scope of the AQUAPOT project*. Desalination. 248:34-41.

- Arzuaga J.M.; López-Muñoz M.J.; Aguado J.; Sotto A. (2008); *Temperature, pH and concentration effects on retention and transport of organic pollutants across thin-film composite nanofiltration membranes*. *Desalination*, 221:253-258.
- Baker R. 2012. *Membrane Technology and Applications*, Wiley, Pp. 15.87. Nueva Jersey, USA.
- Bartels C.; Franks R.; Rybar S.; Schierach M.; Wilf M. (2005); *The effect of feed ionic strength on salt passage through reverse osmosis membranes*. *Desalination*. 184:185-195
- Bellona C.; Drewes J.E. (2005); *The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes*. *Journal of Membrane Science*, 249:227-234.
- Bellona C.; Dreewes J.; Xu P.; Amy G. (2004); *Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatmenta literature review*. *Water Research*, 38: 2795-2809.
- Ben W.; Qiang Z.; Pan X.; Chen M. (2009); *Removal of Veterinary Antibiotics from Sequencing Batch Reactor (SBR) Pretreated Swine Wastewater by Fenton's Reagent*. *Water Research* 43(17):4392-4402.
- Bolong N.; Ismail A.F.; Salim M.R.; Matsuura T. (2009); *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal*. *Desalination*, 239: 229-246.
- Brausch J.; Rand G. (2011); *A Review of Personal Care Products in the Aquatic Environment: Environmental Concentrations and Toxicity*. *Chemosphere* 82(11):1518-32.
- Coday B.D.; Yaffe B.G.; Xu P.; Cath T.Y. (2014); *Rejection of Trace Organic Compounds by Forward Osmosis Membranes: A Literature Review*. *Environmental Science & Technology*, 48:3612-3624.
- Comerton A.M.; Andrews R.C.; Bagley D.M.; Yang P. (2007); *Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds*. *Journal of Membrane Science*. 303:267-277.
- Chen X.; Deng H. (2013); *Effects of electric fields on the removal of ultraviolet filters by ultrafiltration membranes*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 393:429-437.
- Daughton C.G. (2004); *Non-regulated water contaminants: emerging research*. *Environmental Impact Assessment Review*. 24:711-732.
- Dolar D.; Košutić K.; Ašperger D. 2013. *Influence of adsorption of pharmaceuticals onto RO/NF membranes on their removal from water*. *Water, Air, and Soil Pollution*. 224:1377-1391
- Dolar D.; Zokić T.; Košutić K.; Ašperger D.; Pavlović D. (2012); *RO/NF membrane treatment of veterinary pharmaceutical wastewater: Comparison of results*

- obtained on a laboratory and a pilot scale. *Environmental Science and Pollution Research*. 19:1033-1042.
- Espugas S.; Bila D.M.; Krause L.G.T.; Dezotti M. (2007); *Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents*. *Journal of Hazardous Materials*. 149,:631-642.
- García-Vaquero N.; Lee E.; Jiménez R.; Cho J.; López J.A. (2014); *Comparison of drinking water pollutant removal using a nanofiltration pilot plant powered by renewable energy and a conventional treatment facility*. *Desalination*, 347: 94-102.
- Gupta V.K.; Ali I.; Saleh T.; Nayaka A.; Agarwal S. (2013); *Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview*. *RSC Advances*. 2:6380-6388.
- Jermann D.; Pronk W.; Boller M.; Schäfer A.I. (2009); *The role of NOM fouling for the retention of estradiol and ibuprofen during ultrafiltration*. *Journal of Membrane Science*, 329:75-84.
- Kimura K.; Toshima S.; Amy G.; Watanabe Y. (2004); *Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes*. *Journal of Membrane Science*. 245:71-78.
- Lee S.; Lee E.; Elimelech M.; Hong S. (2011); *Membrane characterization by dynamic hysteresis: Measurements, mechanisms, and implications for membrane fouling*. *Journal of Membrane Science*. 366:17-24.
- Li D.; Min Y.; Jianying H.; Yu Z.; Hong C.; Fen, J. (2008); *Determination of Penicillin G and Its Degradation Products in a Penicillin Production Wastewater Treatment Plant and the Receiving River*. *Water Research* 42(1-2):307-17.
- Liu C. 2014. *Advances in Membrane Technologies for Drinking Water Purification*. In: *Comprehensive Water Quality and Purification*. Elsevier; Amsterdam, Holanda.
- Lopez de Alda M.J.; Díaz-Cruz S.; Petrovic M.; Barceló D. (2003); *Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry of selected emerging pollutants (steroid sex hormones, drugs and alkylphenolic surfactants) in the aquatic environment*. *Journal of Chromatography A*. 1000:503-526.
- Luo Y.; Guo W.; Ngo H.H.; Nghiem L.D.; Hai F.I.; Zhang J.; Liang S.; Wang X.C. (2014); *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*. *Science of The Total Environment*, 473-474:619-641.
- Mierzwa J.C.; Hespanhol I.; Da Silva M.; Rodrigues L.; Giorgi C. (2008); *Direct drinking water treatment by spiral-wound ultrafiltration membranes*. *Desalination*. 230:41-50.

- Neale P.A.; Schäfer A.I. (2012); *Quantification of solute–solute interactions in steroidal hormone removal by ultrafiltration membranes*. Separation and Purification Technology. 90:31-38.
- Nghiêm L.; Schäfer A.I.; Elimelech, M. (2005); *Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes*. Environmental Science & Technology. 39:7698-7705.
- Nghiêm L.; Schäfer A.I.; Elimelech, M. (2006); *Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane*. Journal of Membrane Science 286: 52-59.
- Radjenovic J.; Petrovic M.; Ventura F.; Barceló D. (2008); *Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment*. Water Research. 42:3601-3610.
- Semião A.J.C.; Schäfer A.I. (2013); *Removal of adsorbing estrogenic micropollutants by nanofiltration membranes*. Part A—Experimental evidence. Journal of Membrane Science. 431:244-256.
- Sodré F.; Jardim W.F. (2010); *Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue*. Water Air and Soil Pollut. 206:10-21-
- Vergili I. (2013); *Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources*. Journal of Environmental Management. 127:177-187.
- Verliefde A; Cornelissen E.; Heijman S.; Verberk J.; Amy G.; Van Der Bruggen B.; Van Dijk J.C: (2008); *The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration*. Journal of Membrane Science. 322:52-66.
- Vona A.; Di Martino F.; Garcia-Ivars J.; Pico Y.; Mendoza-Roca J.A.; Iborra-Clar M.I. (2015); *Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals*. Journal of Water Process Engineering. 5:48-57.
- Vulliet E.; Cren-Olive C.; Grenier-Loustalot M. (2011); *Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters*. Environmental Chemistry Letters. 9 (1):103-114.
- Wilkinson J.; Peter S.; Hooda J.B.; Stephen B.; Swinden J. (2017); *Occurrence, Fate and Transformation of Emerging Contaminants in Water: An Overarching Review of the Field*. Environmental Pollution. 231:954-70.
- Xia S.; Li X.; Liu R.; Li G. (2004); *Study of reservoir water treatment by ultrafiltration for drinking water production*. Desalination, 167:23-26.
- Xu P.; Drewes J.E.; Bellona C.; Amy G.; Kim T.U.; Adam M.; Heberer T. (2005); *Rejection of Emerging Organic Micropollutants in Nanofiltration–Reverse Osmosis Membrane Applications*. Water Environ Res. 77(1):40-8.

Yoon Y.; Westerhoff P.; Snyder S.A.; Wert E.C.; Yoon J. (2007); *Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes*. *Desalination*, 202:16-23.

Sección 3. Tecnologías adsorptivas

Capítulo 3.1 Remoción de metales pesados presentes en efluentes acuosos aplicando arcillas naturales de diferente morfología como adsorbentes

Erika Padilla Ortega¹

Roberto Leyva Ramos²

Nahúm Andrés Medellín Castillo³

¹Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, UASLP
Av. Dr. Manuel Nava No. 6, CP 78210, San Luis Potosí, México +52(444)826-2440
Correo: erika.padilla@uaslp.mx

²Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, UASLP
Av. Dr. Manuel Nava No. 6, CP 78210, San Luis Potosí, México +52(444)826-2440
Correo: rlr@uaslp.mx

³Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, UASLP
Av. Dr. M. Nava No. 8, CP 78290, San Luis Potosí, SLP, México
Correo: nahum.medellin@uaslp.mx

Introducción

La contaminación del agua es un fenómeno ambiental que se ha agravado con el desarrollo industrial, especialmente en las últimas décadas. Las fuentes de contaminación pueden ser muy diversas; sin embargo, las más importantes son las descargas y emisiones industriales. Los efluentes de los procesos industriales contienen desechos contaminantes orgánicos e inorgánicos que son, en su mayoría, generados como subproductos o residuos; estos efluentes son vertidos en los cauces naturales de ríos y lagos, provocando daños a los organismos vivos del medio acuático y representando un serio peligro para la salud del hombre y de los animales. Sustancias como los compuestos aromáticos, pesticidas, materiales radiactivos y metales pesados, representan un serio riesgo para la vida de los seres humanos y afectan directamente a los ciclos biológicos e hidrológicos (Mendie, 2005).

Las fuentes de contaminación del agua se clasifican en naturales y antropogénicas. Las primeras se derivan de procesos propios de la naturaleza tales como las erupciones volcánicas, huracanes, ciclones y tornados, mientras que la contaminación de origen antropogénico es causada por actividades del hombre como la agricultura, ganadería y actividades mineras, entre otras (Mendie, 2005).

Metales pesados como el Pb(II), Cd(II) y Ag(I), entre otros, son contaminantes tóxicos del agua superficial y subterránea, aún en concentraciones por debajo de 10 ppm. Por otro lado, algunos metales como el Zn(II), Cr(III) y Cu(II) son esenciales para la salud humana, pero son dañinos cuando se encuentran a concentraciones por encima de los límites máximos permisibles. En sistemas acuosos una de las principales fuentes de contaminación de metales pesados, son las descargas de aguas residuales provenientes de actividades mineras y metalúrgicas. Por lo anterior es necesario estudiar y desarrollar alternativas para la eliminación de metales pesados tóxicos presentes en el agua y así reducir el riesgo de enfermedades e impacto ambiental (Lin y Juang, 2002; Bradl y col., 2005; Padilla-Ortega y col., 2011).

Los metales pesados presentes en aguas residuales se pueden eliminar por diversos métodos; entre éstos sobresalen intercambio iónico, ósmosis inversa y precipitación química (Cheremisinoff, 1995). Estos procesos presentan en general la desventaja de que tienen costos altos y requieren de un gran control de las condiciones de operación. La adsorción es otro método utilizado para la remoción de metales pesados y ha demostrado tener una eficacia alta y rentabilidad para la remoción de compuestos tóxicos presentes en aguas potables y residuales municipales e industriales (Leyva Ramos, 2007; Padilla-Ortega y col., 2011; Moral-Rodríguez y col, 2016; Yoon y col, 2015; Zhu y col, 2015; Sun y col, 2017).

Dentro de los adsorbentes más usados se encuentran el carbón activado, zeolitas, sílice gel y alúmina activada. Actualmente, las arcillas son minerales que ofrecen ventajas para ser utilizadas como adsorbentes gracias a su gran capacidad de intercambio catiónico, disponibilidad y costo bajo. Además, las arcillas presentan una mayor densidad de carga negativa con respecto a otros materiales, lo que le permite intercambiar cationes presentes en solución acuosa tales como los metales pesados (Padilla-Ortega y col., 2011; Padilla-Ortega y col., 2014).

Las arcillas son un grupo de minerales, en su mayoría filosilicatos, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura. La estructura de las arcillas está basada en el apilamiento de hojas tetraédricas (T) y octaédricas (O). Las hojas tetraédricas se forman uniendo los grupos tetraédricos $(\text{SiO}_4)^{4-}$, los cuales comparten tres de sus cuatro oxígenos con otros. Los grupos octaédricos tienen O^{2-} y OH^- en sus seis vértices y se pueden unir entre sí a través de sus vértices formando cadenas que originan a las hojas octaédricas. Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales, entre las características más importantes se pueden mencionar las siguientes: 1) están formadas por cristales muy pequeños; 2) tienen la capacidad de intercambiar cationes; 3) su composición química interna puede variar; 4) pueden alojar moléculas en el espacio interlaminar; 5) la superficie de las láminas presenta una actividad química considerable; 6) los cambios físicos de la estructura laminar son reversibles, como

el hinchamiento; 7) presentan capacidad de adsorción, hidratación, hinchamiento y plasticidad (Velde, 1992).

Las arcillas se clasifican de acuerdo con su estructura en arcillas bilaminares (1:1), trilaminares (2:1), tetralaminares (2:1:1) y fibrosas. También, se clasifican según sus características fisicoquímicas en caolinitas, serpentinatas, esmectitas, vermiculitas, micas, cloritas y sepiolita y paligorskita (Velde, 1992). El hecho de que una arcilla pertenezca a un grupo en específico no indica que las propiedades de ésta sean iguales a otras arcillas pertenecientes al mismo grupo, ya que las características de cada arcilla dependen en su totalidad de su origen.

Las esmectitas, caolinitas e ilitas se han aplicado en la remoción de Pb(II), Cd(II), Zn(II) y Cu(II) en solución acuosa (Ayari y col., 1995; Arias y Sen, 2009; Jiang y col., 2010; Ozdes y col., 2011). Los resultados obtenidos demostraron, que la capacidad para adsorber metales pesados depende de su estructura y sus propiedades fisicoquímicas. En varios estudios se ha reportado el orden de la afinidad de los metales pesados para diversas arcillas y normalmente este orden depende del tipo de arcilla y de su origen. Hasta la fecha, no se sabe porque los metales pesados presentan esos órdenes de afinidad.

Así, en este capítulo se analizará la aplicación de arcillas naturales como adsorbentes de metales pesados en solución acuosa como Cd(II), Cu(II), Cr(III), Ni(II) y Zn(II). Se evaluará el efecto de pH y temperatura en la capacidad de adsorción. Además, se estudiarán las interacciones entre la superficie y los cationes en la solución.

Metodología experimental para la caracterización

El método para determinar la CIC fue el propuesto por Ming y Dixon, (1987). La identificación de las especies cristalinas, se efectuó con un difractor de Rayos X, marca Rigaku, modelo DMAX 2000 y las condiciones de operación del difractor fueron un intervalo de 2θ de 0 a 80° , velocidad de barrido de 1.8 grados/min, intensidad del filamento de 30 mA, voltaje de fuente de 36 KVA y radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15405$ nm). La composición química de las arcillas se determinó utilizando la técnica de espectrometría de absorción atómica. El análisis de composición química se realizó utilizando un espectrómetro de absorción atómica, marca PerkinElmer, modelo AAnalyst 200 con lámpara de cátodo hueco y un espectrómetro de AAsolar. Las propiedades de textura (área específica, el diámetro promedio de poros y el volumen promedio de poros) se determinaron usando un equipo de fisisorción, marca Micromeritics, modelo ASAP 2010. La observación y análisis de los detalles topográficos de la superficie de las partículas de las arcillas, se realizó utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido

(MEB), marca Phillips, modelo XL30, a través de un detector de imagen de electrones secundarios, con un voltaje de aceleración de 20 kV. El potencial zeta de la superficie de las partículas se midió por medio de un zetámetro, marca Malvern, modelo Zetasizer 4.

Características de las arcillas

Las arcillas estudiadas en este capítulo son dos laminares, una bentonita cálcica (esmectita) y una moscovita (mica) y una fibrosa como la sepiolita. El yacimiento de estas arcillas se encuentra en San Luis Potosí (México), Oaxaca (México) y Madrid (España), respectivamente. La composición química de las arcillas naturales se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de bentonita (B), sepiolita (S) y moscovita (M).

Composición química, %peso							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃
B	59.4	15.7	0.84	3.04	2.7	3.52	4.48
S	53.3	6.92	5.55	3.99	1.72	17.3	2.09
M	36.5	9.9	0.157	1.53	4.28	23	13.5

Las propiedades fisicoquímicas como capacidad de intercambio catiónico (CIC) y propiedades de textura de la bentonita, sepiolita y moscovita naturales, se muestran en la tabla 2, donde se observa que la sepiolita presenta mayor área y volumen de poro que la bentonita. Por ejemplo, el área específica fue casi 4 y 45 veces mayor a la de la bentonita y moscovita, respectivamente. Los poros de un material se clasifican de acuerdo con su diámetro en macroporosos (diámetro de poro > 50 nm), mesoporosos (2nm < diámetro de poro < 50 nm) y microporosos (diámetro de poro < 2nm) (Cooney, 1998). De acuerdo con esta clasificación las tres arcillas son mesoporosas.

El área superficial de las arcillas se debe al área en el espacio interlaminar, el área externa de las láminas de las arcillas y en algunos casos al área de los canales que forman las láminas. Comparando las áreas específicas de las tres arcillas se nota que la sepiolita presenta la mayor área específica y la moscovita la menor área. Esto se debe a que en la sepiolita su área específica representa la suma del área

externa, área de los canales y área interlaminar; en las bentonitas, su área específica corresponde al área interlaminar y área externa de las láminas y en la moscovita representa solamente el área externa de las láminas.

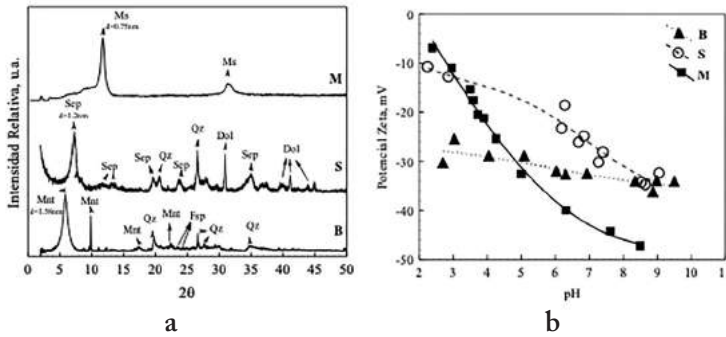
Tabla 2. Propiedades de textura y CIC de bentonita (B), sepiolita (S) y moscovita (M).

	Propiedades de textura			CIC (meq/g)
	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poros (nm)	
B	53.5	0.065	4.80	0.766
S	203	0.230	5.50	0.428
M	4.51	0.010	9.30	1.74

La CIC representa la cantidad de cationes intercambiables, que se encuentran balanceando principalmente las sustituciones isomórficas características de estos minerales (Velde, 1992). Como se observa en la tabla 2, la CIC de la moscovita duplica la de la bentonita y cuadruplica a la sepiolita.

En la figura 1 a) se encuentran los difractogramas de la bentonita, sepiolita y moscovita, respectivamente. Las bentonitas están constituidas principalmente por montmorillonita (más del 85% en peso) (Kaoser y col., 2004). Analizando los picos característicos de los difractogramas de la bentonita se confirmó la presencia de montmorillonita (JCPDS #13-0135) que es el componente principal. Además, se encontró cuarzo (JCPDS #83-0540) como impureza. En el difractograma de la sepiolita se identificaron los picos característicos de una sepiolita (JCPDS #75-1597) ratificando la presencia de ésta. Asimismo, en el difractograma se observaron los picos correspondientes al cuarzo (JCPDS #83-0540) y dolomita (JCPDS #71-1662), los cuales están presentes como impurezas. El difractograma de la moscovita (JCPDS #79-2363) se identifican los picos característicos de la fase cristalina moscovita.

Figura 1 a) Difractograma y b) distribución de la carga superficial de bentonita (B), sepiolita (S) y moscovita (M). Mnt= montmorillonita, Qz= cuarzo, Fsp= Feldespatos, Sep= Sepiolita, Dol= dolomita y Ms= moscovita.



El espacio basal o distancia interlamilar en las arcillas es la distancia que hay entre las capas tetraédricas de dos láminas adyacentes de la arcilla. La distancia interlamilar se calculó utilizando la Ley de Bragg:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \times \sin(\theta)} \quad (1)$$

Donde d = Distancia interlamilar, nm; n = Orden de difracción = 1; λ = Longitud de onda = 0.15406 nm y θ = Ángulo de difracción.

Sustituyendo adecuadamente para cada una de las arcillas se encontró un valor de 1.58 nm, 1.2 nm y 0.75 nm, para la bentonita, sepiolita y moscovita, respectivamente. Es bien sabido que las esmectitas, grupo al cual pertenece la bentonita, son arcillas que se hinchan absorbiendo agua en su espacio interlamilar, por lo que ésta arcilla presentó el mayor espaciado basal. De todas las arcillas la moscovita es la arcilla que presenta la menor distancia interlamilar, esto se debe a que la moscovita presenta una mayor carga eléctrica negativa en su espacio basal que otras arcillas, y por esto la atracción entre las láminas adyacentes es mayor y por tal la distancia interlamilar es mínima.

La distribución de carga superficial de la bentonita, sepiolita y moscovita se muestra en la figura 1 b). En las tres arcillas la carga de la superficie es negativa en el intervalo de pH de 2 a 10. De manera natural las arcillas en solución acuosa están cargadas negativamente debido a las sustituciones isomórficas del Al^{3+} por el Si^{4+} en las láminas tetraédricas y del Mg^{2+} por Al^{3+} en las láminas octaédricas que forman las arcillas. Estas sustituciones originan un exceso de carga electrostática negativa en las láminas (Domínguez y Schifter, 1992). La carga de la superficie de las tres arcillas es más negativa aumentando el pH. La carga superficial de la

sepiolita se redujo de -10 a -35 mV variando el pH de 2 a 8. La distribución de la carga superficial de la moscovita disminuyó de forma muy similar, ya que su carga se redujo de -5 a -50 mV y la bentonita fue la que presentó menor efecto por el cambio de pH en la densidad de cargas negativas, reduciendo de -25 a -35 mV.

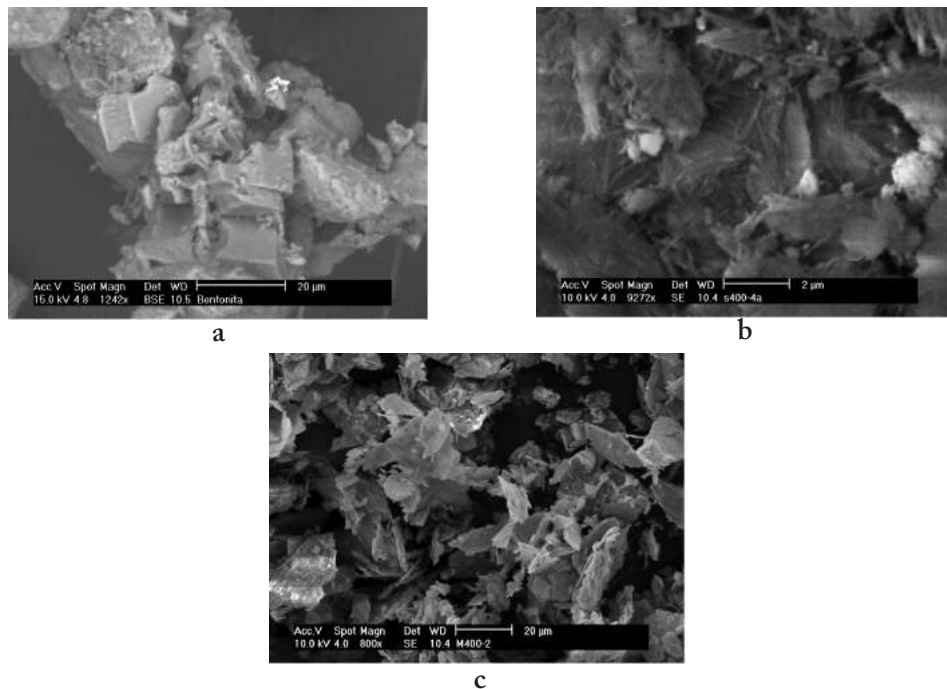
En la figuras 2 a), 2 b) y 2 c) se muestran las fotomicrografías de la bentonita, sepiolita y moscovita, respectivamente y se observa el hábito cristalino laminar característico de los filosilicatos. Además, en estas figuras se observan las diferencias en morfología, ya que la bentonita y moscovita se forman por pequeñas hojuelas apiladas, característica propia de las esmectitas y micas, grupo al cual pertenecen; la sepiolita se distingue por su forma fibrosa y acicular, es decir que tiene forma de agujas.

Arcillas como adsorbentes de metales pesados

En la figura 3 a) -c) se presentan los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr(III) a pH = 3, Cu(II) pH = 4, Zn(II) a pH = 6 y Cd(II) y Ni(II) a pH = 7 a T=25°C sobre bentonita, sepiolita y moscovita, éstos se ajustaron con el modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir.

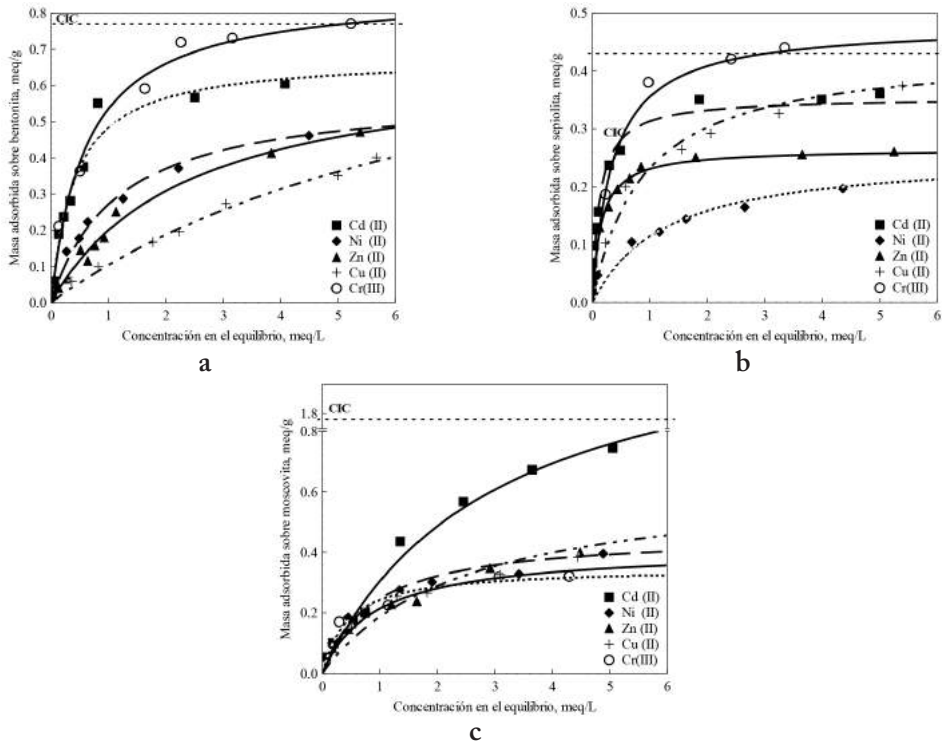
En estas figuras se observa que la bentonita y sepiolita presentaron una mayor capacidad para adsorber Cr(III) y la moscovita Cd(II). Para comparar la cantidad adsorbida de estos metales sobre las arcillas, es necesario que éstos se encuentren bajo las mismas condiciones de pH y temperatura, ya que estos factores afectan drásticamente la capacidad de las arcillas para adsorber metales. Sin embargo, no todos los metales se pueden estudiar al mismo pH ya que algunos se pueden precipitar. Así, la capacidad de la bentonita, sepiolita y moscovita para adsorber los metales decreció en el siguiente orden: Cr(III) > Cd(II) > Ni(II) > Zn(II) > Cu(II), Cr(III) > Cd(II) ≈ Cu(II) > Zn(II) > Ni(II); Cd(II) > Ni(II) ≈ Zn(II) ≈ Cu(II) ≈ Cr(III), respectivamente.

Figura 2. Micrografía de la a) bentonita (1242 aumentos), b) sepiolita (9272 aumentos) y c) moscovita (800 aumentos).



En varios estudios se ha reportado el orden de la afinidad de los metales pesados para diversas arcillas y normalmente este orden depende del tipo de arcilla y de su origen (Brigatti y col., 2000; Coles y Yong, 2002; Lazarevic y col., 2007; Padilla-Ortega y col., 2011; Padilla-Ortega y col., 2014; Potgieter y col., 2006; Yavuz y col., 2003). Sin embargo, hasta la fecha no se sabe por qué los metales pesados presentan esos órdenes de afinidad. Algunos investigadores han tratado de relacionar el orden de la afinidad al tamaño del catión y su electronegatividad pero los resultados han contradicho esta hipótesis (Abollino y col., 2003; Malandrino y col., 2006).

Figura 3. Isotermas de adsorción de Cr(III) a pH = 3, Cu(II) pH = 4, Zn(II) a pH = 6 y Cd(II) y Ni(II) a pH = 7 a T=25°C sobre a) bentonita, b) sepiolita y c) moscovita. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.



La capacidad de las arcillas para adsorber los metales pesados disminuyó en el siguiente orden bentonita > moscovita > sepiolita. Esto se puede explicar considerando que la capacidad de adsorción depende de la capacidad de intercambio catiónico y la accesibilidad de los iones intercambiables localizados en el espacio interlaminar en el caso de la bentonita y moscovita, y los cationes intercambiables, principalmente Mg^{2+} , ubicados en los canales de la sepiolita (Velde, 1992).

En el caso de la bentonita y sepiolita estos resultados se explican recordando que la CIC de la bentonita es 2 veces mayor que la de la sepiolita. La moscovita presentó un comportamiento singular, ya que la CIC de la moscovita es 4 veces mayor que la de la bentonita; sin embargo, su capacidad para adsorber los metales pesados es similar a la capacidad de la bentonita.

La bentonita se hincha ya que el agua se adsorbe en su espacio interlaminar. Al hincharse, la distancia interlaminar es mayor y los cationes interlaminares son más accesibles. En el caso de la moscovita, el potasio es el principal catión interlaminar

presente en el espacio interlaminar y es uno de los cationes de menor energía de hidratación (Nightingale, 1959). Además, la presencia del potasio en el espacio basal balancea casi completamente la carga negativa en las láminas de la moscovita y por esta razón, la moscovita no se hincha. Lo anterior dificulta el acceso de los iones metálicos a los sitios de intercambio. En el caso de la sepiolita, el intercambio iónico ocurre con los cationes, principalmente Mg^{2+} , que se encuentran dentro de los canales de su estructura.

Así, en vista de los resultados aquí mostrados y por diferentes autores para la remoción de metales pesados en solución acuosa sobre arcillas y por las características fisicoquímicas propias de ellas, se ha considerado que la propiedad principal a la que se atribuye la capacidad de las arcillas para adsorber cationes metálicos es su capacidad de intercambio catiónico (Barbier y col., 2000; Chakir y col., 2002; Khan y col., 1995; Kubilay y col., 2007; Tahir y Naseem, 2007; Ulmanu y col., 2003; Arias y Sen, 2009; Jiang y col., 2010; Ozdes y col., 2011; Padilla-Ortega y col., 2014).

Efecto del pH en la isoterma de adsorción de Cd(II) sobre sepiolita y Zn(II) sobre bentonita

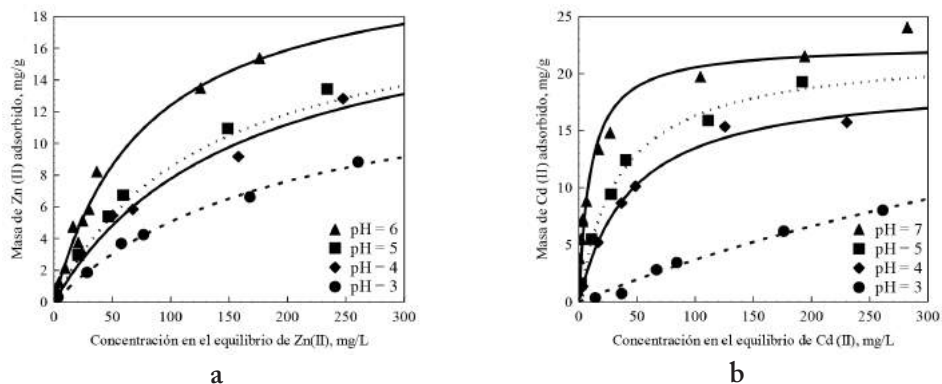
El efecto de pH en el equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre sepiolita se investigó obteniendo datos del equilibrio de adsorción a pH de 7, 5, 4 y 3 y el Zn(II) sobre bentonita a pH de 6, 5, 4 y 3, a $T=25^{\circ}C$. Estos efectos se muestran en las figuras 4 a) y 4 b) y revelan que la capacidad de adsorción se favoreció aumentando el pH.

A una concentración de Cd(II) en el equilibrio de 300 mg/L, la masa de Cd(II) adsorbido sobre sepiolita fue de 22, 20, 17 y 9 mg/g a pH de 7, 5, 4 y 3, respectivamente. Esto indica que la capacidad de adsorción disminuyó ligeramente reduciendo el pH de 7 a 4; sin embargo, la capacidad de adsorción decreció 2.5 veces cuando el pH se redujo de 7 a 3. La capacidad de la bentonita para Zn(II) decreció 20 y 2 veces cuando el pH se disminuyó de 7 a 3 y de 6 a 3, respectivamente.

El comportamiento anterior se puede explicar analizando las interacciones entre la superficie de la bentonita y sepiolita y las especies de Zn(II) y Cd(II) presentes en solución acuosa, respectivamente. La carga superficial de las arcillas es negativa en el intervalo de pH de 2 a 11 y la carga negativa se incrementa aumentando el pH (ver figura 1 b)). De acuerdo con el diagrama de especiación, estos metales se encuentran presentes como Cd^{2+} y Zn^{2+} (Baes y Mesmer, 1986) en el intervalo de pH de 3 a 7. De este modo los iones metálicos son atraídos a la superficie de las arcillas y las atracciones electrostáticas desempeñan un papel significativo en la adsorción de Cd^{2+} y Zn^{2+} sobre sepiolita y bentonita, respectivamente. Además, la superficie de las arcillas se hace más negativa incrementando el

pH, esto ocasiona que la magnitud de la atracción electrostática entre los metales y la superficie de las arcillas sea mayor y que la capacidad de adsorción aumente incrementando el pH.

Figura 4. Isotermas de adsorción de a) Zn(II) sobre bentonita y b) Cd(II) sobre sepiolita a diferentes condiciones de pH y T = 25°C. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.



Efecto de la temperatura en la isoterma de adsorción de Cd(II) sobre sepiolita y Zn(II) sobre bentonita

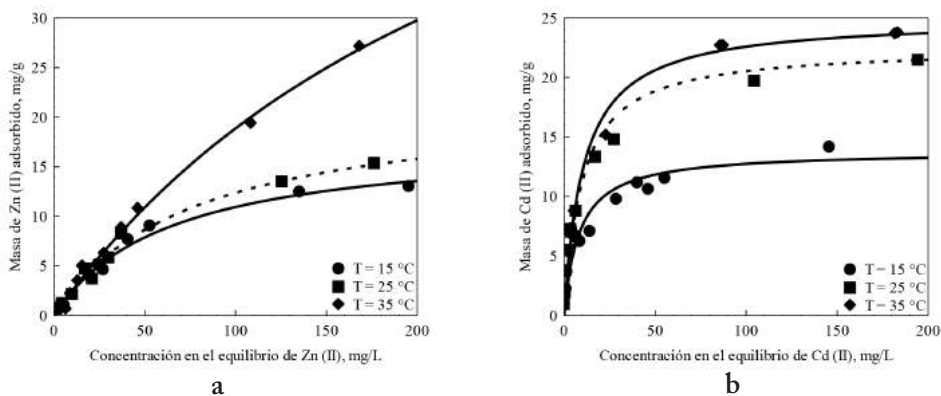
El equilibrio de adsorción se alcanza cuando el potencial químico del soluto adsorbido sobre el adsorbente es igual al potencial químico del soluto en la solución acuosa y por esta razón, es dependiente de la temperatura. La dependencia del equilibrio de adsorción con respecto a la temperatura se evaluó obteniendo datos de equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre sepiolita y Zn(II) sobre bentonita a las temperaturas de 15, 25 y 35°C y a pH de 7 y 6, respectivamente. En las figuras 5 a) y 5 b) se muestran el efecto de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción y en ambos casos se nota que aumentado la temperatura se favorece la capacidad de adsorción.

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre sepiolita revelan que a una concentración en el equilibrio de 300 mg/L, la capacidad de la sepiolita para adsorber Cd(II) se incrementó 1.3 veces cuando la temperatura se aumentó de 15 a 35°C y en el caso del Zn(II) a una concentración en el equilibrio de 250 mg/L, la capacidad de la bentonita para adsorber de Zn(II) se incrementó 2.4 veces incrementando la de temperatura de 15 a 35°C.

Se calculó el calor isostérico de adsorción $[(\Delta H_{ads})_q]$ (Ocampo-Perez y col., 2013) a una masa de Cd(II) adsorbido sobre sepiolita de $q = 5.43$ mg/g y en el caso del Zn(II) a una masa adsorbida de 5.43 mg/g. El calor isostérico de adsorción fue de 22.84 y 5.32 KJ/mol, respectivamente. Esto indica que la adsorción Cd(II) en

sepiolita y Zn(II) en bentonita son endotérmicas. Es bien sabido que en los procesos endotérmicos el equilibrio se favorece aumentando la temperatura. Además, se ha reportado que cuando la adsorción ocurre principalmente por interacciones fuertes, es decir, quimisorción, el calor isostérico es mayor a 40 KJ/mol, por lo tanto, permite inferir que la adsorción de estos metales sobre las arcillas ocurre principalmente por fisiorción e interacciones débiles.

Figura 5. Isotermas de adsorción de a) Zn(II) sobre bentonita a pH = 6 y b) Cd(II) sobre sepiolita a pH = 7 y diferentes condiciones de temperatura. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.



Reversibilidad de la adsorción de Cd(II) sobre sepiolita y Zn(II) sobre bentonita

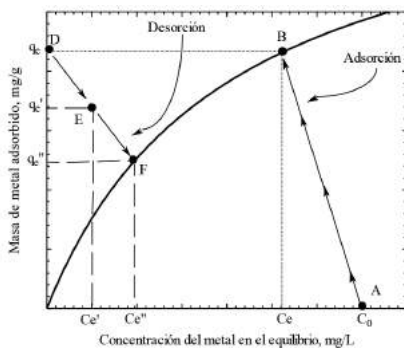
La reversibilidad de la adsorción se estudió efectuando experimentos de adsorción y luego de desorción. En la etapa de adsorción la arcilla ($q=0$) se contacta con una solución de concentración inicial del metal, C_0 y la concentración del metal en la solución se reduce hasta C_e ya que el metal se adsorbió sobre la arcilla. La masa de metal adsorbido aumenta de 0 a q_e . En la etapa de desorción la arcilla saturada con el metal (q_e) se agrega a una solución que no contiene metal ($C=0$) y se dejan en contacto hasta que alcancen nuevamente el equilibrio. El metal se desorbe de la arcilla y la concentración del metal en la solución aumenta desde 0 hasta C_e' y la masa de metal adsorbido decrece de q_e a q_e' . Las etapas de adsorción y desorción se ilustran en la figura 6 a), en esta figura los puntos A ($C_0, q=0$) y B (C_e, q_e) representan el inicio y el equilibrio de la etapa de adsorción, respectivamente y los puntos D ($C=0, q_e$) y E (C_e', q_e') corresponden al inicio y el equilibrio de la etapa de desorción, respectivamente. La adsorción es reversible cuando el equilibrio de desorción se encuentra sobre la isoterma de adsorción. El punto E corresponde al caso de adsorción no reversible mientras que el punto F representa el caso de adsorción reversible.

Se investigó la reversibilidad de la adsorción de Zn(II) en bentonita y Cd(II) en sepiolita. En la figura 6 c) se muestran las isothermas de adsorción a pH=7 y 3 y los datos de adsorción a pH=7 y desorción a pH=7 y pH=3 de Cd(II) sobre sepiolita, respectivamente. Se nota que los datos del equilibrio de desorción a pH=7 no se encuentran sobre la isoterma de adsorción a pH=7; sin embargo, los datos del equilibrio de desorción a pH=3 están sobre la isoterma de adsorción a este mismo pH. Esto indica que la adsorción es reversible a pH=3 pero no a pH=7.

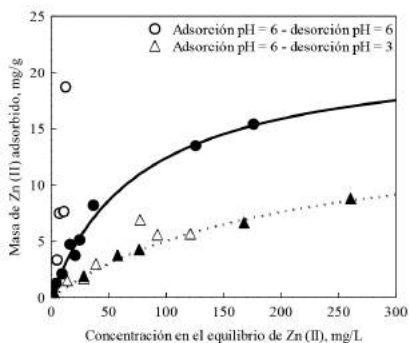
Resultados similares se encontraron en el caso del Zn(II) sobre bentonita, ya que se distingue que los datos del equilibrio de desorción a pH=6 no alcanzaron el equilibrio de adsorción a este mismo pH (ver figura 6 b)) pero los datos del equilibrio de desorción a pH=3 se encuentran sobre la isoterma de adsorción a este pH. Así, el proceso de adsorción de Zn(II) no es reversible a pH de 6, pero lo es a pH de 3.

Esto se puede explicar ya que a pH=3 existe una mayor concentración de protones en la solución que a pH=7, ya que la concentración de éstos es 104 veces mayor a pH=3 que a pH=7, así los protones se intercambian por los metales pesados adsorbidos en el espacio interlamilar de la bentonita y en los canales de la estructura de la sepiolita, liberando los metales pesados a la solución. El hecho de que la adsorción sea reversible indica que la adsorción de metales pesados sobre arcillas ocurre por un intercambio catiónico.

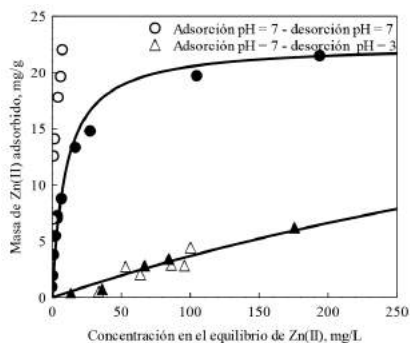
Figura 6. a) Ilustración del proceso de adsorción-desorción, b) Isothermas de adsorción-desorción de Zn(II) sobre bentonita a T=25°C y c) Isothermas de adsorción-desorción de Cd(II) sobre sepiolita a T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.



a



b



c

Conclusiones

Gracias a sus propiedades de intercambio catiónico, las arcillas ofrecen una excelente opción para la adsorción de metales pesados en solución acuosa. Los metales pesados Cd(II), Cu(II), Cr(III), Ni(II) y Zn(II) en solución acuosa se adsorbieron sobre la bentonita, sepiolita y moscovita. La capacidad de las arcillas para adsorber metales pesados disminuyó en el siguiente orden: bentonita > moscovita > sepiolita. Estos resultados se deben principalmente a la CIC, en el caso de la bentonita y sepiolita, la moscovita presenta un comportamiento distinto ya que su capacidad de adsorción no está relacionada con su CIC. La bentonita, y moscovita intercambian el calcio y el sodio presentes en su espacio interlamilar por los metales pesados y la sepiolita intercambia el magnesio presente en los canales de su estructura.

El análisis del efecto del pH demostró que las interacciones más importantes en el proceso de adsorción sobre las arcillas, son las fuerzas de atracción electrostáticas entre la superficie y las especies en solución. Este análisis se efectuó para la adsorción de Cd(II) y Zn(II) sobre sepiolita y bentonita, respectivamente y en el intervalo de pH de 3 a 7. En este intervalo de pH los metales se encuentran como Cd^{2+} y Zn^{2+} y la carga superficial de las arcillas es más negativa aumentando el pH. Esto provoca una mayor atracción entre la superficie y los cationes metálicos en solución incrementando el pH, favoreciendo la capacidad de adsorción. El efecto de temperatura reveló que la adsorción de Cd(II) y Zn(II) sobre sepiolita y bentonita, respectivamente son procesos endotérmicos, cuyo calor de adsorción isostérico fue de 22.84 KJ/mol y 5.32 KJ/mol, respectivamente, por lo que la adsorción se favoreció incrementando la temperatura. Además, se evaluó la reversibilidad y la adsorción de Cd(II) y Zn(II) sobre sepiolita y bentonita, respectivamente son reversibles a pH=3.

Agradecimientos

A la Dra. Linda Victoria González por sus valiosos comentarios, observaciones y sugerencias los cuales mejoraron la calidad de este capítulo.

Referencias

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. y Mentasti, E. (2003); *Adsorption of heavy metals on na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances*, Water Res., 37: 1619-1627.
- Arias, F. y Sen, T. K. (2009); *Removal of zinc metal ion (Zn²⁺) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study*. Col. Surf. A: Physi. Eng. Aspects, 348, 100-108.
- Ayari, F., Srasra, E. y Trabelsi-Ayada, M. (2005); *Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent*, Desalination, 185: 391-397.
- Baes, C. F. y Mesmer, R. E. (1986), *The Hydrolysis of Cations*, Krieger Publishing Company, New York, U. S. A.
- Barbier, F., Duc, G. y Petit-Ramel, M. (2000); *Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface*, Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Aspects, 166: 153-159.
- Bradl, H. B., Kim, C. Kramar, U. y Stüben, D. (2005); *Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation*, Interf. Sci. Technol., 2 (4), 93-96.
- Brigatti, M. F., Lugli, C. y Poppi, L. (2000); *Kinetics of heavy metal removal and recovery in sepiolite*, Appl. Clay Sci., 16: 45-57.
- Chakir, A., Bessiere, J., Kacemi, K. E. L. y Marouf, B. (2002); *A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solution by bentonite and expanded perlite*, J. Hazard. Mater., B95: 29-46.
- Cheremisinoff, P. N., (1995); *Handbook of Water and Wastewater Treatment*, Technology, Marcel Dekker, Inc., New York, 413-447.
- Coles, A. C. y Yong, R. N. (2002); *Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd*, Appl. Clay Sci., 22: 39- 45.
- Cooney, D. O. (1998), *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Lewis Publishers, U.S.A.
- Domínguez, J. M. y Schifter, I. (1992), *Las arcillas: El barro noble*, Fondo de Cultura Económica, México.
- Jiang, M., Jin, X., Lu, X. y Chen, Z. (2010);. *Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay*. Desalination, 252, 33-39.

- Kaoser, S., Barrington, S., Elektorowicz, M. y Wang L. (2004), Copper adsorption with Pb and Cd in sand-bentonite liners under various pHs. Part II. Effect on adsorption sites, *J. Environ. Sci. Health*, A39 (9): 2241–2255.
- Khan, A. S., Rehman, R. y Khan, A. M. (1995); *Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite*, *Waste Manage.*, 15 (4): 271–282.
- Kubilay, S., Gürkan, R. y Sahan, T. (2007); *Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite*, *Adsorption*, 13: 41–51.
- Lazarevic, S., Jankovic-Castvan, I., Jovanovic, D., Milonjic, S., Janackovic, D. y Petrovic, R. (2007); Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites, *Appl. Clay Sci.*, 37: 47–57.
- Leyva Ramos, R. (1989); *Effect of temperature and pH on the adsorption of an anionic detergent on activated carbon*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 45: 231–240.
- Leyva-Ramos, R. (2007); *Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida: Sólidos Porosos, Preparación, Caracterización y Aplicaciones*, Ediciones Uniandes, Bogota, Colombia.
- Lin, S. H. y Juang, R-S. (2002); *Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite*, *J. Haz. Mat.*, B120, 315–326.
- Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M. y Mentasti, E. (2006); *Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands*, *J. Colloid Interf. Sci.*, 299: 537–546.
- Mendie, U., (2005); *The Nature of Water. In: The Theory and Practice of Clean Water Production for Domestic and Industrial Use*, Lagos: Lacto-Medals Publishers, 1–21.
- Ming, D.W. y Dixon, D.B. (1987); *Quantitative determination clinoptilolite in soils by a cationexchange capacity method*, *Clays Clay Miner.*, 35, 463–468
- Moral-Rodríguez, A.I., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Pérez, R., Mendoza-Barron, J., Serratos-Alvarez, I.N., Salazar-Rabago, J.J. (2016); *Removal of ronidazole and sulfamethoxazole from water solutions by adsorption on granular activated carbon: equilibrium and intraparticle diffusion mechanisms*. *Adsorption*, 22, 89–103.
- Nightingale, E. R. (1959), *Phenomenological theory of ion solvation. Effective radio of hydrated ions*, 1381–1387.
- Ocampo-Pérez, R., Orellana-García, F., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Velo-Gala, I., López-Ramón, M. V., Álvarez-Merino, M. A. (2013); *Nitroimidazoles adsorption on activated carbon cloth from aqueous solution*. *J. Colloid Interface Sci.*, 401, 116–124.
- Ozdes, D., Duran, C. y Senturk, . H. B. (2011); *Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay*. *J. Env. Manag.*, 92, 3082–3090.

- Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Barron, J., Guerrero-Coronado, R.M., Jacobo-Azuara, A., Aragon-Piña, A. (2011). *Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution onto sepiolite*. Adv. Sci. Technol. 29: 569–584.
- Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R. y Mendoza-Barron, J., (2014); *Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto vermiculite*. Appl. Clay Sci., 88-89: 10 - 17
- Potgieter, J. H., Potgieter-Vermaak, S. S. y Kalibantonga, P. D. (2006); *Heavy metals removal from solution by palygorskite clay*, Minerals Engin., 19: 463–470.
- Sun, K., Shi, Y., Wang, X., and Li, Z. (2017); *Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant*. J. Hazard. Mater., 323, 584-592.
- Tahir, S. S y Naseem, R. (2007); *Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay*, Sep. Purif. Technol., 53: 312-321.
- Ulmanu, M., Marañón, E., Fernández, Y., Castrillón, L., Anger, I. y Dumitriu, D. (2003); *Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents*, Water, Air and Soil Pollut., 142: 357-373.
- Velde, B. (1992); *Introduction to Clay Minerals*, Editorial Chapman & Hall, London.
- Yavuz, O., Altunkaynak, Y. y Güzel, F. (2003); *Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite*, Water Res., 37: 948–952.
- Yoon, Y. (2015); *Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution*. Chemosphere, 136, 20–26.
- Zhu, R., Zhou, Q., Zhu, J., Xi, Y., y He, H. (2015); *Organo-clays as sorbents of hydrophobic organic contaminants: sorptive characteristics and approaches to enhancing sorption capacity*. Clays Clay Miner., 63, 199–221.

Capítulo 3.2

Eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en agua por medio de adsorción sobre novedosos materiales carbonosos

Roberto Leyva Ramos¹

Raúl Ocampo Pérez

Damarys H. Carrales Alvarado

Adriana I. Moral Rodríguez

Nahúm A. Medellín Castillo

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

¹rlr@uaslp.mx

1. Contaminación del agua

Actualmente, existe un creciente interés en la detección y eliminación de una nueva clase de contaminantes del agua, cuya procedencia radica en el uso excesivo o disposición inadecuada de fármacos y productos para el cuidado personal (Pharmaceutical and Personal Care products, PPCPs). En general, los PPCPs se refieren a un gran número de compuestos químicos de naturaleza orgánica, ampliamente consumidos por la sociedad, y que incluyen: cosméticos (cremas, perfumes, maquillajes), productos de uso doméstico (desengrasantes, limpia cristales, detergentes) y, principalmente, productos farmacéuticos de muy diversa índole. Estos últimos son utilizados en el tratamiento y prevención de enfermedades en seres humanos y animales. A esta nueva clase de sustancias se les denomina “Contaminantes Emergentes”, ya que debido a falta de normas o criterios de regulación, se desconocen los efectos nocivos que pueden causarle al ser humano y al ambiente. Más aún, ha sido muy difícil precisar que riesgos representan para el medio ambiente ya que estos contaminantes se encuentran presentes a muy bajas concentraciones y simultáneamente con otros compuestos, y tampoco, se conocen sus subproductos de degradación y su potencial efecto acumulativo (Daughton y Ternes. 1999).

La mayoría de los compuestos farmacéuticos no son absorbidos completamente por los organismos, y después de su consumo, algunos son parcialmente metabolizados antes de ser eliminados a través de la orina y heces fecales. Esto ocasiona que el fármaco original o alguno de sus metabolitos se descarguen a los efluentes de aguas residuales; sin embargo, los procesos convencionales de las plantas de tratamiento no son eficientes para eliminarlos ya que no fueron diseñadas para tratar estos contaminantes a niveles traza. Consecuentemente, estos micro-contaminantes se vierten a las aguas superficiales y subterráneas. Dentro de los compuestos farmacéuticos que se han detectado con mayor frecuencia, destacan los antibióticos, anticonvulsivos, ansiolíticos, reguladores de lípidos, vasodilatadores, medios de contraste, antihipertensivos y analgésicos.

Los antibióticos son medicamentos eficaces que se han prescrito durante décadas para impedir y prevenir infecciones bacterianas en seres humanos, reduciendo la mortalidad en todo el mundo. Sin embargo, no siempre se consumen apropiadamente, y esto ha ocasionado que se acumulen en diversos ecosistemas. Normalmente, los antibióticos son los compuestos farmacéuticos más persistentes en el medio acuático, destacando las sulfamidas, fluoroquinolonas y macrólidos (Kümmerer et al., 2009). En aguas subterráneas es poco común encontrar antibióticos (Heberer et al., 2002), pero en aguas superficiales o potables las concentraciones de estos pueden ser del orden de ng/L o µg/L. A pesar de que las concentraciones de estos fármacos se encuentran en niveles muy bajos, existe el riesgo de exposición a los seres humanos, animales y cultivos agrícolas. La principal fuente de exposición a estos compuestos son las descargas de aguas residuales contaminadas con fármacos de los hospitales, que se arrojan generalmente al sistema de alcantarillado público municipal sin ningún tratamiento previo. Como resultado del inapropiado manejo y consumo, diversos antibióticos se han detectado en aguas residuales municipales en países que tienen un elevado consumo de antibióticos, entre estos países están China (Sui et al., 2010), Suecia (Lindberg et al., 2005) y México (Félix-Cañedo et al., 2013).

2. Métodos de eliminación de compuestos farmacéuticos en agua

Debido a su carácter bactericida o fungicida, los compuestos farmacéuticos no se pueden degradar eficientemente mediante procesos primarios y secundarios de tratamiento de aguas, entre los cuales se incluyen procesos de degradación biológica en condiciones aerobias o anaerobias. Por esta razón, estos compuestos se eliminan comúnmente por medio de procesos de tratamiento terciario de agua. Los procesos químicos convencionales para el tratamiento de aguas con-

taminadas con fármacos incluyen la cloración, oxidación térmica, ozonización y fotodegradación con luz UV.

La adsorción es un método de tratamiento de aguas contaminadas que se emplea comúnmente en la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos. La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación de moléculas en fase líquida o gaseosa sobre la superficie de un sólido. La molécula que se acumula en la superficie del sólido se denomina soluto o adsorbato, y al sólido se le conoce como adsorbente. Las interacciones que ocurren entre el adsorbato y el adsorbente en fase líquida dependen principalmente de los factores siguientes (Leyva Ramos, 2007): (i) Las propiedades de textura del adsorbente tales como área específica, volumen total de poros y diámetro promedio de los poros; (ii) Las propiedades químicas del adsorbente tales como composición química, tipo y concentración de sitios activos, distribución de carga superficial, punto de carga cero e hidrofobicidad; (iii) Las propiedades físicas y químicas del adsorbato entre estas destacan tamaño molecular, polaridad, solubilidad y concentración del adsorbato en la solución; (iv) Las características de la fase líquida tales como pH, temperatura, fuerza iónica y tipo de solvente.

La aplicación de un determinado material adsorbente depende de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, las cuales están directamente relacionadas con las propiedades de la materia prima y con el proceso de síntesis del adsorbente. Las principales características de un material adsorbente son las siguientes: (i) Alta capacidad de adsorción y selectividad por el contaminante que se desea remover en medio acuoso; (ii) Elevada velocidad de adsorción; (iii) Facilidad de manejo y regeneración para procesos continuos; (iv) Bajo costo. Los materiales adsorbentes que se emplean comúnmente en procesos de adsorción en fase líquida pueden ser naturales o sintéticos.

3. Materiales nanoestructurados de carbono

Los materiales estructurados de carbono presentan una gran diversidad de aplicaciones novedosas debido a que poseen una estructura porosa definida y una química superficial homogénea o heterogénea. La preparación de materiales carbonosos nano y meso estructurados se realiza mediante varios métodos tales como: (i) depositado químico en fase vapor, (ii) exfoliación térmica, (iii) técnicas de moldeo y (iv) síntesis controlada del material carbonoso. Este último método presenta varias ventajas tales como evitar distribuciones de tamaño de poro demasiado anchas generadas normalmente en procesos de activación. La síntesis controlada de un material carbonoso con una porosidad determinada ha presentado dificultades por lo que hay gran interés en estudiar los diferentes métodos,

precursores y variables de síntesis, las cuales afectan en gran medida la estructura porosa del material resultante. Algunos de los materiales carbonosos nano y meso estructurados usados como adsorbentes son los nanotubos de carbono, óxido grafitico y carbón activado mesoporoso.

3.1 Grafito

El grafito (G) es un compuesto laminar que presenta una estructura cristalina formada por redes hexagonales de carbono, en el que cada átomo de carbono está unido a otros tres. La estructura cristalina del grafito está formada por láminas de redes hexagonales de carbono con una hibridación del tipo sp^2 . El espaciado interlaminar del grafito a lo largo del eje c es de 3.354 \AA (cuatro veces mayor que la distancia del enlace C-C), y las interacciones entre los átomos de carbono de distintas láminas son ocasionadas por fuerzas de van der Waals y los orbitales π . El grafito natural, en ocasiones, tiene defectos en su estructura, presentando planos intercalados, y también impurezas químicas como átomos de hierro u otros metales de transición. Estos desórdenes afectan significativamente el tamaño del cristal, así como el espaciado interlaminar de las láminas de grafito. El aumento del espaciado interlaminar reduce la interacción entre los átomos de carbono de diferentes planos o laminas.

El grafito posee un área específica muy baja, pero se puede incrementar considerablemente por métodos químicos y físicos. Por ejemplo, los grafitos con alta área específica (High Surface Area Graphite, HSAG) conocidos comercialmente como HSAG-100, HSAG-300, HSAG-400 y HSAG-500, y tienen áreas específicas de 100, 300, 400 y 500 m^2/g , respectivamente. Las aplicaciones del HSAG se ha enfocado principalmente para mejorar las propiedades mecánicas (deformación a la rotura) de polímeros y como soporte de catalizadores de platino debido a su elevada resistencia a la corrosión.

3.2 Óxido Grafitico

La síntesis del óxido de grafito (GO) se realiza por los métodos de Brodie, Staudenmaier, Hummers y otros (Brodie, 1859). Estos métodos se fundamentan en una oxidación química severa del grafito usando un oxidante fuerte (KClO_3 o KMnO_4) y un ácido fuerte (HNO_3 fumante o H_2SO_4 concentrado). La oxidación genera grupos funcionales oxigenados en la superficie de grafeno tales como hidroxilo, epóxido, carbonilo y carboxílico. El GO es un material muy hidrófilo y se exfolia muy fácilmente en medio acuoso, produciendo dispersiones coloidales estables de las láminas de óxido de grafeno. El mecanismo de formación de los

grupos oxigenados que se encuentran en la superficie del GO se ha descrito en varios trabajos (Liu et al., 2014). El incremento de grupos oxigenados en el GO confiere al material un elevado carácter hidrófilo, lo que también permite la incorporación de moléculas orgánicas en el espaciado interlaminar por intercambio iónico y enlace covalente. Normalmente, el GO conserva la estructura de las capas de la materia prima, pero la distancia entre las láminas es el doble de la distancia (~0.7 nm) en el grafito.

3.3 Exfoliación–Reducción del Óxido Grafítico

La técnica de exfoliación-reducción de GO entra dentro de los métodos llamados gaseo-térmicos de preparación de grafeno. La obtención del óxido grafítico expandido se hace en las dos etapas siguientes: (i) la oxidación de la superficie del grafito precursor y (ii) la exfoliación o expansión de las láminas de grafeno. Para que se produzca la exfoliación de una forma satisfactoria, la velocidad de descomposición de los grupos funcionales debe exceder la velocidad de difusión de los gases que salen entre las láminas de óxido de grafeno. El hecho de que la temperatura de exfoliación sea un factor fundamental conlleva a que este método se denomine exfoliación térmica. De acuerdo con Schniepp et al. (2006), los parámetros que indican que la exfoliación ha sido correcta son (i) una expansión 500-1000 veces del volumen inicial después de un tratamiento térmico rápido del GO, (ii) la desaparición de los picos característicos del difractograma del GO después del tratamiento y (iii) áreas superficiales en el intervalo (700-1500 m²/g). Varias metodologías se han propuesto para dopar químicamente las láminas de grafeno del GO, introduciendo heteroátomos tales como el nitrógeno.

3.4 Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono CNTs (Carbon Nanotubes) son una forma alotrópica del carbono, al igual que el diamante, el grafito o los fullerenos. Su estructura se puede considerar procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original, se pueden formar nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Los nanotubos pueden presentar las dos conformaciones siguientes: (i) nanotubos monocapa SWNTs (Single-Walled Nanotubes), los cuales están formados por un tubo; y (ii) nanotubos multicapa MWNTs (Multi-walled Nanotubes) conformados con dos o más tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros.

La síntesis de CNTs se realiza utilizando una técnica de crecimiento por descomposición catalítica de un precursor de carbono y su depósito de vapor químico

(Chemical Vapor Deposition, CVD). Esta técnica se efectúa esencialmente en dos etapas: la preparación de los catalizadores y la formación y crecimiento de los nanotubos sobre el catalizador. Las temperaturas utilizadas para la síntesis de nanotubos por CVD están generalmente comprendidas entre 650 y 900 °C. En la literatura, se ha reportado que el crecimiento de CNTs es más fácil sobre catalizadores de Fe que sobre Co o Ni (Hernadi et al., 2000). El diámetro y las características estructurales de los nanotubos de carbono dependen del tamaño de las nanopartículas del catalizador soportadas sobre algún material.

3.5 Carbones Mesoporosos Sintetizados mediante Molde o Plantilla

La técnica de “exotemplating” consiste en utilizar materiales rígidos estructurados porosos como plantilla o exoesqueleto. El procedimiento de preparación consiste en las etapas siguientes: (i) síntesis de la plantilla, (ii) llenado de la estructura porosa con un precursor carbonoso, (iii) la carbonización y (iv) la eliminación de la plantilla. Tras retirar la plantilla, se obtienen materiales de carbono que se caracterizan por poseer una distribución de poros ordenada. El sólido poroso generado es una réplica inversa del material utilizado como plantilla. El uso de sólidos inorgánicos porosos ordenados como moldes para la síntesis de carbones ordenados se denomina comúnmente plantilla dura (hard-templating).

En general, mediante este método es posible preparar materiales de carbono microporosos utilizando zeolitas como plantillas, mesoporosos utilizando sílices u otros óxidos mesoporosos como plantillas, y macroporosos utilizando ópalos de sílice o cristales coloidales como plantillas. En principio, la técnica de la plantilla dura permite un control exacto de la porosidad y la estructura porosa de los materiales de carbono tienen un amplio intervalo de tamaños de poro.

4. Propiedades de textura de los nanomateriales de carbono

Las propiedades de textura (área específica, volumen y diámetro promedio de los poros) de los nanomateriales se determinaron mediante la adsorción de N_2 a temperatura cercana al punto de ebullición del N_2 (77 K), y se muestran en la tabla 1.

Los CNTs presentan áreas específicas en el intervalo de 115 a 404 m^2/g , y decrecen en el orden siguiente: SWCNT > N-CNT > MWCNT > MW-COOH. Además, se nota que el área específica de SWCNT es 2.8 y 3.5 veces mayor que las de los MWCNT y MW-COOH, respectivamente. Este resultado revela que el acceso de la molécula de N_2 al espacio interlaminar de los múltiples nanotubos es limitado y provoca que las áreas específicas de MWCNT y MW-COOH sean mucho menores.

Tabla 1. Propiedades de textura de los nanomateriales de carbono.

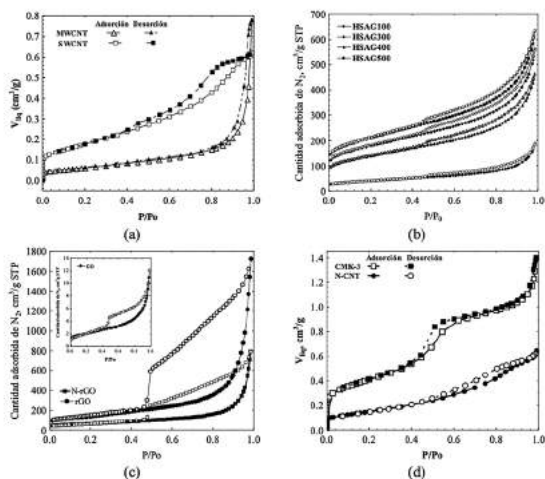
Material	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p (cm^3/g)$	$d_p (nm)$
MWCNT	144	0.78	21.7
MW-COOH	115	0.48	16.95
N-CNT	371	0.63	6.80
SWCNT	404	0.62	6.17
G	2	0.02	36
GO	7	0.015	8.7
HSAG400	400	0.87	8.7
rGO	504	2.12	16.8
N-rGO	234	0.96	16.4
CMK-3	917	1.4	6.1

El grafito (G) y óxido grafitico (GO) son materiales precursores que presentan bajas áreas específicas ya que tienen muy poca estructura porosa. El área específica del grafito de alta área específica (HSAG) y de los materiales N-rGO y rGO se debe al área generada por los múltiples apilamientos de las láminas aglomeradas ya que estos materiales carecen de microporos. La reducción térmica del GO expandió las láminas de grafeno y el área específica de N-rGO y rGO se incrementó 33.4 y 72 veces con respecto al GO original. El área específica del carbón mesoporoso CMK-3 está dentro del intervalo de valores de los carbones activados.

En la figura 1a se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 sobre SWCNT y MWCNT. Los SWCNT presentan una isoterma muy cercana al tipo IIb, la cual es característica de materiales altamente mesoporosos. Además, se observa claramente un ciclo de histéresis a presiones relativas intermedias, esto se atribuye a que el fenómeno de adsorción se efectúa en multicapas, y la presencia de restricciones en la abertura de los nanotubos abiertos. El ciclo de histéresis es tipo H4 y es característico de adsorbentes con poros de rendija. Normalmente, la porosidad de los CNTs consiste principalmente en las cavidades internas de los nanotubos abiertos y algunos poros formados por la agregación de los nanotubos (Parfitt y Sing, 1976). Por otro lado, los MWCNT presentan una isoterma muy cercana a la del tipo IIa, la cual es característica de materiales micro y macroporosos, pero exhiben un muy angosto ciclo de histéresis del tipo H_3 (Ver figura

1b). El incremento considerable del volumen en el intervalo de presiones relativas 0.95–0.98, ha sido relacionada con la condensación capilar de N_2 .

Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K sobre (a) CNTs y (b) nanomateriales de la serie HSAG, (c) materiales basados en grafeno y (d) materiales mesoporosos.



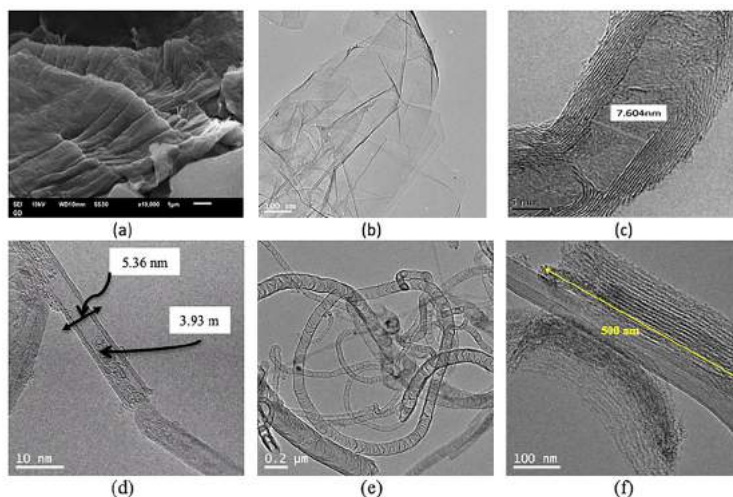
Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 sobre los materiales HSAGs se muestran en la figura 1b y se puede observar que las isotermas presentan un comportamiento tipo IIb con lazo de histéresis H_4 , el cual está asociado a carbones activados o materiales con poros de rendija. El comportamiento de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 sobre los materiales GO, N-rGO y rGO es del tipo IVa (figura 1c) y tienen un lazo de histéresis H_3 de acuerdo con la nueva clasificación de la IUPAC (Rouquerol et al., 2014), la cual está asociada a materiales agregados de partículas laminares.

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales CMK-3 y N-CNT se presentan en la figura 1d. Los dos materiales presentan una isoterma muy cercana al tipo IVa, la cual es característica de materiales altamente mesoporosos (Rouquerol et al., 2014). El ciclo de histéresis de N-CNT es del tipo H₄ y es característico de adsorbentes con poros de rendija. El ciclo del CMK-3 está entre el tipo H₁ y H₂ y se atribuye a la mesoporosidad del material (Rouquerol et al., 2014). El ciclo de histéresis H₁ está asociado a la estructura altamente ordenada, ya que el CMK-3 se sintetizó con un molde de sílice mesoporoso SBA-15.

5. Caracterización morfológica de materiales de carbono

Las imágenes SEM y HRTEM de varios de los nanomateriales se presentan en la figura 2. En la literatura, se han reportado imágenes SEM del óxido grafítico (GO) y se observa una morfología compleja, irregular y constituida por la aglomeración de láminas de grafito desordenadas de diferentes tamaños; el desorden de las láminas genera la estructura porosa.

Figura 2. Imágenes SEM y HRTEM de (a) GO, (b) N-rGO, (c) MWCNT, (d) SWCNT, (e) N-CNT y (f) CMK-3.



En la figura 2a se exhibe la imagen SEM del GO y se distingue el apilamiento ordenado de varias láminas de grafito en varias zonas. También, se nota que la superficie es limpia, no agrietada, ni rugosa. Asimismo, las imágenes HRTEM de rGO (figura 2b) muestran las dimensiones de las láminas de grafito. La morfología de estos materiales a base de grafito ha sido reportada como un apilamiento de láminas con un espacio interlamilar de 0.337 nm. En estas las imágenes se alcanza a corroborar este espacio; más aún, se observa menor número de láminas de grafito apiladas que en la muestra GO.

Las imágenes TEM de los diferentes tipos de CNTs se presentan en las figuras 2c-e. Los bordes de los CNTs comúnmente presentan obstrucción o abertura de las paredes como se observa en la figura 2d. Los SWCNT se ilustran en la figura 2d y presentan grandes diferencias morfológicas con respecto a los MWCNTs. La distancia de separación entre ambos tubos concéntricos de los SWCNT es cercana de 0.375 nm, lo que concuerda con lo reportado en la literatura para

la distancia entre los planos gráfiticos curvados (Dresselhaus et al., 1995). Las imágenes de los N-CNTs revelan que estos CNTs son largos y anchos como se muestra en la figura 3e, y presentan una morfología tipo bambú (Faba et al. 2013). La morfología tipo bambú demuestra obstrucción parcial o total por segmentos en estos CNTs. Es trascendental mencionar que esta es la principal diferencia con el resto de los demás CNTs.

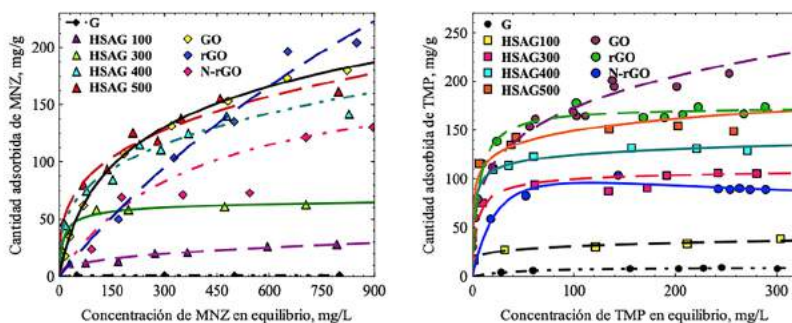
El carbón mesoporoso CMK-3 tiene una estructura ordenada con conductos largos de 0.5 hasta 1 μm (ver figura 2f), y algunos de los conductos presentan dobleces en forma de codo. También, presenta espaciamientos de 4.76 nm aproximadamente, y esto permite corroborar que este material presenta principalmente una estructura mesoporosa.

6. Adsorción de los antibióticos metronidazol y trimetoprima sobre materiales basados en grafito y grafeno

Recientemente, los materiales basados en grafeno se han aplicado como adsorbentes para remover diferentes contaminantes del agua, tales como metales pesados (Wang et al., 2013), colorantes (Yang et al., 2015) y compuestos farmacéuticos (Seung-Woo et al., 2015). Es crucial analizar el efecto del área específica, química superficial y cristalinidad de materiales de grafito y grafeno sobre la capacidad para adsorber compuestos farmacéuticos del agua.

Los datos experimentales de las isothermas de adsorción de MNZ y TMP sobre los materiales G, HSAGs, GO, rGO y N-rGO se muestran en las figuras 3a y 3b, respectivamente. Los datos experimentales se obtuvieron a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{pH} = 7$ para el MNZ, y $\text{pH} = 10$ para el TMP, ya que a estos valores de pH , las moléculas de ambos antibióticos se encuentran neutras, y por lo tanto, la adsorción no depende de las interacciones electrostáticas entre los fármacos y la superficie de los nanomateriales. Excepto por la isoterma de MNZ sobre rGO, las demás isothermas de adsorción presentaron un comportamiento tipo “L” de acuerdo con la clasificación de Giles (Giles et al., 1974), confirmando que los anillos aromáticos de ambas moléculas se adsorben orientándose de manera paralela sobre la superficie de los materiales, y que no existe competición entre el fármaco y el agua por los sitios activos presentes en la superficie de los materiales. A una concentración de MNZ en el equilibrio de 800 mg/g, la capacidad de adsorción de los materiales se incrementó en el orden siguiente: $G < \text{HSAG100} < \text{HSAG300} < \text{N-rGO} < \text{HSAG400} \approx \text{rGO} < \text{HSAG500} \approx \text{GO}$. De forma similar, a una concentración de TMP en el equilibrio de 300 mg/L, la capacidad para adsorber TMP aumentó en el orden siguiente: $G < \text{HSAG100} < \text{N-rGO} < \text{HSAG300} < \text{HSAG400} < \text{HSAG500} < \text{rGO} < \text{GO}$.

Figura 3. Isotermas de adsorción de (a) MNZ pH = 7, (b) TMP pH = 10 en solución acuosa sobre los materiales de grafito y grafeno a T = 25 °C. Las líneas representan la isoterma de Prausnitz-Radke.



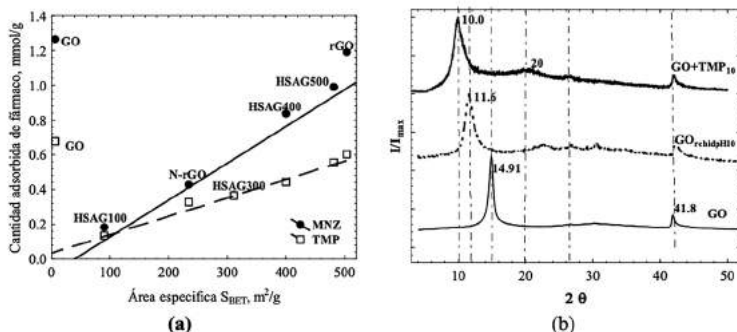
En la literatura se ha reportado que el mecanismo de adsorción de los compuestos aromáticos sobre materiales carbonosos se debe principalmente a las interacciones dispersivas entre los electrones π del anillo aromático del adsorbato y los electrones π de los planos grafénicos de la superficie del carbón activado (Radovic et al., 2001). Estas interacciones pueden ser notablemente favorecidas o desfavorecidas dependiendo del contenido de grupos activantes o desactivantes presentes en la superficie de los materiales y por la presencia de interacciones electrostáticas entre la superficie de los materiales y la carga del soluto.

En las figuras 3a y 3b se observa claramente que la capacidad del GO para adsorber MNZ y TMP es 150 veces mayor que la del grafito (G), demostrando que la oxidación del G favoreció considerablemente la capacidad de adsorción. Adicionalmente, las capacidades de adsorción del GO son mayores a las de HSAG500 y r-GO aun cuando el GO presentó un área específica (S_{BET}) de tan sólo $7 \text{ m}^2/\text{g}$. Por lo tanto, el mecanismo de adsorción de MNZ y TMP sobre GO es diferente al que se presenta en la adsorción sobre grafito de elevada área, carbones activados y nanotubos de carbono (Chao et al., 2014).

La cantidad adsorbida de MNZ (q_{900}) y TMP (q_{250}) en mmol/g se calculó para las concentraciones en el equilibrio de MNZ y TMP de 900 y 250 mg/L, respectivamente. En la figura 4a se graficaron q_{900} y q_{250} contra el área específica de cada uno de los materiales, y se nota claramente que, excepto por el GO, el valor de q_{900} y q_{250} se incrementa linealmente aumentando el área específica de los ad-

sorbentes. Este comportamiento lineal se atribuye a que las interacciones π - π son el principal mecanismo de adsorción ya que estas interacciones dependen significativamente de la magnitud del área específica. Este resultado también revela que las interacciones electrostáticas no son importantes, y que la baja cantidad de grupos superficiales oxigenados no afectó el mecanismo de adsorción de MNZ y TMP.

Figura 4. (a) Efecto del área específica en la cantidad de MNZ y TMP adsorbido sobre GO, rGO, N-rGO y la serie HSAGs; (b) Difractogramas de rayos X del GO, $\text{GO}_{\text{rehidpH10}}$ y $\text{GO}+\text{TMP}_{10}$



En varios trabajos publicados en la literatura se han reportado altas capacidades de adsorción del GO a pesar de que tiene un área específica muy baja (Esteban-Arranz et al., 2017). Este resultado se ha atribuido al carácter hidrofílico del GO que permite la entrada de agua entre las láminas aumentando el espaciado interlaminar y permitiendo la intercalación de las moléculas en solución acuosa u otros solventes.

En la figura 4a se observa que la cantidad molar de MNZ adsorbido es ligeramente mayor que la del TMP, esta tendencia se debe a que el tamaño molecular de MNZ es menor que el del TMP. De esta forma, la molécula de MNZ puede acceder a una mayor cantidad de los microporos que se forman por la aglomeración de las láminas de grafito. Es fundamental mencionar que el área específica de los materiales HSAG se debe principalmente al área externa, lo cual indica que en dichos materiales la adsorción es principalmente sobre la superficie expuesta o externa de estos materiales. La exfoliación o deshojamiento del GO en solución acuosa u otros solventes permite la intercalación de compuestos orgánicos en las láminas de grafeno que tienen un alto contenido grupos oxigenados.

En la figura 4b se presentan los difractogramas de GO, $\text{GO}_{\text{rehidpH10}}$ y $\text{GO}+\text{TMP}_{10}$, estas últimas muestras corresponden a las muestras de GO rehidratado a $\text{pH} = 10$ y GO saturado con TMP a $\text{pH} = 10$, respectivamente. En dicha figura se señalan los valores del ángulo 2θ correspondiente al plano (002), y se observa el despla-

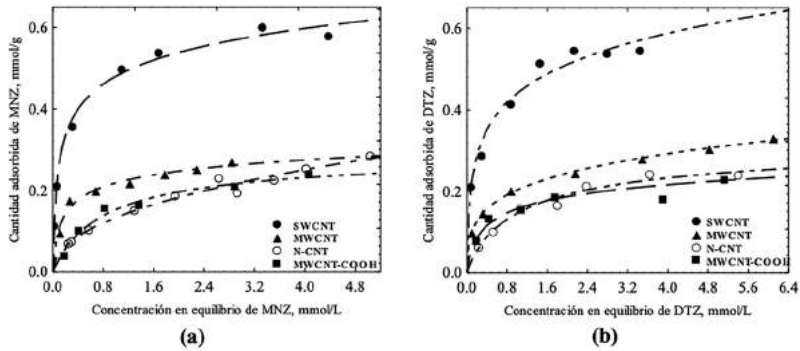
miento de este plano, indicando que se incrementó el espacio interlaminar. En el $\text{GO}_{\text{rehidpH10}}$, el aumento del espacio resulto de la intercalación de agua a pH básico y a la presencia de iones Na^+ , que favorecen la dispersión del GO en solución acuosa. En el caso del $\text{GO}+\text{TMP}_{10}$, el aumento de la abertura de las láminas de grafeno fue mayor que el del $\text{GO}_{\text{rehidpH10}}$, esto corroboró que el TMP se adsorbió en el espacio interlaminar.

7. Adsorción de nitroimidazoles sobre nanotubos de carbono en solución acuosa

La adsorción de compuestos farmacéuticos sobre CNTs con diferente morfología, textura y naturaleza química de la superficie ha sido extensamente investigada (Ncibi y Sillanpää, 2015); sin embargo, no se ha investigado el efecto de las propiedades fisicoquímicas de los CNTs en la adsorción de compuestos farmacéuticos. La adsorción de los antibióticos MNZ y dimetridazol (DTZ) se evaluó a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{pH} = 7$. Los datos experimentales del equilibrio de adsorción y las isothermas de adsorción de MNZ y DTZ sobre MWCNT, MW-COOH, N-CNT y SWCNT se presentan en la figuras 5a y 5b, respectivamente. Con el propósito de comparación, la capacidad para adsorber y la concentración en el equilibrio de ambos fármacos se reportan en mmol/g y mmol/L , correspondientemente.

Los resultados en ambas figuras muestran que la capacidad de los CNTs para adsorber los nitroimidazoles es altamente dependiente del tipo y las características fisicoquímicas de estos materiales. Así, para ambos antibióticos la capacidad de adsorción decreció en el orden siguiente: $\text{SWCNT} > \text{MWCNT} > \text{N-CNT} \approx \text{MW-COOH}$. La comparación de la capacidad de adsorción de los materiales se efectúa calculando la cantidad de antibiótico adsorbido para una concentración en el equilibrio de 4.0 mmol/L , y esta capacidad se denomina Q_4 . Los valores de Q_4 de los SWCNT, MWCNT, N-CNT y MW-COOH para adsorber MNZ son de $0.59, 0.29, 0.25$ y 0.22 mmol/g , y para DTZ son $0.55, 0.28, 0.24$ y 0.21 mmol/g , respectivamente. Estos resultados revelan que las capacidades de cada uno de los materiales carbonosos para adsorber ambos antibióticos son muy similares. Por ejemplo, la capacidad del SWCNT para adsorber MNZ y DTZ es $Q_4 = 0.59$ y $Q_4 = 0.55\text{ mmol/g}$, respectivamente.

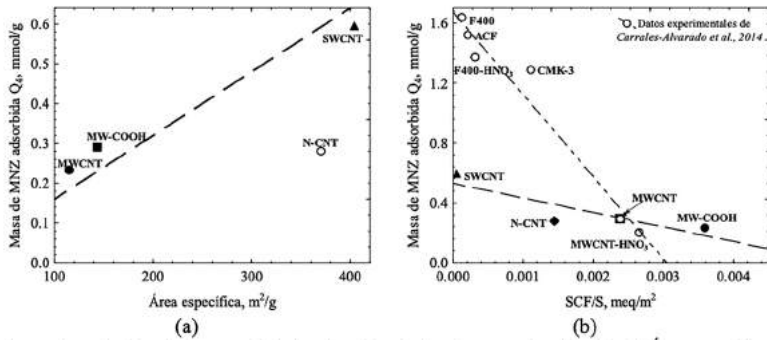
Figura 5. Isotermas de adsorción de MNZ (a) y DTZ (b) en solución acuosa sobre los diferentes CNTs a $T = 25^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH} = 7$. Las líneas representan la isoterma de Prausnitz-Radke



Carrales-Alvarado et al. (2014) investigaron el mecanismo de adsorción de MNZ sobre carbón activado granular (F400, $919 \text{ m}^2/\text{g}$), carbón activado tratado con HNO_3 (F400-- HNO_3 , $823 \text{ m}^2/\text{g}$), tela de carbón activado (ACF 1441 m^2/g), carbón activado mesoporoso (CMK-3, $917 \text{ m}^2/\text{g}$), MWCNTs ($144 \text{ m}^2/\text{g}$) y MWCNTs modificados con ácido nítrico (MWCNT- HNO_3 , $31 \text{ m}^2/\text{g}$). Los resultados demostraron que la capacidad de adsorción es función del área específica y de la cantidad de grupos fenólicos y carboxílicos de los materiales. Adicionalmente, se comprobó que la capacidad de adsorción se incrementó linealmente disminuyendo la concentración de sitios carboxílicos y fenólicos por unidad de área específica y que la adsorción de MNZ sobre los materiales carbonosos se debe principalmente a las interacciones dispersivas π - π . A partir de estas conclusiones, se puede confirmar que la baja capacidad de adsorción de MW-COOH se debe a su baja área específica y a la elevada cantidad de grupos carboxílicos, estos últimos actúan como grupos desactivantes de los electrones π del anillo aromático de los MW-COOH disminuyendo las interacciones π - π . Por otro lado, los SWCNTs presentaron la capacidad de adsorción más elevada debido a su elevada área específica y alto contenido de grupos básicos, los cuales de acuerdo con León y León et al. (1992) se caracterizan por una elevada cantidad de electrones en sus planos basales y una baja cantidad de grupos receptores de electrones, favoreciendo las interacciones dispersivas π - π .

En la figura 6a se presentan los valores de Q_4 en función del SBET para los distintos CNTs, y se nota claramente que a excepción de la muestra N-CNT, la capacidad de adsorción se incrementó de manera lineal aumentando SBET. Estos resultados demuestran que el SBET incrementa las interacciones dispersivas en las muestras SWCNT, MWCNT y MW-COOH.

Figura 6. Variación de la capacidad de adsorción de los CNTs en función del (a) Área específica, m^2/g , y (b) Concentración de sitios carboxílicos y fenólicos por unidad de área, meq/m^2 .

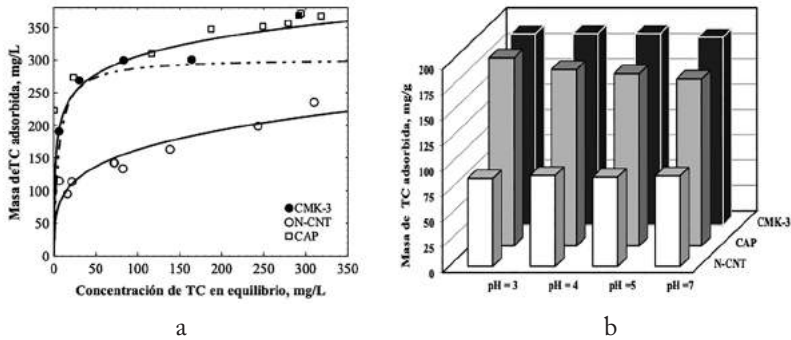


Con el propósito elucidar la influencia de los grupos superficiales sobre la capacidad de adsorción, se graficó Q_4 con respecto a la cantidad de grupos carboxílicos y fenólicos por metro cuadrado de superficie (ver figura 6b). En esta figura también se graficaron los resultados obtenidos por Carrales-Alvarado et al. (2014) para distintos materiales carbonosos. Es evidente que los CNTs también presentaron una tendencia lineal; sin embargo, la pendiente de esta línea es mucho menos pronunciada que la mostrada para los otros materiales de carbono, indicando que la influencia de los grupos funcionales sobre la capacidad de adsorción de los CNTs es menos acentuada.

8. Remoción de tetraciclina sobre materiales mesoporosos

La tetraciclina (TC) es un antibiótico para tratar y prevenir infecciones bacterianas ya que tiene un amplio espectro de actividad antimicrobiana. El uso de las tetraciclinas (TTCs) se ha extendido ampliamente, y a finales del año 2008, PubMed revisó la literatura técnica y registró más de 14,000 artículos técnicos abordando la eliminación de antibióticos por diferentes métodos. En aguas superficiales, las TTCs han sido detectadas en el intervalo de 0.11 a 4.2 $\mu g/L$ (Lin et al., 2009), mientras que en los efluentes de plantas de tratamiento de agua, las concentraciones variaron entre 46 y 1300 $\mu g/L$ de TTC y 270 a 970 ng/L de clortetraciclina y 240 ng/L de oxitetraciclina (Gao et al., 2012). Normalmente las técnicas convencionales tales como filtración de arena, sedimentación, floculación y coagulación, no son eficientes para la remoción de tetraciclina ya que las moléculas de tetraciclina son generalmente neutras o están cargadas negativamente en solución acuosa (Kümmerer, 2009).

Figura 7. (a) Isoterma de adsorción de TC sobre CMK-3, N-CNT y CAP a pH = 5 y T = 25 °C. Las líneas representan las isotermas de P-R. (b) Efecto de pH sobre capacidad de los 3 materiales para adsorber TC a $C_0 = 400$ mg/L, $m = 0.05$ g y $V = 30$ mL.



Los datos experimentales del equilibrio de adsorción TC sobre CMK-3 y N-CNT se muestran en la figura 7a. Estos datos se obtuvieron a pH = 5 y T = 25 °C, y se interpretaron con las isoterms de Prausnitz–Radke (P-R). Como referencia, también, se evaluó la capacidad de un carbón activado en polvo (CAP, 1024 m²/g) que se obtuvo moliendo el carbón activado comercial F400.

A una concentración de TC en equilibrio de 300 mg/L, la capacidad del CAP, CMK-3 y N-CNT para adsorber TC es 360, 350 y 215 mg/g, respectivamente. Es decir, que la capacidad de adsorción de CAP es 1.03 y 1.67 veces mayor que la de CMK-3 y N-CNT, respectivamente. La diferencia de las capacidades se puede atribuir a las diferencias en las áreas específicas de los materiales (ver tabla 1). Estas capacidades son similares a las reportadas en la literatura para diversos materiales adsorbentes como carbones modificados químicamente (Acosta et al., 2016), montmorillonita (Parolo et al., 2013) y adsorbentes fabricados a partir de lodos de planta de tratamiento de agua (Ocampo-Pérez et al., 2015).

El efecto del pH en la capacidad de adsorción de los tres materiales carbonosos se ilustra en la figura 7b a los pH de 3, 4, 5 y 7. Cabe mencionar que no se evaluó la capacidad a pH mayores de 7, ya que se favorece la degradación de la TC a pH > 7. Los resultados revelan que las capacidades para adsorber TC no variaron en el intervalo de pH de 3-7. Esto significa que la adsorción de TC en los tres materiales no depende del pH de la solución.

10. Conclusiones

La adsorción sobre nanomateriales carbonosos es uno de los métodos más eficientes de eliminar compuestos farmacéuticos presente en soluciones acuosas. La capacidad de adsorción de un nanomaterial depende de su método de síntesis y material precursor que afectan significativamente la morfología, propiedades de textura y propiedades fisicoquímicas del nanomaterial. Además, la capacidad de adsorción depende la naturaleza del fármaco, y del pH y temperatura de la solución acuosa.

La capacidad de los nanomateriales para adsorber compuestos farmacéuticos se incrementa proporcionalmente aumentando el área específica. Este resultado corrobora que el principal mecanismo de adsorción de los compuestos farmacéuticos sobre los nanomateriales de carbono son las interacciones dispersivas entre los electrones π del anillo aromático del fármaco y los electrones π de los planos grafénicos de los nanomateriales.

11. Agradecimientos

A la Dra. Sofía Garrido Hoyos por sus valiosos comentarios, observaciones y sugerencias para mejorar la calidad de este capítulo.

Referencias

- Acosta R., Fierro V., de Yuso A.M., Nabarlatz D., Celzard A. (2016). Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char. *Chemosphere* 149, 168-176.
- Brodie B.C. (1859). On the atomic weight of graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 149, 249–59.
- Carrales-Alvarado D.H., Ocampo-Pérez R., Leyva-Ramos R., Rivera-Utrilla J. (2014). Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. *J. Colloid Interf. Sci.* 436, 276–285.
- Chao Y., Zhu W., Wu X., Hou F., Xun S., Wu P., Ji H., Xu H., Li H. (2014). Application of graphene-like layered molybdenum disulfide and its excellent adsorption behavior for doxycycline antibiotic. *Chem. Eng. J.* 243, 60–67.
- Daughton C.G., Ternes T.A., (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Persp.* 107, 907-938.
- Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. (1995). Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7), 883-891.

- Esteban-Arranz A., Compte-Tordesillas D., Muñoz-Andrés V., Pérez-Cadenas M., Guerrero-Ruiz A. (2017). Effect of surface, structural and textural properties of graphenic materials over cooperative and synergetic adsorptions of two chloroaromatic compounds from aqueous solution. *Catalysis Today* 301 (1) 2018, 104-11.
- Faba L., Criado Y.A, Gallegos-Suárez E., Pérez-Cadenas M., Díaz E., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A., Ordóñez S. (2013). Preparation of nitrogen-containing carbon nanotubes and study of their performance as basic catalysts. *Appl. Catal. A-Gen.* 458 155-161.
- Félix-Cañedo T.E., Durán-Álvarez J.C., Jiménez-Cisneros B. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Sci. Total Environ.* 454-455, 109-118.
- Gao P., Mao D., Luo Y., Wang L., Xu B., Xu L. (2012). Occurrence of sulfonamide and tetracycline-resistant bacteria and resistance genes in aquaculture environment. *Wat. Res.* 46 2355-2364.
- Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Inter. Sci.* 47 (3).
- Heberer T., Reddersen K., Mechlinski A. (2002). From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. *Water Sci. Technol.* 46 (3), 81-88.
- Hernadi K., Fonseca A., Nagy J.B., Siska A., Kiricsi I. (2000) Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds. *Applied Catalysis A: General* 199, 245-255.
- Kümmerer, K., 2009. Antibiotics in the aquatic environment e a review e Part I. *Chemosphere* 75, 417-434.
- León y León C.A., Solar J.M., Calemma V., Radovic L.R. (1992). Evidence of the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon* 30 (5), 797-811.
- Leyva Ramos, R. (2007). Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida. En: Sólidos Porosos, Preparación, Caracterización y Aplicaciones. Ed.: Moreno-Piraján J.C. Ediciones Uniandes, Colombia, 155-211.
- Lin A.Y., Yu T., Lateef S.K. (2009). Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *J. Hazard. Mater.* 167, 1163-1169.
- Lindberg R.H., Wennberg P., Johansson M.I., Tysklind M., Andersson B.A.V. (2005). Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 39 (10), 3421-3429.
- Liu Z., Duan X., Zhou X., Qian G., Zhou J., Yuan W. (2014). Controlling and formation mechanism of oxygen-containing groups on graphite oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 253-258.

- Nam S.-W., Jung C., Li H., Yu M., Flora J.R.V., Boateng L.K., Her N., Zoh K.-D., Yoon Y. (2015). Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution. *Chemosphere* 136 20–26.
- Ncibi M.C, Sillanpää M. (2015). Optimized removal of antibiotic drugs from aqueous solutions using single, double and multi-walled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 298, 102–110.
- Ocampo-Pérez R., Leyva-Ramos R., Rivera-Utrilla J., Flores-Cano J.V, Sánchez-Polo M. (2015). Modeling adsorption rate of tetracyclines on activated carbons from aqueous phase. *Chem. Eng. Res. Design* 104, 579–588.
- Parfitt G.D., Sing K.S.W. (1976). *Characterization of Powder Surfaces*, vol. 44, Academic Press, Inc., London.
- Parolo M.E., Avena M.J., Savini M.C., Baschini M.T, Nicotra V. (2013). Adsorption and circular dichroism of tetracycline on sodium and calcium-montmorillonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 417, 57–64.
- Radovic LR, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. (2001). Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chem Phys. Carbon* 27, 226–405.
- Rouquerol F, Rouquerol J., Sing K. S.W., Maurin G., Llewellyn P. (2014) Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. 2nd Ed., Academic Press, San Diego, USA.
- Schniepp H.C., Li J.-L., McAllister M.J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D.H., Prud'homme R.K., Car R., Saville D.A., Aksa I.A (2006). Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite, *J. Phys. Chem. B.* 110, 17, 8535–8539.
- 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 Res.* 44, 417–426.
- Wang H., Yuan X., Wu. Y., Huang H., Zeng G., Liu Y., Wang X., Lin N., Qi Y. (2013). Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.* 279, 432–440.
- Yang X., Li Y., Du Q., Sun J., Chen L., Hu S., Wang Z., Xia Y., Xia L. (2015). Highly effective removal of basic fuchsin from aqueous solutions by anionic polyacrylamide/graphene oxide aerogels. *J. Colloid Interf. Sci.* 453, 107–114.

Capítulo 3.3

Contaminación del agua de consumo humano por fluoruros y su remoción empleando diversos materiales adsorbentes

Nahúm Andrés Medellín Castillo, Sergio Armando Cruz Briano¹
Roberto Leyva Ramos², Erika Padilla Ortega², Raúl Ocampo Pérez²
Simón Yobanny Reyes López³
Gladis Judith Labrada Delgado⁴
Sergio Pérez Sicaíros⁵

¹Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava, No. 8, 78290, San Luis Potosí, S.L.P., México, +524448266260, nahum.medellin@uaslp.mx; sear-11-@live.com.mx

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava No. 6 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México, +524448262300,rlr@uaslp.mx; erika.padilla@uaslp.mx; raul.ocampo@uaslp.mx

³Instituto de Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Envolvente del PRONAF y Estocolmo S/N, 32300, Ciudad Juárez, Chihuahua, México, simon.reyes@uacj.mx

⁴Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., Camino a la Presa San José, No. 2055, 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México, +524448342000, gladis.labrada@ipicyt.edu.mx

⁵Centro de Graduados del Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Industrial S/N, 22500 Tijuana, B.C., México, sergio.perez@tectijuana.edu.mx

Importancia del agua

A nivel mundial las fuentes de agua dulce han estado disminuyendo progresivamente en los últimos años. Millones de habitantes no tienen acceso a una fuente de agua potable segura (Ayoob y Gupta, 2007). Anualmente, más de cuatro millones de niños mueren por enfermedades causadas por el consumo de agua contaminada y 20% de todas las especies acuáticas de agua fresca han sido exterminadas o están en peligro de extinción.

La contaminación natural y antropogénica de las fuentes de agua conlleva consecuencias graves a la salud humana y desarrollo económico. Por esta razón, es prioritario que se investiguen nuevas tecnologías para la prevención de la contaminación y tratamiento de agua potable y residual. Los factores que causan la contaminación del agua pueden ser de muy diversa índole tales como microorganismos patógenos, sustancias químicas orgánicas e inorgánicas, nutrientes que

ocasionan crecimiento excesivo de plantas acuáticas, sedimentos o material suspendido, sustancias radioactivas y calor.

Fluoruros

Presencia en el agua

La contaminación del agua destinada al consumo humano por fluoruros es un problema relevante a nivel mundial que se presenta en varias regiones del Norte de África, China, México y Asia (Zendehdel y col., 2017). Dado que están presentes en varios minerales naturales y depósitos geoquímicos, pueden ser lixiviados por el agua de lluvia (PaliShahjee y col., 2013). Entre los minerales que contribuyen a la presencia de fluoruros en las aguas subterráneas se encuentran el feldespato (albita), biotita, hornblenda, riebeckita, aegirina, esfeno, epidota, muscovita y apatita (Sivasankar, 2016). El agua, al estar en contacto con los suelos disuelve estos compuestos minerales, lo que resulta en su presencia en los acuíferos, cuyas concentraciones se incrementan en presencia de cesio, litio, cloro y bromo contaminando así el agua subterránea y superficial (Galicia-Chacón y col., 2011; PaliShahjee y col., 2013; Tovar-García, 2014). Todas las aguas contienen fluoruros en concentraciones variables debido a la presencia universal del flúor en la corteza terrestre. El agua del mar contiene cantidades que varían entre 0.8 y 1.4 mg/L. La proporción que ingresa en los recursos hídricos procedente del mar o por la contaminación atmosférica es extremadamente pequeña en comparación con la procedente de rocas y suelos. Las aguas dulces presentan diversas concentraciones que provienen de los fluoruros alcalinos (Tovar-García, 2014).

La contaminación por fluoruro se ha observado en sistemas naturales de agua en grandes áreas en Asia, África, América, Europa, en donde su concentración puede variar de 0.01 a 3 mg/L en agua dulce y entre 1 a 35 mg/L en agua subterránea (Swarupa-Tripathy y col., 2006). Las aguas con mayor contenido, corresponden a los recursos hídricos localizados en zonas montañosas o en áreas con depósitos geológicos de origen marino, como en el Sudeste Asiático y el Noroeste de África (Tovar-García, 2014).

La remoción de fluoruro del agua es fundamental debido a los efectos nocivos que provoca (Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012), por lo que existe una necesidad urgente de tratar el agua potable contaminada para que sea segura para el consumo humano (Swarupa-Tripathy y col., 2006).

Usos y fuentes de contaminación

Las principales fuentes de fluoruro en el agua subterránea son las rocas que contienen flúor, tales como espato flúor, criolita, fluorapatita e hidroxiapatita (Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012; Zendejdel y col., 2017). Los iones fluoruro son liberados al ambiente a través de la meteorización y disolución de los minerales en rocas y suelos, de las emisiones volcánicas y del aerosol marino (Kanrar y col., 2016; Velázquez-Peña, 2014).

El contenido de estos en el agua subterránea es una función de muchos factores, como la disponibilidad y solubilidad de los minerales de fluoruro, la velocidad del agua que fluye, el pH, la temperatura, la concentración de iones de calcio y bicarbonato en el agua (Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012; Zendejdel y col., 2017), el total de sólidos disueltos, la alcalinidad, la dureza y la composición geoquímica de los acuíferos (Habuda- Stanić y col., 2014).

Las otras fuentes en el agua son las descargas industriales de las industrias de aluminio, fosfatos, carbón (Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012), cobre, níquel, fertilizantes, ladrillos, azulejos (Sivasankar, 2016), cerámica, zinc, acero, berilio, petróleo, células solares fotovoltaicas, vidrio, semiconductores de alta tecnología basada en silicio, incineración de residuos municipales a través de las emisiones de ácido fluorhídrico (HF) causadas por la incineración de plásticos fluorados, textiles fluorados o descomposición de CaF_2 en los lodos de desecho (Habuda-Stanić y col., 2014), grafito de alta pureza, electrólisis de alúmina (Swarupa-Tripathy y col., 2006), agua, alimentos, aire, medicamentos y cosméticos (Koteswara-Rao y Mallikarjun-Metre, 2012). También, por procesos de combustión en las industrias se puede liberar HF al aire, que acaba depositándose en el suelo o en el agua como iones fluoruro.

Aunque las fuentes antropogénicas desempeñan un papel significativo en la contaminación por fluoruro de las aguas subterráneas, la aparición es principalmente por origen geogénico, es decir, producto de las interacciones agua-roca que provocan la lixiviación de minerales que contienen este contaminante, lo que da como resultado su concentración en las aguas subterráneas (Sivasankar, 2016). Entre estos minerales está la fluorita o fluoruro de calcio, la criolita y la apatita (Galicia-Chacón y col., 2011; Trejo-Vázquez y col., 1997). El fluoruro se encuentra principalmente en el agua potable, la sal y en bebidas embotelladas, que constituyen las fuentes principales para el consumo humano. Por otra parte, se puede encontrar en menores concentraciones en alimentos y en múltiples productos utilizados para la higiene bucal (Galicia-Chacón y col., 2011). En cantidades diminutas es un componente esencial de la mineralización normal de los huesos y la formación del esmalte dental (Shrivastava y Sharma 2012).

Legislación ambiental

El nivel recomendado de fluoruros en el agua potable debe estar entre 0.8 y 1.2 mg/L pero cada localidad debe decidir sobre el nivel apropiado para su población ya que el nivel óptimo depende de la temperatura promedio anual (Inyang, 2004; Latham, 2002). La Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció que el límite superior recomendado en el agua potable es de 1.5 mg/L y no debe superar los 4 mg/L (WHO, 1984). El departamento de Salud y Servicios Humanos (HHS) y la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos en el 2011 anunciaron medidas importantes para garantizar que las normas y directrices en materia de fluoruros en agua potable continuaran proporcionando la máxima protección a sus ciudadanos. La propuesta de recomendación del HHS fue de 0.7 mg/L y sustituyó al intervalo recomendado de 0.7 a 1.2 mg/L. Esta recomendación se basó en la actualización de la EPA y las evaluaciones científicas del HHS para equilibrar los beneficios de la prevención de la caries dental y limitar los efectos no deseados de la salud (EPA, 2011).

En México, la Modificación a la Norma Oficial Mexicana “NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y Consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización” establece que el límite permisible en agua para uso y consumo humano es de 1.5 mg/L. La Norma Oficial Mexicana “NOM-201-SSA1-2015, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias”, establecen que el límite máximo permisible en agua para uso y consumo humano y para aguas minerales naturales es de 0.7 y 1.5 mg/L, respectivamente.

Efectos a la salud

Se ha estudiado exhaustivamente el impacto a la salud que representa la ingesta de agua con concentraciones de fluoruro fuera de los límites permisibles. Se sabe que su presencia en agua de consumo humano es significativa ya que tanto su baja concentración como su exceso provocan problemas a la salud humana. Por otro lado, el consumo de agua con una baja concentración entre 0.5 y 1.5 mg/L ayuda a la prevención de la caries dental y a la mineralización de ciertos tejidos; pero por debajo de 0.5 mg/L, la incidencia de caries aumenta considerablemente (Hichour y col., 2000; Fan y col., 2003; Meenakshi y Maheshwari, 2006; Onyango y Matsuda, 2006; Ponté y col., 2006). La fluorosis dental puede ser ocasionada por la ingesta de agua con concentraciones entre 1.5 y 4.0 mg/L y se caracteriza por un manchado moteado del esmalte dental. El color del manchado varía desde blanco

grisáceo pálido hasta amarillo y café, y depende de la concentración de fluoruro y el periodo de exposición.

La fluorosis esquelética tiene consecuencias más serias y es causada por un prolongado consumo de agua con altos niveles entre 4 y 15 mg/L. Además, otros problemas severos de salud que se atribuyen a la ingesta de fluoruro en exceso, son la degeneración de fibras musculares, bajos niveles de hemoglobina, sed excesiva, dolores de cabeza, erupciones cutáneas, nerviosismo, depresión, náuseas, dolor abdominal, sensación de hormigueo en los dedos, disminución de inmunidad, abortos repetitivos, esterilidad masculina, alteraciones en los mecanismos de funcionamiento del hígado, aparato digestivo, respiratorio, endocrino, sistemas nervioso central y reproductivo, y otros más (Meenakshi y Maheshwari, 2006). Diversos estudios clínicos han revelado que la ingesta adecuada de calcio y de vitamina C está directamente asociada con una reducción de los riesgos de la fluorosis dental y esquelética (Meenakshi y Maheshwari, 2006).

En varios países se ha reportado que el nivel de fluoruro en el agua potable excede los límites máximos permisibles y su presencia se ha convertido en un serio problema de salud pública. Entre estos países se puede mencionar a Arabia Saudita, Argentina, Australia, China, Egipto, Estados Unidos, India, Japón, Marruecos y México (Meenakshi y Maheshwari, 2006). En México se han reportado problemas de fluorosis dental en regiones del norte y centro del país, principalmente en los estados de Aguascalientes, Durango, Guanajuato, Jalisco, Querétaro, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas (Trejo Vázquez, 2000).

Por otro lado, el problema y la intensidad de la fluorosis no es completamente dependiente del contenido de fluoruro en el agua, sino también de otras fuentes relacionadas con actividades físicas y hábitos alimenticios (Meenakshi y Maheshwari, 2006). Sin embargo, el consumo de agua es la principal causa de los problemas toxicológicos ocasionados por fluoruro. En algunas comunidades la fluoración de agua potable se utiliza para la prevención de caries dental y se realiza agregando intencionalmente fluoruro al suministro de agua. Además, el fluoruro se encuentra en la pasta dentífrica, algunos productos dentales, chicles y en productos alimenticios tales como la sal de mesa, leche, harina y cereales (Latham, 2002).

Métodos de remoción de fluoruros del agua

La selección de una técnica específica de tratamiento para eliminar contaminantes del agua depende de varios factores. Los más significativos son: temperatura y pH de la solución, características y concentración de los contaminantes, tipo de ion, estado de oxidación (valencia), solubilidad en agua de los complejos formados, tecnología disponible, costos de tratamiento y manejo de residuos (Onyango y Matsuda, 2006).

La concentración de fluoruro en agua de consumo humano se puede reducir usando los métodos siguientes: precipitación y coagulación química, intercambio iónico, adsorción, ósmosis inversa y electrodiálisis (Dhillon y col., 2017; Habuda-Stanić y col., 2014; Kanrar y col., 2016; Liang y col., 2017; Ma y col., 2008; Medellín-Castillo, 2009; Medellín-Castillo y col., 2014; Muller-Nigri y col., 2017; Mutchimadilok y col., 2014; PaliShahjee y col., 2013; Swarupa-Tripathy y col., 2006; Xiaoli y col., 2010; Zendehtel y col., 2017).

Precipitación y coagulación química

Los procesos de precipitación y coagulación química consisten en adicionar sustancias químicas cuyos iones reaccionan con los del contaminante que se desea eliminar, formando un precipitado y de esta forma, los contaminantes se convierten en compuestos insolubles que posteriormente se separan por sedimentación o filtración. En algunas ocasiones estos métodos no se pueden emplear ya que se requiere una gran cantidad de sustancias químicas precipitantes, existen limitaciones de la solubilidad del compuesto precipitado para cumplir con los límites permisibles (Sarkar y col., 2007; Wasay y Tokunaga, 1996) o se incrementa demasiado el pH del agua tratada (Sarkar y col., 2007). Mediante esta tecnología, el fluoruro se precipita con distintas sustancias precipitantes de calcio (cloruros, hidróxidos, carbonatos o sulfatos) formando fluoruro de calcio, el cual tiene una solubilidad baja de 7.7 mg de F-/L. Éste es el límite más bajo de concentración de fluoruro que se puede lograr en la precipitación con lechada de cal (Bishop y Sansoucy, 1978; Fan y col., 2003). En la coagulación química se adiciona una sustancia que neutraliza la carga eléctrica de los iones del contaminante, favoreciendo la formación de flóculos de mayor tamaño y peso. Los coagulantes más efectivos en la remoción de fluoruros son las sales de aluminio, calcio y hierro. Las condiciones de pH y alcalinidad del agua influyen en la eficiencia de la coagulación (Clifford, 1999; Meenakshi y Maheshwari, 2006).

El principal problema de los métodos de precipitación y coagulación química es que forman una gran cantidad de lodos que son difíciles de manejar y las concentraciones de las sales precipitantes se incrementan en el agua tratada (Sarkar y col., 2007). Además, se pueden generar residuos de aluminio que ocasionan problemas neurológicos, endocrinos, respiratorios, musculoesqueléticos y reproductivos. El agua tratada puede adquirir un mal sabor y los costos de mantenimiento son muy altos (Meenakshi y Maheshwari, 2006).

Procesos de separación con membranas

El fluoruro se puede remover del agua por medio de ósmosis inversa y electrodiálisis, éstos son procesos de separación basados en membranas. Está muy documentado que en la remoción de fluoruros por medio de membranas se pueden lograr porcentajes de eliminación hasta de 98%. En el pasado, el uso de tecnologías de separación basados en membranas era considerado como un proceso muy costoso comparado con otros métodos convencionales. En años recientes está reconsiderándose debido a la demanda creciente de agua potable y el aumento de la contaminación de ésta, sin embargo, el desarrollo y diseño de membranas de bajo costo ha sido limitado (Meenakshi y Maheshwari, 2006).

Sehn (2008) evaluó el desempeño de la operación de una planta de ósmosis inversa para remover fluoruro de aguas naturales del sur de Finlandia con concentraciones entre 0.7 y 1.8 mg/L. Para el tratamiento se emplearon dos membranas comerciales que permitieron minimizar el consumo de energía y costos de operación. Después de tres años de operación se obtuvieron concentraciones de fluoruro en el permeado por debajo de 0.03 mg/L. La ósmosis inversa es un proceso efectivo para la remoción de fluoruro pero involucra costos de operación altos. Así mismo, las membranas requieren regeneración frecuente y mantenimiento continuo y es muy costosa su instalación y operación (Fan y col., 2003).

En la literatura pocos trabajos se han reportado sobre la remoción de fluoruros por medio de electrodiálisis. La electrodiálisis es un método simple que evita el uso de sustancias químicas y no sólo se remueve este sino también otros iones. Tahaikt y col. (2006) estudiaron la remoción en aguas subterráneas mediante un proceso continuo de electrodiálisis. En el diseño y construcción del equipo de electrodiálisis se debe considerar la presencia de sales en el agua que pueden ocasionar la formación de precipitados e incrustaciones, las cuales pueden dañar a las membranas (Amor y col., 2001). En general, las técnicas de electrodiálisis son costosas debido a sus gastos de instalación y mantenimiento (Ayoob y Gupta, 2007).

Resinas poliméricas

Varias resinas poliméricas de intercambio iónico se han estudiado para la eliminación de fluoruro en solución acuosa y se ha encontrado que su capacidad de adsorción es generalmente mayor que la de otros adsorbentes (Kunin, 1990). Debido a su alto costo comparado con otros materiales adsorbentes, las resinas poliméricas aniónicas sintéticas no se emplean usualmente. Una de las desventajas de las resinas es que no son selectivas y remueven indistintamente todo tipo de aniones presentes. Sin embargo, existen diversos estudios sobre la incorporación o

anclaje de una gran variedad de agentes quelantes sobre las matrices poliméricas para mejorar la selectividad por el fluoruro en solución e incrementar su remoción (Viswanathan y col., 2013).

Adsorción

En diversos estudios se ha concluido que la adsorción es una tecnología muy versátil, económica y eficiente para tratar agua potable, y es considerada como una de las técnicas más importantes y prometedoras para la remoción de fluoruro (Ahamad y col., 2018; Ayoob y Gupta, 2007; Fan y col., 2003; Onyango y Matsuda, 2006). Los procesos de adsorción se pueden aplicar a soluciones concentradas o diluidas, sin embargo, resulta más económico tratar agua con bajo contenido de fluoruro. La eficiencia de esta técnica depende del adsorbente utilizado y características físico-químicas del agua. Dentro de los materiales adsorbentes que poseen la capacidad para su remoción en el agua destacan la alúmina activada y el carbón de hueso.

En la tabla 1, se muestran las ventajas y desventajas de algunos métodos que han sido reportados para la remoción de fluoruros.

Tabla 1. Métodos de remoción de fluoruros de soluciones acuosas

Método	Ventajas	Desventajas	Referencia
Ósmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> Alta eficiencia. Genera agua de alta calidad. Es capaz de remover todo tipo de contaminantes. Puede tratar grandes volúmenes de agua. Bajos costos de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> Pre-tratamiento del agua. Gran consumo de energía. Alto costo de producción de agua. Cambios frecuentes de membranas. Disposición final de agua de rechazo. 	Teutli-Sequeira (2011)
Electrodialisis	<ul style="list-style-type: none"> Operación simple. Pocos requisitos de mantenimiento y funcionamiento. Puede utilizar diferentes fuentes de energía eléctrica. 	<ul style="list-style-type: none"> Requiere gran cantidad de energía. Necesita purificación previa. No se puede usar para aguas de dureza superior a 1 mg/L. 	Teutli-Sequeira (2011)
Ablandamiento con cal	<ul style="list-style-type: none"> Método sencillo. Bajo costo. Productos químicos fáciles de obtener. 	<ul style="list-style-type: none"> Necesidad de incrementar el pH a un valor mayor de 7. Disposición del lodo. 	ENOHSA (2009)
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> Técnica selectiva de iones. Operación de acuerdo a la demanda. Alta eficiencia. 	<ul style="list-style-type: none"> Alto costo de tratamiento. Regeneración. Disposición final del residuo. 	ENOHSA (2009); Habuda-Stanic y col. (2014)
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> Especial para remoción de mal olor, sabor o color desagradable. Remoción de hasta el 90%. Tratamiento de bajo costo. Fáciles de operar y mantener. Su uso es ampliamente usado. Disponibilidad de una amplia gama de adsorbentes. 	<ul style="list-style-type: none"> El proceso es altamente dependiente del pH No destruye los contaminantes. Presencia de sulfato, carbonato y fosfato como resultado de la competencia iónica. 	Goswami (2013); Razbe y col., (2013)

Adsorción de fluoruros

Adsorbentes convencionales

El uso de la alúmina activada para reducir la concentración de fluoruro en agua de consumo humano a niveles adecuados ha sido ampliamente estudiado y varios trabajos se pueden consultar en la literatura (Ahamad y col., 2018; Ayoob y Gup-

ta, 2007; Ghorai y Pant, 2005). Hoy por hoy, se considera que la alúmina activada es el adsorbente más efectivo por su fácil aplicación y bajo costo de operación (Ayoob y Gupta, 2007; Ghorai y Pant, 2005). La alúmina activada es uno de los mejores adsorbentes de fluoruro debido a que es muy selectiva. Además, esta tecnología es más barata comparada con métodos basados en membranas como la ósmosis inversa y electrodiálisis (Clifford, 1999).

Adsorbentes minerales

La laterita o suelo rojo es un geomaterial constituido esencialmente por SiO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 y se ha utilizado como adsorbente en la remoción de fluoruros. Sarkar y col. (2007) estudiaron la adsorción en columnas empacadas con laterita y encontraron que este material es capaz de regenerarse utilizando soluciones de NaOH pero sus capacidades de adsorción se encuentran entre 0.61 y 0.86 mg/g, las cuales son bajas comparadas con las de otros materiales adsorbentes. También, se han empleado otros materiales minerales como la calcita granular en adsorbedores de lecho fijo y se ha encontrado que el mecanismo de remoción de fluoruro sobre la calcita granular se debe a una reacción entre el ion Ca_{+2} contenido en la calcita y el ion F^- en solución que permite formar CaF_2 (Yang y col., 1999).

La adsorción de contaminantes tóxicos sobre arcillas y minerales ha sido un tema de interés en el control de la contaminación del agua. Raichur y Basu (2001) utilizaron una mezcla de óxidos de tierras raras como un adsorbente de fluoruros en soluciones acuosas. Esta mezcla de óxidos contiene principalmente La_2O_3 , Nd_2O_3 y Pr_6O_4 . Este material resultó ser mucho mejor adsorbente que la alúmina activada ya que presentó capacidades de adsorción del orden de 12 a 15 mg/g.

Nanomateriales

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbón, grandes esfuerzos se han enfocado a la síntesis, caracterización, investigación y aplicación de estos materiales. Su potencial aplicación en varias actividades se debe a sus novedosas propiedades mecánicas y eléctricas, elevada área específica y alta estabilidad térmica. El uso de las nanopartículas como materiales adsorbentes ha atraído la atención en años recientes. Li y col. (2003) afirman que los nanotubos de carbón pueden ser un prometedor adsorbente para la prevención de la contaminación ambiental. Estos autores estudiaron la adsorción de fluoruro a diferentes pH sobre nanotubos de carbón alineados (ACNTs). La capacidad de adsorción de los ACNTs alcanza un máximo a pH=7 y es similar a la de una alúmina activada y mayor que la de un carbón activado.

En años recientes, se han funcionalizado membranas de ultrafiltración con nanopartículas metálicas tales como itrio, fierro y zirconio las cuales permiten mejorar el desempeño de las membranas y son potenciales materiales para su aplicación en el tratamiento de las aguas (Zhang y col., 2018).

Por otro lado, diversos óxidos metálicos e hidróxidos de Al, Fe, Mg, Zr, Cr y Mn como nanopartículas han sido empleadas en la remoción de fluoruro del agua. De igual forma se han empleado óxidos bimetálicos o mixtos tales como Mn-Ce, Al-Ce, Zr-Mn. Sin embargo, estos materiales suelen tener bajas capacidades de adsorción de fluoruro, son de un alto costo y la regeneración suele ser no factible (Abo y col., 2017).

Adsorbentes carbonosos

En varios trabajos se ha reportado que los cationes metálicos se adsorben considerablemente sobre carbón activado, pero que los aniones se adsorben muy levemente. Esto último se debe a que los carbones activados no poseen suficientes sitios básicos donde se puedan adsorber los aniones (Leyva-Ramos y col., 2002).

La adsorción de fluoruros sobre carbón activado se ha investigado y se han logrado obtener capacidades altas de adsorción; sin embargo, el proceso es muy dependiente del pH, alcanzándose la capacidad máxima de adsorción a pH = 3 o menos. La capacidad del carbón es muy baja a pH = 8. Desde un punto de vista práctico el uso de este material en la remoción de fluoruro es muy costoso ya que sería necesario disminuir y aumentar el pH del agua de consumo (Sigworth y Smith, 1972).

Las capacidades de diversos materiales carbonosos para adsorber fluoruros reportados por Sivasamy y col. (2001), se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Capacidades de adsorción de fluoruro sobre varios materiales carbonosos

Adsorbente	Capacidad de adsorción (mg/g)
Carbón activado húmedo de cáscara de coco	3.03
Carbón activado seco de cáscara de coco	1.08
Carbón activado seco comercial	0.19
Carbón de lignito	7.09
Carbón en polvo	6.90
Carbón bituminoso	7.44

Carbón de hueso

Desde hace tiempo, el carbón de hueso ha sido considerado como un adsorbente potencial para eliminar el exceso de fluoruro en el agua (Medellín-Castillo y col., 2007) y se ha utilizado en el tratamiento de agua en plantas purificadoras (Mwaniki, 1992; Chen y col., 2008). Tradicionalmente, se ha empleado en la industria azucarera para decolorar soluciones de azúcar en el proceso de refinación. Sin embargo, este adsorbente no se ha usado ampliamente debido a los problemas relacionados con el mal sabor del agua tratada. Este problema se debió a que el carbón de hueso contenía todavía materia orgánica ya que la pirólisis del hueso no se había efectuado a temperaturas mayores de 600°C. El carbón de hueso es un derivado de la carbonización de huesos de animales que se obtiene por medio de calentamiento de los huesos a temperaturas entre 500 y 700°C durante 4 o 6 horas en una atmósfera inerte. El carbonizado que se obtiene por este proceso está compuesto esencialmente por un 70 a 76% en peso de hidroxiapatita, 9 a 11% en carbón y de 7 a 9% de carbonato de calcio. El carbón de hueso es propiamente un carbonizado de hueso.

Generalmente, se ha reportado que la capacidad de adsorción de fluoruros de este material varía entre 1.33 y 11.9 mg/g y que depende de la concentración inicial de fluoruro en solución y del tipo de carbón de hueso empleado, aunque en algunos estudios no se indica el tipo de carbonizado de hueso que se utiliza (Abe y cols., 2004; Medellín-Castillo y col., 2007; Leyva-Ramos y col., 2010; Medellín-Castillo y col., 2016; Muller-Nigri y col., 2017). Abe y col. (2004) estudiaron la capacidad de adsorción en solución acuosa del carbón activado (CA) y carbonizado de hueso (CH). Los resultados revelaron que el porcentaje mayor de remoción fue de 82 y 13 % para CH y CA, respectivamente. La eficiencia alta de remoción del CH se le atribuyó a la hidroxiapatita y no a los otros componentes de CH. Ma y col. (2008) estudiaron la adsorción de fluoruros en carbonizado de hueso, tourmalina y alúmina activada, y encontraron que la capacidad de adsorción de los tres materiales incrementó con el aumento de la concentración de fluoruros. La capacidad de adsorción en el carbonizado de hueso (18.5 mg/g) fue mayor a la de la tourmalina (15 mg/g) y a la alúmina activada (13 mg/g). Estos autores infirieron que en la superficie del CH, los sitios activos de calcio se pueden unir con los iones fluoruro; además, algunos aniones contenidos en el carbonizado de hueso como PO_4^{3-} y OH^- pueden intercambiarse por el fluoruro de la solución.

Kawasaki y col. (2009) prepararon CHs a 800 y 1000 °C en atmósfera de nitrógeno gaseoso, a partir de huesos de vaca (CB), cerdo (PB), pollo (BB) y pez (FB), para comparar su capacidad de remoción de fluoruros en solución acuosa y observaron que la cantidad de fluoruro adsorbido en CB y PB fue mayor que en

BB y FB. Por otro lado, la cantidad adsorbida en CH producidos a 800 °C fue mayor que los carbonizados a 1000 °C. Se consideró que el ion fluoruro se adsorbe en los CHs por el intercambio entre este ión y el ion fosfato en CH, por lo que, el fosfato de calcio contenido en CHs puede cambiar a fluoruro de calcio después de la adsorción de iones fluoruro.

Medellín-Castillo y col. (2016) estudiaron la capacidad de adsorción sobre carbonizados de hueso de vaca sintetizados a temperaturas de entre 400 a 800 °C y encontraron que esta capacidad disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación debido a la disminución de la superficie y el volumen de poro. El estudio del pH mostró que la capacidad de adsorción sobre este material es dependiente del pH ya que ésta aumentó al disminuir el pH de la solución de 9 a 5, debido a la atracción electrostática entre el fluoruro en solución y la carga de la superficie del carbonizado.

En un estudio reciente Cruz Briano (2018) utilizó hueso de peces pleco, una especie invasora en México, como materia prima para la síntesis de carbonizados para su empleo en la remoción en solución acuosa, encontrando capacidades de adsorción superiores a las de carbonizados de huesos comerciales. Por tanto, este material representa una alternativa de control de esta especie invasora.

Materiales novedosos

En la actualidad se están desarrollando nuevos materiales adsorbentes para remover el fluoruro del agua potable. Estos materiales tendrán que ser más competitivos técnica y económicamente que los adsorbentes tradicionalmente empleados. Se están investigando diversos residuos agrícolas e industriales, y materiales naturales, tradicionales modificados y nanoestructurados.

Por ejemplo, Ekka y col. (2017) emplearon una alúmina modificada con un líquido iónico preparada por un método sol-gel, la cual fue utilizada en la remoción de fluoruros y presentó una capacidad de adsorción de 25 mg/g. Además, las atracciones electrostáticas y el intercambio iónico son los mecanismos presentes durante la adsorción de este contaminante.

Biosorbentes

En la actualidad muchos estudios se han enfocado al uso de materiales biosorbentes para eliminar compuestos tóxicos presentes en soluciones acuosas. Se han utilizado biosorbentes y biomasa de varias fuentes tales como hojas de árboles y plantas. También, se han preparado a partir residuos de algas, hongos y bacterias (Mohan y col., 2007). La presencia de grupos funcionales como hidroxilo, carbo-

nilo, carboxilo, sulfonatos, amino, amida y fosfatos en la superficie del biosorbente contribuyen a la biosorción. En algunos organismos marinos se acumulan niveles altos de fluoruro inclusive mucho mayores que en las plantas terrestres (< 10 mg/kg). Mohan y col. (2007) estudiaron la biosorción de fluoruro sobre un alga marina *Spyrogyra* y determinaron que su máxima capacidad de biosorción es de 1.272 mg/g. Además, observaron que la capacidad de adsorción de este material decrece prácticamente 2 veces cuando el pH se incrementa de 2.0 a 10.5.

Otros materiales

Materiales provenientes de residuos industriales como los catalizadores de la industria de la refinación del petróleo (Lai y Liu, 1996) y los residuos de bauxita procedentes de la manufactura del aluminio (lodo rojo) (Cengeloglu y col., 2002), se han usado como adsorbentes de fluoruro en solución acuosa. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción de la alúmina activada es el doble y ligeramente mayor que la del catalizador y la del residuo de bauxita, respectivamente. También, se han utilizado residuos de carbón de plantas generadoras de electricidad para adsorber fluoruro. La máxima capacidad de adsorción de estos residuos fue de 4.861 mg/g a una concentración inicial de fluoruro de 15 mg/L. Este material de bajo costo es posible regenerarlo y puede representar una alternativa eficiente para remover el fluoruro de agua contaminada (Gupta y col., 2007).

Conclusiones

El impacto a la salud que representa la ingesta de agua con concentraciones de fluoruro fuera de los límites máximos permisibles se ha estudiado exhaustivamente y sigue siendo un tema de interés al hablar de calidad del agua de consumo humano. La presencia de estos en el agua de consumo humano es significativa ya que tanto su baja concentración como su exceso provocan problemas a la salud humana. Ante esta situación es necesario desarrollar tecnologías para remover estas sustancias del agua a niveles benéficos. La adsorción es una tecnología versátil, económica y prometedora. Una gran cantidad de materiales han sido empleados en la remoción de este contaminante destacando la alúmina activada y los carbonizados de huesos de animales.

Agradecimientos

A la Dra. Linda Victoria González Gutiérrez del CIDETEQ, Querétaro y Dra. Carolina Leyva del IPN por la revisión interna técnica del capítulo cuyas aportaciones fueron importantes para mejorar la calidad del mismo.

Proyectos CONACYT-PN3947-2018; Ciencia Básica 286990-2018.

Referencias

- Abe, I.; Iwasaki, S.; Tokimoto, T.; Kawasaki, N.; Nakamura, T.; Tanada, S. (2004) *Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials*. J. Colloid Interf. Sci. 275: 35-39.
- Abo Markeb, A.; Alonso, A.; Sánchez, A.; Font, X. (2017) *Adsorption process of fluoride from drinking water with magnetic core-shell Ce-Ti@Fe₃O₄ and Ce-Ti oxide nanoparticles*. Sci. Total Environ. 598: 949-958.
- Ahamad, K.U.; Singh, R.; Barauah, J.; Choudhury, H.; Sharma, M.R. (2018) *Equilibrium and kinetics modeling of fluoride adsorption onto activated alumina, alum and brick powder*. Groundwater Sustain. Dev. 7:452-458.
- Amor, Z.; Bariou, B.; Mameri, N.; Taky, M.; Nicolas, S.; Elmidaoui, A. (2001) *Fluoride removal from brackish water by electrodialysis*. Desalination. 133: 215-223.
- Ayooob, S.; Gupta, A.K. (2007) *Sorptive response profile of an adsorbent in the defluoridation of drinking water*. Chem Eng. J. 133: 273-281.
- Bishop, P.L.; Sansoucy, G. (1978) *Fluoride removal from drinking water by fluidized activated alumina adsorption*. J. Am. Water Works Assoc. 70(10): 554-559.
- Cengeloglu, Y.; Kir, E.; Ersöz, M. (2002) *Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud*. Sep. Purif. Technol. 28: 81-86.
- Clifford, D.A. 1999. *Ion exchange and inorganic adsorption*. Chapter nine in Water Quality and Treatment, 5th Edition, Ed. Ray Letterman, McGraw-Hill, New York, USA.
- Cruz Briano, S. 2018. *Uso de carbonizados de peces pleco para la remoción de fluoruros en soluciones acuosas*. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. S.L.P., México
- Dhillon, A.; Sapna; Kumar, D. (2017) *Dual adsorption behaviour of fluoride from drinking water on Ca-Zn(OH)₂CO₃ adsorbent*. Surfaces and Interfaces 6: 154-161.
- Ekka, B.; Dhaka, R.S.; Patel, R.K.; Dash, P. (2017) *Fluoride removal in waters using ionic liquid-functionalized alumina as a novel adsorbent*. J Clean Prod. 151: 303-318.

- Ente Nacional de Obras Hídricas y Saneamiento (ENOHSA). 2009. *Remoción de flúor*. Capítulo VIII-5, 24. Argentina.
- Environmental Protection Agency (EPA). 2011. *Questions and Answers on Fluoride*. Washington D.C., EE.UU.
- Fan, X.; Parker, D.J.; Smith, M.D. (2003) *Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials*. Water Res. 37: 4929-4937.
- Galicia-Chacón, L.; Molina-Frechero, N.; Oropeza-Oropeza, A.; Gaona, E.; Juárez-Lopez, L. (2011) *Análisis de la concentración de fluoruro en agua potable de la delegación Tláhuac, Ciudad de México*. Rev. Int. Contam. Ambie. 27(4): 283-289.
- Ghorai, S.; Pant, K.K. (2005) *Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina*. Sep. Purif. Technol. 42: 265-271.
- Goswami A. 2013. Treatment of fluoride containing water using adsorption and precipitation followed by microfiltration. Tesis doctoral. Indian Institute of Technology Guwahati, India.
- Gupta, V.K.; Ali, I.; Saini, V.K. (2007) *Defluoridation of wastewaters using waste carbon slurry*. Water Res. 41: 3307-3316.
- Habuda-Stanić, M.; Ergović-Ravančić, M.; Flanagan, A. (2014) *A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution*. Materials 7: 6317-6366.
- Hichour, M.; Persin, F.; Sandeux, J.; Gavach, C. (2000) *Fluoride removal from water by donnan dialysis*. Sep. Purif. Technol. 18: 1-11.
- Inyang, H.I. (2004) *Geochemical and Health Policy Dimensions of the Controversy about Fluorides in Water Resources*. J. Environ. Eng. ASCE. 130(2): 113-114.
- Kanrar, S.; Debnath, S.; De, P.; Parashar, K.; Pillay, K.; Sasikumar, P.; Chand-Ghosh, U. (2016) *Preparation, characterization and evaluation of fluoride adsorption efficiency from water of iron-aluminium oxide-graphene oxide composite material*. Chem. Eng. J. 306: 269-279.
- Kawasaki, N.; Ogata, F.; Tominaga, H.; Yamaguchi I. (2009) *Removal of fluoride ion by bone char produced from animal biomass*. J. Oleo Sci. 58: 529-535.
- Koteswara-Rao, M.; Mallikarjun-Metre. (2012) *Effective Low Cost Adsorbents for Removal of Fluoride from Water: A Review*. Int. J. Sci. Res. 3: 358.
- Kunin, R. 1990. *Ion exchange resins*. 2a. Ed. Robert E. Krieger Publishing Company, Florida, USA.
- Lai, Y.D.; Liu, J.C. (1996) *Fluoride removal from water with spent catalyst*. Sep. Sci. Technol. 31(20): 2791-2803.
- Latham, M.C. 2002. *Nutrición humana en el mundo en desarrollo*. Capítulo 21, Caries dentales y fluorosis. Colección FAO: Alimentación y nutrición N° 29, Roma, Italia.

- Leyva-Ramos, R.; Bernal-Jacome, L.A.; Mendoza Barrón, J.; Fuentes Rubio L.; Guerrero Coronado, R.M. (2002) *Adsorption of Zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon*. J. Haz. Mat. 90(1): 27-38.
- Leyva-Ramos, R.; Rivera-Utrilla, J.; Medellín-Castillo, N.A.; Sanchez-Polo M. (2010) *Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char*. Chem. Eng. J. 158: 458-467.
- Li, Y.-H.; Wang, S.; Zhang, X.; Wei, J.; Xu, C.; Luan, Z.; Wu, D. (2003) *Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes*. Mat. Res. Bulletin. 38: 469-476.
- Liang, S.; Xue, Y.; Gao, B.; Yang K. (2017) *Removal of fluoride from aqueous solution by TiO₂-based composites*. J. Taiwan Inst. Chem. E. 74: 205- 210.
- Ma, W.; Ya, F.; Wang, R.; Zhao, Y. (2008) *Fluoride removal from drinking water by adsorption using bone char as a biosorbent*. Int. J. Environ. Technol. Manage. 9(1): 59-69.
- Medellin-Castillo, N.A.; Leyva-Ramos, R.; Ocampo-Perez, R.; Garcia de la Cruz, R.F.; Aragon-Piña, A.; Martinez-Rosales, J.M.; Guerrero-Coronado, R.M.; Fuentes-Rubio, L. (2007) *Adsorption of fluoride from water Solution on Bone Char*. Ind. Eng. Chem. Res. 46: 9205-9212.
- Medellín-Castillo, N.A. (2009). Equilibrio y Cinética de Adsorción de Fluoruros sobre Carbón de Hueso. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- Medellin-Castillo, N.A.; Leyva-Ramos, R.; Padilla-Ortega, E.; Ocampo-Pérez, R.; Flores-Cano, J.V.; Berber-Mendoza M.S. (2014) Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions. J. Ind. Eng. Chem. 20: 4014-4021.
- Medellin-Castillo, N.A.; Padilla-Ortega, E.; Tovar-García, L.D.; Leyva-Ramos, R.; Ocampo-Pérez, R.; Carrasco-Marín, F.; Berber-Mendoza, M.S. (2016) *Removal of fluoride from aqueous solution using acid and thermally treated bone char*. Adsorption 22: 0951-961.
- Meenakshi; Maheshwari, R.C. (2006) *Fluoride in drinking water and its removal*. J. Hazard. Mater. B137: 456-463.
- Mohan, V. S.; Ramanaiah, S.V.; Rajkumar, B.; Sarma, P.N. (2007) *Biosorption of fluoride from Aqueous phase onto algal Spirogyra I01 and evaluation of adsorption kinetics*. Biores. Technol. 98: 1006-1011.
- Muller-Nigri, E.; Bhatnagar, A.; Ferreira-Rocha, S.D. (2017) *Thermal regeneration process of bone char used in the fluoride removal from aqueous solution*. J. Clean. Prod. 142: 3558-3570.

- Mutchimadilok, Y.; Smittakorn, S.; Mongkolnchai-arunya, S.; Durnford, D. (2014) *Defluoridation with locally produced thai bone char*. Adv. Envir. Chem. ID 483609: 1-9
- Mwaniki, D.L. (1992) *Fluoride sorption characteristics of different grades of bone charcoal, based on batch tests*. J. Dent. Res. 71(6): 1310-1315.
- Onyango, M.S.; Matsuda, H. (2006) *Fluoride removal from water using adsorption technique*. Fluorine and the Environment. 2: 1-48.
- PaliShahjee; Godbole, B.J.; Sudame, A.M. (2013) *Removal of fluoride from aqueous solution by using low cost adsorbent*. Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. 2: 7.
- Pontié, M.; Diawara, C.; Lhassani, A.; Dach, H.; Rumeau, M.; Buisson, H.; Schrotter, J.C. (2006) *Water Defluoridation Processes: A Review. Application: Nanofiltration (NF) for Future Large-Scale Pilot Plants*. Fluorine and the Environment. 2: 50-80.
- Raichur, A.M.; Basu, M.J. (2001) *Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides*. Sep. Purif. Technol. 24: 121-127.
- Razbe, N.; Kumar, R.; Pratima; Kumar, R. (2013) *Various Options for Removal of Fluoride from Drinking Water*. J. Appl. Phys. 3: 40-47.
- Sarkar, M.; Banerjee, A.; Pramanick, P.P.; Sarkar, A.R. (2007) *Design and operation of fixed bed laterite column for the removal of fluoride from water*. Chem. Eng. J. 13: 329-335.
- Sehn, P. (2008) *Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland*. Desalination 223: 73-84.
- Shrivastava, A.K.; Sharma, M.K. (2012) *An innovative technique for removal of fluoride from drinking water*. Sci. Revs. Chem. Commun. 2(2): 133-140.
- Sigworth, E.A.; Smith, S.B. (1972) *Adsorption of inorganic compounds by activated carbon*. J. Am. Water Works Assoc. 64: 386-391.
- Sivasankar, V. 2016. *Surface Modified Carbons as Scavengers for Fluoride from Water*. Springer International Publishing Switzerland.
- Sivasamy, A.; Singh, K.P.; Mohan, D.; Maruthamuthu, M. (2001) *Studies on defluoridation of water by cola-based sorbents*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 76(7): 717-722.
- Swarupa-Tripathy, S.; Bersillon, J.; Gopal K. (2006) *Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina*. Sep. Pur. Technol. 50: 310-317.
- Tahaikt, M.; Achary, I.; Menkouchi Sahli, M.A.; Amor, Z.; Taky, M.; Alami, A.; Boughriba, A.; Hafsi, M.; Elmidaoui, A. (2006) *Defluoridation of Moroccan ground water by electrodyalisis continuous operation*. Desalination. 189: 215-220.
- Teutli-Sequeira, A.; Solache-Ríos, M.; Martínez-Miranda, V.; Linares-Hernández, I. (2011) *Behavior of Fluoride Removal by Aluminum Modified Zeolitic Tuff*

- and Hematite in Column Systems and the Thermodynamic Parameters of the Process.* Water Air Soil Pollut. 226-239.
- Tovar-García, L.D. (2014). Preparación y modificación de carbones de hueso para la remoción de fluoruros en solución acuosa. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- Trejo-Vázquez, R.; Alarcón, M.T.; Martínez, Y.; Romero, P.; Salvador, J. (1997) *Niveles de fluoruros en el agua de los pozos de la ciudad de Durango.* Ing. Hidrául. Méx., 12: 51- 57.
- Trejo Vázquez, R. 2000. *Diseño de un proceso para la aplicación de alúmina activada en la defluoración de agua de bebida por adsorción selectiva en proceso continuo.* Cuaderno de trabajo sistema de investigación Miguel Hidalgo, área de recursos naturales, Ed. Comunicación del Centro, Santiago de Querétaro, Qro.
- Velázquez-Peña, G.C. 2014. Influencia de los aniones presentes en el agua sobre la adsorción del ion fluoruro mediante una zeolita modificada. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de México, México.
- Viswanathan, N; Muthu Prabhu, S.; Meenakshi, S. (2013). Development of amine functionalized co-polymeric resins for selective fluoride sorption. J. Fluorine Chem. 153: 143-150.
- Wasay, S.A.; Tokunaga, S. (1996) *Removal of hazardous anions from aqueous solutions by La(III)- and Y(III)-impregnated alumina.* Sep. Sci. Technol. 31(10): 1501-1514.
- WHO (World Health Organization). 1984. *Guidelines for Drinking Water Quality (vol. II): Health Criteria and Supporting Information.* World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Xiaoli, Z.; Jieming, W.; Fengchang, W.; Thanh, W.; Yaqi, C.; Yali, S.; Guibin, J. (2010) *Removal of fluoride from aqueous media by Fe₃O₄@Al(OH)₃ magnetic nanoparticles.* J. Hazard. Mater. 173: 102-109.
- Yang, M.; Hashimoto, T.; Hoshi, N.; Myoga, H. (1999) *Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite.* Water Res. 33(16): 3395-3402.
- Zendehdel, M.; Shoshtari-Yeganeh, B.; Khanmohamadi, H.; Cruciani, G. (2017) *Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on NaP:HLAp nanocomposite using response surface methodology.* Process Saf. Environ. 109: 172-191.
- Zhang, Y.; Wei, S.; Hu, Y.; Sun, S. (2018) *Membrane Technology in wastewater treatment enhanced by functional nanomaterials.* J. Clean Prod. 197: 339-348.

Sección 4. Otras tecnologías de tratamiento

Capítulo 4.1 Tecnologías electroquímicas para el tratamiento de efluentes

Eduardo Coutiño González
Fabricio Espejel Ayala
Fernando Rivera Iturbe
Irma Robles Gutiérrez
Yolanda Reyes Vidal*

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. Parque Tecnológico Querétaro-Sanfandila, C.P. 76703. Pedro Escobedo, Querétaro, México. Tel: 442 2116000. Email: *mreyes@cideteq.mx

Palabras clave: electro-coagulación, procesos avanzados de oxidación, procesos bioelectroquímicos, tratamiento electroquímico de efluentes.

En este capítulo se presenta una reseña de los procesos electroquímicos para la remoción de contaminantes específicos de efluentes, como contaminantes emergentes, compuestos orgánicos, metales, así como para la potabilización de agua. Se revisarán los fundamentos de las tecnologías electroquímicas disponibles, como son electrocoagulación, electro-oxidación, procesos electroquímicos de oxidación avanzada, procesos bioelectroquímicos, entre otros. Además, se mostrarán los avances en la utilización de cada tecnología electroquímica para la remoción de los contaminantes antes mencionados. La revisión incluye un análisis del estado del arte acerca de las tecnologías disponibles, discusión de aplicaciones en las dos grandes áreas de tratamientos de aguas residuales (municipales e industriales) y en la potabilización de agua.

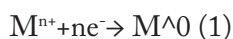
Introducción

El tratamiento de efluentes contaminados es uno de los temas ambientales actuales de mayor interés de la sociedad. La búsqueda de tecnologías adecuadas para dar tratamiento al agua residual sigue siendo un reto que se magnifica, dada la naturaleza cada vez más compleja de los efluentes. Varios contaminantes pueden

deteriorar la calidad del agua, entre ellos, la materia orgánica, contaminantes emergentes, iones metálicos y microorganismos patógenos. Son varios los informes respecto a la problemática que a nivel mundial se padece en materia de disponibilidad y calidad del agua. Se estima que una quinta parte de la población del planeta, es decir, 1200 millones de personas, vive en zonas de escasez de agua, y se prevé que esta cifra aumente a 3000 millones para el año 2025 (Corcoran y col., 2010). En este contexto, se proyecta que la población crezca 30% entre el periodo que va del año 2000 al año 2025 y hasta un 50% entre los años 2000 y 2050 (Bigas et al., 2012), lo que se traduce en una presión sobre el recurso hídrico en todos los aspectos. La importancia de la depuración de las aguas residuales y efluentes generados en diversas actividades antropogénicas radica en la protección y conservación del medio natural (Ortiz y col., 2015). Si estos efluentes no reciben un tratamiento previo a su descarga, los compuestos ajenos presentes podrán contaminar los recursos naturales causando un desequilibrio ambiental. Para mantener la calidad del agua es necesario implementar sistemas de tratamiento que aseguren la eliminación completa de los contaminantes, facilitando así su disposición adecuada. Por lo tanto, es indispensable disponer de tecnologías que sean efectivas en la depuración de los contaminantes, cuya instalación y operación sean rentables y de bajo impacto ambiental. En vista de la situación planteada, en el presente capítulo se muestra un panorama general del avance de los procesos electroquímicos (como tratamiento terciario) para la remoción de contaminantes específicos en aguas residuales industriales o como parte de trenes de tratamiento para su uso en aguas municipales, tales como metales, compuestos orgánicos, contaminantes emergentes, así como el uso de procesos electroquímicos en la potabilización de agua.

Recuperación electroquímica de iones metálicos presentes en efluentes industriales

Una de las múltiples formas de contaminación del agua es la ocasionada por la presencia de iones metálicos en solución. Este tipo de contaminantes son generados a partir de los procesos de la industria metalmeccánica, principalmente galvanoplastia, recubrimientos, electrodeposición de metales, reciclado de desechos electrónicos, entre otras. En las últimas dos décadas, las tecnologías electroquímicas basadas en el depósito de metales (descritos en general por la ecuación 1) han demostrado su conveniencia en el procesamiento de este tipo de efluentes, permitiendo remociones de metales desde 100 000 hasta 0.01 mg/L (Walsh, 2001).



La principal ventaja de estas tecnologías es que permiten recuperar al metal en su estado más valioso, en forma metálica, y que, además, no generan productos secundarios que después tengan que ser tratados o confinados (Walsh, 2001). Sin embargo, la aplicación de este tipo de tecnologías no es sencilla, debido a múltiples factores de diseño, como son la influencia simultánea de la geometría del reactor, hidrodinámica, transferencia de masa y cinética electroquímica, en el rendimiento del proceso. La utilización de técnicas electroanalíticas en el estudio de recuperación de metales es fundamental para la aplicación de tecnologías ya existentes, siendo descritas a detalle en las siguientes referencias Bard y Faulkner (2000) y Arredondo y col. (2014). A continuación, se describe el uso de los reactores con electrodos rotatorios para el tratamiento de efluentes contaminados con metales.

Aplicación de reactores con electrodo rotatorio en la recuperación de metales

Una vez que el estudio de las técnicas analíticas ha sido llevado a cabo (a este análisis se le llama microelectrólisis) es posible analizar ciertos aspectos de ingeniería, mediante el estudio de remoción de iones metálicos en reactores con electrodos de áreas mayores, conocidos como estudios de macroelectrólisis. En ese sentido, se reportan en la literatura el uso de diferentes configuraciones de reactores para la recuperación de metales en estado de oxidación cero, como los reactores de flujo, de electrodo rotatorio (Rivera y col., 2008) y con electrodo tridimensional (Warner y Free, 2009). La selección de estas geometrías depende de las concentraciones de iones metálicos a remover, como se muestra en la tabla 1 (Fu y Wang, 2011).

Tabla 1. Intervalos de operación de distintos reactores electroquímicos

Diseño de reactor	Intervalo de operación (Concentración inicial y final en mg/L)
Electrodos planos	100000 – 100
Electrodos rotatorios	10000 – 10
Electrodos tridimensionales	1000 - 0.01

Dadas las concentraciones de efluentes provenientes de procesos industriales o de reciclado de desechos electrónicos, se reporta que los reactores con electrodo rotatorio, particularmente de forma cilíndrica, presentan la geometría más adecuada para obtener recuperaciones de metal con alto rendimiento y eficiencia (Low y col., 2005). La geometría de dicho reactor es mostrada en la figura 1a.

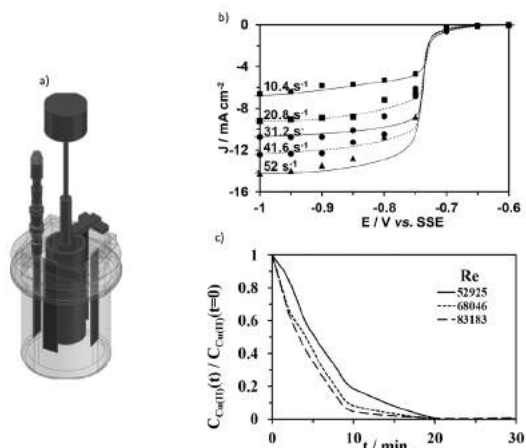
Una de las aplicaciones donde se utiliza con mayor éxito este tipo de reactor es en la recuperación de cobre metálico de soluciones de desecho de diferentes tipos

de industrias (Rivera y col., 2008). En la figura 1b se presenta la voltamperometría lineal usando una técnica que requiere agitación controlada del electrolito (conocida como voltamperometría de estado estacionario), de un efluente con 866 ppm de Cu(II) en 1 M de ácido sulfúrico. En la figura 1c se puede observar que el límite por transporte de masa (condición deseable para trabajar en un reactor de este tipo) se encuentra entre -0.85 y -1 V vs. SSE (electrodo saturado de sulfatos, por sus siglas en inglés). Esas condiciones fueron utilizadas para llevar a cabo pruebas de remoción de iones metálicos del 99% durante 20 minutos, en el efluente descrito anteriormente. La remoción se llevó a cabo con 93% de eficiencia de corriente en promedio y un consumo de energía de 2.88 kWh/m³.

Este tipo de reactor se ha empleado en la remoción de otros iones metálicos de efluentes de la industria de recubrimientos, como es Ag (I) (Arredondo y col., 2014), donde se removió el 99% de una concentración inicial de 1300 ppm, con una eficiencia de corriente cercana al 99% y consumo de energía de 1.6 kWh/m³. Se han removido también iones de Ni (II) utilizando esta geometría (Tesillo y col., 2009), donde se reporta que el porcentaje de remoción fue del 99% de una solución con 1200 ppm, obteniendo hasta 94% de eficiencia de corriente, utilizando control de pH y consumo de energía de 2.7 kWh/m³. Algunas modificaciones geométricas en la superficie del electrodo rotatorio también han sido utilizadas para la remoción de iones metálicos de difícil tratamiento. Tal es el caso de la aplicación reportada por Bazan y Bisang (2003) donde utilizaron un electrodo rotatorio forrado con metal expandido, alcanzando la remoción de iones de Sn (II) desde concentraciones de 393 ppm hasta el 75% en 60 min, obteniendo eficiencias de corriente del 40% y consumos de energía de 3.93 kWh/kg de estaño.

Finalmente, para llevar a cabo el escalamiento de este tipo de tecnologías a nivel industrial se requiere del análisis de varios aspectos de ingeniería. Sin embargo, como primera aproximación se pueden utilizar las correlaciones de tipo adimensional que relacionan la velocidad de reacción electroquímica (limitada por transporte de masa) en función de las condiciones hidrodinámicas y propiedades de electrolitos de estos sistemas. Los autores refieren al lector a la bibliografía citada en este texto para la revisión detallada de este tipo de correlaciones.

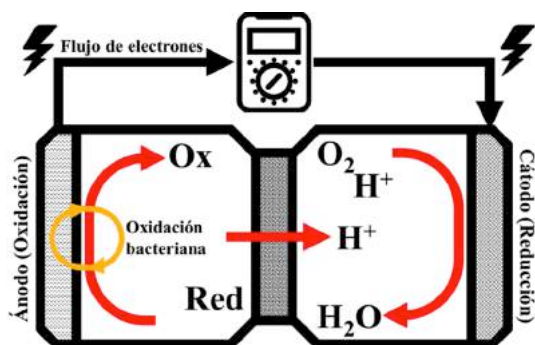
Figura 1. a) Reactor con electrodo rotatorio, b) voltamperometría de estado estacionario para depósito de cobre, c) curva de decaimiento de iones de cobre en el RCE (Adaptado de Rivera y col., 2008).



Sistemas bioelectroquímicos (SBE) para el tratamiento de efluentes

Los SBE (figura 2) son un grupo de tecnologías novedosas que aprovechan el uso de microorganismos para cumplir funciones de transformación de energía y remoción de compuestos, y su funcionamiento se basa en la capacidad de algunos microorganismos para catalizar reacciones de oxidación en el ánodo y de reducción en el cátodo (El Mekawy y col., 2015). Dependiendo del modo de operación del reactor y del producto final que se forma, los SBE pueden clasificarse en dos grandes grupos: 1) celdas de combustible microbiana (CCM) y 2) celdas de electrólisis microbiana (CEM). Aquí, se ahondará en las celdas de combustible microbianas, enfatizando los diferentes tipos de sustratos empleados en dichos sistemas, particularmente el uso de efluentes industriales como fuentes de sustrato complejos.

Figura 2. Representación esquemática de un sistema bioelectroquímico.



Celdas de combustible microbianas (CCM)

La configuración más común está constituida por dos compartimentos, la cámara anódica y la cámara catódica, separadas por una membrana de intercambio de protones (MIP). Los microorganismos en la cámara anódica oxidan al sustrato generando electrones, protones y CO_2 . Los electrones son captados por el ánodo, que actúa como un aceptor de electrones artificial, y se transportan al cátodo a través de un circuito externo. Simultáneamente, los protones migran hacia la cámara catódica a través de la MIP, combinándose con el oxígeno del aire para producir agua (Du y col., 2007). El sustrato es considerado como uno de los factores más importantes de las CCM debido a que constituye el combustible a partir del cual se genera la energía. Existe una extensa variedad de sustratos factibles de ser utilizados en las CCM para la generación de densidad de corriente, considerando desde compuestos puros o sustratos simples, tales como acetato o butirato, glucosa, cisteína, glicerol, hasta sustratos complejos como las aguas residuales domésticas, biomasa lignocelulósica y lodos (Pant y col., 2010; Pant y col., 2012). La participación del sustrato no se limita únicamente a la composición de la comunidad bacteriana en el ánodo (biopelícula), sino también al rendimiento total de la celda, que incluye la densidad de potencia (DP, potencia por unidad de superficie, W/m^2) y la eficiencia coulombica (EC, relación entre el total de Coulombs transferidos al ánodo provenientes del sustrato y el máximo de Coulombs posibles generados si todo el sustrato removido produce corriente). El uso de sustratos complejos en una CCM es de gran interés debido a que, además de ser fuentes de energía, estos se pueden degradar antes de su descarga al medio ambiente. A diferencia de los compuestos puros, los sustratos complejos requieren, para su degradación, de una comunidad microbiana diversa que participe en el proceso electroquímico (Pant y col., 2010) y cuyas poblaciones se vayan seleccionando dependiendo del

tipo de sustrato. A continuación, se presentan las características de los principales sectores que generan efluentes empleados en CCM.

Industria alimenticia. Este sustrato es considerado como sustrato ideal para la generación de densidad de corriente y potencia debido a su alto contenido de materia orgánica, alta biodegradabilidad y abundante disponibilidad. Se investigan una amplia variedad de aguas residuales provenientes de la industria de alimentos para la generación de electricidad a partir de CCM, incluyendo efluentes residuales de cervecería (Wang y col., 2008), productos lácteos (Kelly y He, 2014), procesamiento de carne y pescado (Li y col., 2013) y otras industrias de procesamiento de alimentos.

Industria curtidora. Estos efluentes son altamente resistentes a los procesos de degradación, con contenidos principalmente de compuestos orgánicos, grasas y proteínas. Sin embargo, una alternativa son las CCM, ya que se puede tratar el efluente y simultáneamente se puede generar una gran cantidad de energía (Katuri y col., 2012).

Industria cervecera. Los sistemas de producción cerveceros generan gran cantidad de aguas residuales a partir de diferentes operaciones unitarias (sacarificación, fermentación, enfriamiento, lavado, etc.) las cuales pueden causar varios problemas ambientales. Este tipo de aguas residuales no son tóxicas, pero tienen altos valores de demanda química y bioquímica de oxígeno (DQO y DBO, respectivamente) en comparación con otras aguas residuales industriales. Los valores de DQO se encuentran en un intervalo de 3,000 a 5,000 mg/L (Wang y col., 2008; Zhuang y col., 2012).

Industria láctea. En este sector industrial se incluyen algunos de los procesos más contaminantes en términos del volumen de agua que se utiliza para la producción y su tratamiento. Por lo general, los efluentes son tratados por medio de la combinación de diversos métodos biológicos y fisicoquímicos. Los máximos valores de remoción de DQO obtenidos, para el tratamiento de estas aguas, están por encima del 95%, obteniendo densidades de potencia máxima de 1.1 W/m^3 , usando CCM de una cámara (Venkata Mohan y col., 2010). Al usar CCM de doble cámara se obtienen valores de densidad de potencia de hasta 3.2 W/m^3 (Elakkiya y Matheswaran, 2013).

Rellenos sanitarios. Este tipo de sustrato es altamente contaminante debido a que contiene cuatro grandes grupos de contaminantes: materia orgánica disuelta, macro-componentes inorgánicos, metales y compuestos orgánicos xenobióticos, los cuales han sido tratados eficientemente, hasta su conversión en bioelectricidad, usando CCM (Kjeldsen y col., 2002).

Procesos avanzados de oxidación electroquímica

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) implican la generación de radicales altamente reactivos, particularmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) (figura 3). El radical hidroxilo es el oxidante más potente usado en el tratamiento de aguas residuales, puesto que tiene un potencial de oxidación E° de 2.80 V vs NHE (electrodo normal de hidrógeno, por sus siglas en inglés) comparado con 2.07 del ozono, 1.78 del peróxido de hidrógeno, y 1.36 V del cloro; este radical reacciona rápidamente con la mayoría de las sustancias debido a su electrón desapareado, lo que permite la mineralización completa. El alto potencial de oxidación y reactividad del radical hidroxilo hacen a los PAO métodos atractivos para el tratamiento de una variedad de contaminantes refractarios (Bagotsky, 2005; Brett y Oliviera, 1993; Wiley, 2010). Uno de los métodos más comunes para la generación del radical hidroxilo es mediante el reactivo de Fenton. El reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual la oxidación del ion ferroso (Fe^{2+}) a ion férrico (Fe^{3+}) promueve la descomposición de peróxido de hidrógeno a radical hidroxilo. La velocidad de generación de radicales está determinada por la reacción de hierro (Fe^{2+}) con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de los iones de hierro limita la velocidad de oxidación. Típicamente, las relaciones $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ están en el intervalo 1:10 ya que, para cargas menores de iones de hierro, la velocidad de reacción es demasiado baja. El pH óptimo se sitúa en el intervalo de entre 3 y 6, la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición de iones de hierro (Fe^{2+}) de la forma ion ferroso hidratado a especies férricas coloidales, bajo las cuales estas especies de hierro promueven la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales (Sirés y col., 2014).

Por lo general, el reactivo de Fenton es generado mediante la adición de sales de hierro en disolución. Estudios recientes, demuestran que dicho elemento puede ser soportado en materiales que favorecen la disposición de este y facilitan la reacción, evitando con ello un tratamiento posterior para eliminarlo del agua tratada. Destacan en estos materiales: las resinas de intercambio iónico, carbón activado, electrodos de sacrificio, o incluso zeolitas (Ramírez y col., 2010; Ray y col., 2007; Sirés y col., 2014). Otros procesos que promueven la generación de

radicales $\bullet\text{OH}$ son: el foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), métodos electroquímicos, y procesos fotocatalíticos ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$), los cuales se revisarán a continuación.

Figura 3. Representación esquemática de procesos de oxidación avanzada asistidos electroquímicamente.

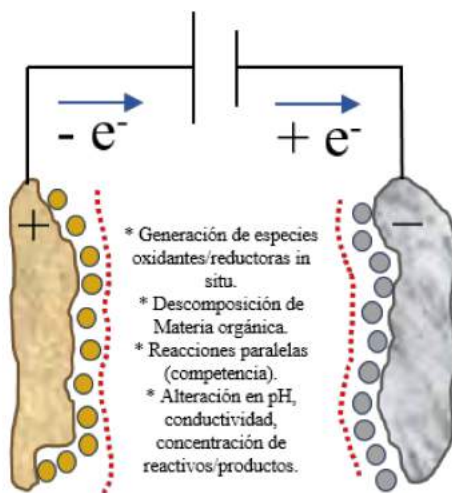


Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

El proceso foto-Fenton es un tratamiento homogéneo fotocatalítico. La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos con este sistema resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz ultravioleta-visible (longitudes de onda entre 160 y 780 nm). En estas condiciones, la fotólisis de complejos Fe^{3+} , permite la regeneración de la forma reducida del promotor favoreciendo el ciclo catalítico. El radical hidroxilo es producido principalmente de dos formas durante el proceso foto-Fenton: a) fotólisis del peróxido, y b) reacción redox entre Fe^{2+} y H_2O_2 (Peralta y col., 2006).

Métodos electroquímicos

Los procesos electroquímicos se basan en la utilización de energía eléctrica ya sea para generar especies oxidantes en la superficie de los electrodos, o generar algún reactivo in situ. Para el primer caso, se obtienen especies oxidantes a partir de la imposición directa de energía, por lo que se generan especies oxidantes como el

$\cdot\text{OH}$, y otras que dependen de la disponibilidad en el medio. Para el segundo caso, se obtienen reactivos *in situ*, que son útiles para promover otras reacciones químicas, tal es el caso del peróxido de hidrógeno que se produce vía reducción electroquímica en el cátodo, a partir del oxígeno disuelto en el medio. El proceso descrito se conoce como *electro-Fenton* y *foto-electro Fenton*, en caso de que se combine con radiación ultravioleta (Peralta y col., 2005; Cheng-Chu y Jia-Fa, 2007).

Por otro lado, se encuentra la foto-electrocatalisis, que se fundamenta en la obtención de especies oxidantes catalíticas mediante la imposición de energía y radiación UV (Fairus y col., 2018).

Procesos fotocatalíticos ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$)

La oxidación fotocatalítica se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética, en general en la zona del ultravioleta cercano. La radiación provoca la excitación de electrones de la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. El principal fotocatalizador es el dióxido de titanio (TiO_2) (Peralta y col., 2006; Sirés y col., 2014). La tabla 2 muestra un comparativo entre procesos, donde se incluyen aquellos que son favorecidos por alguna reacción electroquímica y los típicos reportados como procesos avanzados de oxidación; se muestran las reacciones químicas principales de cada uno, así como una revisión de los contaminantes comúnmente utilizados para su evaluación, las eficiencias reportadas superan el 85% en tiempos no mayores a 5 horas; y finalmente se describen las principales ventajas y desventajas (Ray y col., 2007; Sirés y col., 2014). A partir del fundamento expuesto anteriormente es posible obtener otros agentes oxidantes capaces de degradar compuestos orgánicos presentes en agua, como pueden ser los derivados del ion cloro y sulfatos, por mencionar algunos; sin embargo, el potencial de oxidación del radical hidroxilo supera a estas especies y sus productos resultan ser menos tóxicos.

Potabilización de agua mediante tratamientos electroquímicos

La mayoría de los desarrollos tecnológicos basados en técnicas electroquímicas destinados al tratamiento de aguas están orientados hacia aguas residuales, aunque también existen ciertas tecnologías que tienen como objetivo la potabilización del agua. Para esto, se pueden considerar dos tipos de aguas: superficiales y subterráneas. El método ampliamente utilizado para el primer tipo de aguas es la clarificación convencional: coagulación-floculación-sedimentación. Este tratamiento tiene como objetivo principal remover los sólidos suspendidos de tamaño

coloidal presentes en el agua. Así mismo, por diferentes mecanismos fisicoquímicos, también se remueven ciertos sólidos disueltos. En este proceso se adiciona la sal de un metal, usualmente cationes de Fe (III) o Al (III), lo que genera un exceso de carga superficial y una menor repulsión electrostática para formar partículas de mayor tamaño que suelen sedimentar de manera más rápida. A la etapa de desestabilización de cargas se denomina coagulación, llevándose a cabo en agitación vigorosa. La etapa de formación de las partículas de mayor tamaño se denomina floculación, realizada con agitación lenta. Si bien se suelen utilizar sales inorgánicas (denominados coagulantes) para llevar a cabo el proceso mencionado, también se podrían utilizar coagulantes orgánicos. Sin embargo, los coagulantes orgánicos son menos utilizados debido a la posibilidad de formar trihalometanos al reaccionar los residuales de estos coagulantes con el cloro adicionado en la etapa de desinfección.

Los desarrollos electroquímicos se basan en la dosificación de aluminio o hierro mediante electrodos o ánodos de sacrificio. Es decir, el proceso se basa en la disolución de electrodos de hierro o aluminio aplicando una determinada diferencia de potencial con el objetivo de generar cationes de aluminio o hierro que se disuelven e interactúan con las partículas suspendidas. A lo anterior se denomina electro-coagulación (figura 4).

La electro-coagulación permite una dosificación paulatina del coagulante a diferencia de la coagulación tradicional donde la adición de este se realiza en una sola dosificación. Por otro lado, se encuentra el cátodo o contra-electrodo que suele ser inerte. Además, se pueden realizar en una misma celda electroquímica dos procesos: 1) la precipitación y 2) la flotación de los flóculos que contienen a los contaminantes inicialmente presentes en el agua a tratar. En la electrocoagulación se llevan a cabo varias reacciones que se mencionan a continuación:

1. Disolución de las sales de hierro o aluminio (Fe^{2+} , Fe^{3+} o Al^{3+}).
2. Hidrólisis de las especies de Fe^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+} en $\text{Fe}(\text{OH})_n^{n-2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_n^{n-3+}$ y $\text{Al}(\text{OH})_n^{n-3+}$ donde n dependerá del potencial aplicado y del valor del pH en el medio.
3. Formación de hidrógeno y de iones hidroxilo.

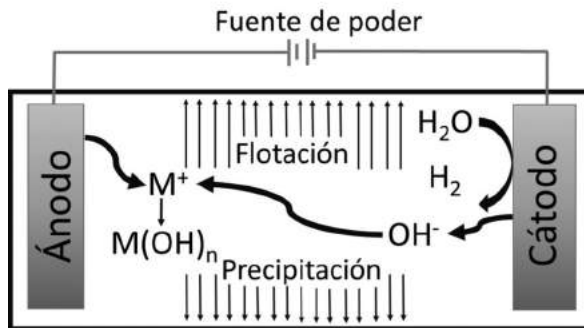
El pH y el potencial aplicado tienen un papel significativo sobre la cantidad de sales disueltas, de hierro o aluminio. Para determinar el potencial a aplicar se utilizan los diagramas E-pH (potencial-pH) en donde también debe considerarse la concentración de las sales. La construcción de los diagramas E-pH se realiza considerando parámetros termodinámicos de tal manera que, además, como otros parámetros a considerar en el tratamiento de electro-coagulación, se incluyan los siguientes: materiales de los electrodos, pH de la solución, densidad de corriente,

tiempo de tratamiento, potencial del electrodo, concentración de los contaminantes, concentración de aniones, temperatura, entre otros. La cantidad de metal que se disuelve del ánodo es calculada utilizando la ecuación (2), basada en la Ley de Faraday (Kuokkanen y col., 2013):

$$Fm_{metal} = \frac{(I \times t \times s \times M)}{z \times F}$$

Donde Fm_{metal} es la cantidad del metal disuelto; I es la corriente aplicada (A); t es el tiempo de tratamiento (s); M es la masa molar del electrodo ($M_{Al} = 26.982$ g/mol, $M_{Fe} = 55.845$ g/mol); z es la valencia de los iones ($z_{Al}=3$, $z_{Fe}=2$) y F es la constante de Faraday (96485 C/mol).

Figura 4. Representación esquemática de procesos de electrocoagulación para la potabilización de agua.



Respecto a la potabilización de agua subterránea, los desarrollos electroquímicos tienen como principal objetivo la remoción de minerales disueltos, como arsénico, mediante electrocoagulación. Otros desarrollos tienen el objetivo de remover metales presentes en las aguas subterráneas vía electro-oxidación. Los metales de mayor presencia en aguas subterráneas son el hierro y el manganeso de estados de oxidación superiores. Estos, tradicionalmente son removidos por técnicas de intercambio iónico que inevitablemente transfieren otro tipo de catión al agua. De esta manera, la electro-oxidación tiene una ventaja debido a que se realiza para la formación de óxidos de hierro y manganeso, los cuales precipitan debido a que son insolubles en el agua. El flúor es otro de los elementos presentes en agua subterránea el cual también puede removerse mediante electro-oxidación (Zhao y col. 2011). En el trabajo citado, los autores utilizaron como ánodo y cátodo, Fe y Al, respectivamente. Además, la electro-oxidación también se ha evaluado para degradar compuestos orgánicos presentes en aguas subterráneas. Por ejemplo, va-

rios trabajos estudian la eliminación de pesticidas utilizando electro-oxidación (Zazou y col., 2017; Ben Brahim y col., 2016; Alves y col., 2013). Sin embargo, estos trabajos tienen la desventaja de utilizar electrodos de alto costo, como el platino o diamante dopado con boro. Empleando esta tecnología se han logrado tratar pesticidas como: metil paratión, bentazón, paraquat, diquat, ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, imidacloprid, entre otros. Además, existen contaminantes orgánicos persistentes que se han removido mediante electro-oxidación, por ejemplo, tricloroetileno, 1,4-dioxano, hidrocarburos aromáticos policíclicos, entre otros (Jasmann y col., 2016).

En México, la NOM-17-SSA-1997 especifica que la desinfección se debe realizar con dosis de cloro. Además, la norma indica que la dosis debe ser tal que permita mantener una concentración de cloro durante la trayectoria desde el lugar de potabilización hasta su destino. Esto representa un riesgo debido a la posible formación de trihalometanos, considerados cancerígenos. Además, el manejo de gas cloro representa una desventaja debido a la peligrosidad en su manejo. Como parte de los tratamientos electroquímicos en potabilización, la generación de cloro vía electroquímica es una opción en la etapa de desinfección del agua. Esto se logra mediante la electro-generación de cloro empleando salmuera como fuente de cloro, generando las siguientes especies: Cl_2 , HOCl y OCl^- . Estas especies son altamente oxidantes y llegan a inactivar microorganismos como *Escherichia coli* y coliformes, entre otros. Una de las desventajas que tiene este proceso es el uso de electrodos de materiales como Ti, Ti/RuO₂, Pt, Ti/IrO₂, Pt-Nb, que suelen ser de costo elevado (Kerwick y col., 2005).

Otro desarrollo tecnológico basado en la electroquímica es la electrodiálisis, empleada como alternativa a otros procesos de desalinización como intercambio iónico, nanofiltración y ósmosis inversa, para sales disueltas. También, se han logrado acoplar procesos como electrodiálisis y ósmosis inversa para la desalinización del agua de mar con resultados prometedores, logrando remover hasta 94.8 % de sólidos disueltos totales empleando solamente electrodiálisis, pero mediante el acoplamiento de ambos procesos se ha obtenido hasta 99.4 % de eficiencia (Abdel-Aal y col., 2015). La tecnología muestra ciertas ventajas, aunque una de las desventajas principales es la membrana de intercambio que suele ser mecánicamente poco resistente.

Proceso	Reacciones químicas	Aplicaciones	Ventajas	Desventajas
Ozonización en medio alcalino	$3O_3 + OH^- + H^+ \rightarrow 2OH^- + 4O_2$	Productos de cianobacterias, Pesticidas	No generan sustancias que deban removerse posteriormente	Dificultad en manipulación, Alto costo energético, Baja solubilidad del ozono en agua,
Ozonización con peróxido de hidrógeno	$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2OH^- + 3O_2$	Farmacéuticos, Olefinas, Aminas desprotonadas, Microcontaminantes inorgánicos	Rápidas cinéticas de degradación	Presencia de carbonatos, bicarbonatos y otros neutralizantes de radicales
Ozonización catalítica	$O_3 + Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH + O_2$			
Fotocatálisis		Colorantes, Fenoles	Bajo rango de potencial requerido, Altas eficiencias de degradación, No requieren filtración después del proceso, Mejoran la eficacia de los procesos, Se puede combinar con otros procedimientos de oxidación, Evitan o reducen la necesidad de reactivos	Duración de los electrodos, Costo elevado debido a la energía, Bajo rendimiento de la radiación, Limitación en la disponibilidad de fotocatalizadores
Ozonización fotocatalítica	$O_3 + H_2O + hv \rightarrow O_2 + H_2O_2$	Compuestos farmacéuticos, Pesticidas		
Peróxido de hidrógeno y Radiación UV	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^-$	Otros compuestos orgánicos, Trazas de compuestos orgánicos, Compuestos farmacéuticos, Pesticidas, Esteroides anabólicos		
Fotocatálisis heterogénea	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2(e^- + h^+)$ $h^+ + H_2O \rightarrow OH + H^+$ $e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot -}$			
Oxidación anódica		Colorantes, Fenoles	Aplicación directa de energía	Altos costos
Electro-oxidación	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	Compuestos farmacéuticos, Pesticidas	Fenton	Gasto energético innecesario
Fenton	$Fe^{2+} + H_2O_2 + hv \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH$	Otros compuestos orgánicos		
Foto-Fenton	$Fe(OH)_2 + hv \rightarrow 2Fe^{2+} + 2OH^-$			
Electro-Fenton	$Fe(OOCR)^{\cdot -} + hv \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\cdot}$			
Foto-Fenton	$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	Bisfenol, Lixiviados de plantas municipales, Paracetamol	Método probado y con amplio desarrollo industrial	Se generan lodos de hidróxido de hierro (III)
Bioelectro-Fenton	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH$	Rodamina B, Azul brillante, Otros colorantes	Eficaz como pre-tratamiento	El pH del medio debe ser controlado en un intervalo estrecho
Fenton/FeS ₂ /SiO ₂ ; Fenton/ lodo férrico	$Fe^{2+} + H_2O_2 + hv \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH$		Reduce la generación de lodos respecto al Fenton clásico	Los ácidos orgánicos pueden secuestrar el hierro
Fenton/grafeno modificado con Fe(II)	$Fe(OH)_2 + hv \rightarrow 2Fe^{2+} + 2OH^-$		La velocidad de reacción es alta	Baja eficacia de la radiación
Foto-Fenton/zcolitas como catalizador	$Fe(OOCR)^{\cdot -} + hv \rightarrow 2Fe^{3+} + 2CO_2 + R^{\cdot}$			

Conclusiones

En este capítulo se presentó un panorama general de las tecnologías electroquímicas utilizadas para el tratamiento de aguas. Estos desarrollos tienen una característica en particular: la degradación del contaminante en específico vía de reacciones electroquímicas de óxido-reducción. Lo anterior es independiente al tipo de tratamiento en cuestión: para aguas residuales o para potabilización. Por otro lado, se presentaron ciertos trabajos que han llevado a cabo la recuperación de metales vía electroquímica con resultados satisfactorios. Además, se mostró el funcionamiento de los sistemas biológicos asistidos con procesos electroquímicos que no solo tiene como objetivo el tratamiento de aguas, sino que también llegan a generar energía, en forma de corriente eléctrica o de hidrógeno. El uso de estas tecnologías para el tratamiento de aguas tiene un gran potencial de utilización debido a sus excelentes resultados y a los retos venideros en el tema de tratamiento de aguas.

Agradecimientos

E.C.G., Y.R.V. y F.R.I. agradecen el apoyo del programa de Cátedras CONACYT. Y.R.V, F.E.A, I.R.G y F.R.I agradecen al proyecto 246052 del Fondo CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética. Los autores agradecen al Dr. P. Rivero Martínez por su valiosa revisión del capítulo.

Referencias

- Abdel-Aal, E.A.; Farid, M.E.; Hassan, F.S.M.; Mohamed, A.E. (2015); *Desalination of red sea water using both electrodialysis and reverse osmosis as complementary methods*. Egyptian Journal of Petroleum. 24: 71-75.
- Alves, S.A.; Ferreira, T.C.R.; Migliorini, F.L.; Baldan, M.R.; Ferreira, N.G.; Lanza, M.R.V. (2013); *Electrochemical degradation of the insecticide methyl parathion using a boron-doped diamond film anode*. Journal of Electroanalytical Chemistry. 702: 1-7.
- Arredondo, J.L.; Rivera, F.F.; Nava, J.L. (2014); *Silver recovery from an effluent generated by plating industry using a rotating cylinder electrode (RCE)*. Electrochimica Acta. 147: 337-342.
- Bagotsky, V.S. 2005. **Fundamentals of electrochemistry**. Second edition. Ed. Wiley. USA.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2000. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. Second edition. Ed. Wiley, USA.

- Bazan, J.C. and Bisang, J.M. (2004); *Electrochemical removal of tin from dilute aqueous sulfate solutions using a rotating cylinder electrode of expanded metal*. Journal of Applied Electrochemistry. 34: 501–506.
- Ben, B.M.; Belhadj, A.H.; Abdelhédi, R.; Samet, Y. (2016); *Electrochemical removal of the insecticide imidacloprid from water on a boron-doped diamond and Ta/PbO₂ anodes using anodic oxidation process*. Korean Journal of Chemical Engineering. 33(9): 2602–2609.
- Bigas, H.; Morris, T.; Standford, B.; Adeel, Z. (2012); *The Global Water Crisis: Addressing an Urgent Security Issue. Papers for the InterAction Council, 2011–2012. Hamilton, Canada: ONU-INWEH*. En: Parte 1: Water and Global Security (10–67), Parte 3: Will the Right to Water Alleviate the Global Water Crisis? (122–141).
- Brett C. M. A., Oliviera A. M. 1993. **Electrochemistry principles, methods, and applications**. Ed. Oxford University Press, USA.
- Cheng-Chu J., Jia-Fa Z. (2007); *Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment*. Journal of Zhejiang Univ. Sci. A. 8: 1118–1125.
- Corcoran, E.; Nellesmann, C.; Baker, E.; Bos, R.; Osborn, D.; Savelli, H. (2010); *Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development. A rapid response Assessment. United Nations Environment Programme. Noruega, UN-HABITAT, GRID-Arendal*. En: Introduction (15–21), Wastewater and Global Change (49–52), Recognising wastewater as a resource (54–56).
- Du, Z.; Li, H.; Gu, T. (2007); *A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy*. Biotechnology Advances. 25: 464–482.
- Elakkiya, E.; Matheswaran, M. (2013); *Comparison of anodic metabolisms in bioelectricity production during treatment of dairy wastewater in Microbial Fuel Cell*. Bioresource Technology. 136: 407–412.
- ElMekawy, A.; Srikanth, S.; Bajracharya, S.; Hegab, H.; Singh Nigam, P.; Singh, A.; Mohan, S.; Pant, D. (2015); *Food and agricultural wastes as substrates for bioelectrochemical system (BES): The synchronized recovery of sustainable energy and waste treatment*. Food Research International. 73: 213–225.
- Fairus, M.; Suzuki, M.; Abe, T.; Nagai, K. (2018); *Enhanced oxidation power in photoelectrocatalysis based on a micrometer-localized positive potential in a terrace hetero p–n junction*. NPG Asia Materials. 10: 630–641.
- Fu, F.; Wang, Q. (2011); *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*. Journal of Environmental Management. 92: 407–418.

- Jasmann, J.R.; Borch, T.; Sale, T.C.; Blotevogel, J. (2016); *Advanced electrochemical oxidation of 1,4-dioxane via dark catalysis by novel titanium dioxide (TiO₂) pellets*. Environmental Science & Technology. 50: 8817-8826.
- Katuri, K.; Enright, A.; O'Flaherty, V.; Leech, D. (2012); *Microbial analysis of anodic biofilm in a microbial fuel cell using slaughterhouse wastewater*. Bioelectrochemistry. 87: 164-171.
- Kjeldsen, P.; Barlaz, M.; Rooker, A.; Baun, A.; Ledin, A.; Christensen, T. (2002); *Present and long - term composition of MSW landfill leachate: a review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 32: 297-336.
- Kelly, P.; He, Z. (2014); *Understanding the application niche of microbial fuel cells in a cheese wastewater treatment process*. Bioresource Technology. 157: 154-160.
- Kerwick, M.I.; Reddy, S.M.; Chamberlain, A.H.L.; Holt, C.D.M. (2005); *Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection?* Electrochimica Acta. 50(25-26): 5270-5277.
- Kuokkanen, V.; Kuokkanen, T.; Ramo, J.; Lassi, U. (2013); *Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater - A review*. Green and Sustainable Chemistry. 3: 89-121.
- Li, W.; Sheng, G.; Yu, H. 2013. **Chapter 14: Electricity Generation from food industry wastewater using microbial fuel cell technology**. Elsevier Academic Press. London, UK.
- Low, J.; Ponce de León, C.; Walsh, F.C. (2005); *The rotating cylinder electrode (RCE) and its application to electrodeposition of metals*. Australian Journal of Chemistry. 58: 246-262.
- Norma Oficial Mexicana-NOM-127-SSA1-1994-Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación. 20 de octubre de 2000.
- Ortiz, I.; Mosquera-Corral, A.; Lerma, J.; Esplugas S. (2015); *Advanced Technologies for water treatment and reuse*. AIChE J. 61: 3146-3158.
- Pant, D.; Bogaert, G.; Diels, L.; Vanbroekhoven, K. (2010); *A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production*. Bioresource Technology. 101: 1533-1543.
- Pant, D.; Singh, A.; Van Bogaert, G.; Irving Olsen, S.; Singh Nigam, P.; Diels, L.; Vanbroekhoven, K. (2012); *Bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters*. RSC Advances. 2: 1248-1263.
- Peralta-Hernández, J.M.; Mejía S.; Godínez, L.A., Meas-Von, Y. (2005); *Fenton and electrochemical approaches for water purification technologies*. Research Signpost. 81: 101-130.

- Peralta-Hernández, J.M.; Meas-Vong, Y.; Rodríguez, F.; Chapman, T.W.; Maldonado, M.; Godínez, L. A. (2006); *In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the Fenton reagent: A potentially important new water treatment technology*. Water research. 40: 1754-1762.
- Ramírez, J.; Godínez, L.A.; Mendez, M.; Meas, Y.; Rodríguez, F. (2010); *Heterogeneous foto-electro-Fenton Process using different iron supporting materials*. Journal of Applied Electrochemistry. 40: 1729-1736.
- Ray, M.B.; Chen, J.P.; Wang, L.K.; Pehkonen, S.O. 2007. **Advanced oxidation process, Handbook of Environmental Engineering**. Volume 4: Advanced Physicochemical Treatment Processes, The Humana Press Inc., USA.
- Rivera, F.F.; González, I.; Nava, J.L. (2008); *Copper removal from an effluent generated by a plastics chromium-plating industry using a rotating cylinder electrode (RCE) reactor*. Environmental Technology. 29: 817-825.
- Sirés, I.; Brillas, E.; Oturán, M.; Rodrigo, M.; Panizza, M. (2014); *Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review*. Environmental Science and Pollution Research. 21: 8336-8367.
- Tesillo, M.; Bravo, S.; Rivera, F.F.; Rivero, E.P.; González, I. (2009); *Nickel Removal from Rinse Waters Generated by Electroplating Industry Using a Rotating Cylinder Electrode (RCE) Reactor*. ECS Transactions. 20 (1): 313-325.
- Venkata Mohan, S.; Mohanakrishna, G.; Sarma, P. (2010); *Composite vegetable waste as renewable resource for bioelectricity generation through non-catalyzed open - air cathode microbial fuel cell*. Bioresource Technology. 101: 970-976.
- Walsh, F.C. (2001); *Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion*. Pure Applied Chemistry. 73: 1819-1837.
- Wang, X.; Feng, Y.; Lee, H. (2008); *Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell*. Water Science and Technology. 57: 1117-1121.
- Warner, N.; Free, M.L. (2009); *The electrochemical recovery of metallic palladium from spent electroless plating solution*. Journal of the Minerals. 61(10): 27-30.
- Wiley, Jhon. 2010. **White's handbook of chlorination and alternative disinfectants**, 5th Edition, Wiley, New Jersey, USA.
- Zazaou, H.; Oturan, N.; Zhang, H.; Hamdani, M.; Oturan, M.A. (2017); *Comparative study of electrochemical oxidation of herbicide 2,4,5-T: kinetics, parametric optimization and mineralization pathway*. Sustainable Environmental Research. 27: 15-13.
- Zhuang, L.; Yuan, Y.; Wang, Y.; Zhou, S. (2012); *Long-term evaluation of a 10-liter serpentine-type microbial fuel cell stack treating brewery wastewater*. Bioresource Technology. 123: 406-412.

Capítulo 4.2

Uso de nuevas tecnologías para la eliminación de microcontaminantes emergentes

Ana Alejandra Aguilar Ruiz¹
Omar Nateras Ramírez¹
Perla Alejandrina González Tineo¹
Denisse Serrano Palacios^{1*}
Ulises Durán Hinojosa²
Liliana Delgadillo Mirquez³
Edna Rosalba Meza Escalantea¹
Ruth Gabriela Ulloa Mercado⁴

¹Departamento de Ciencias del Agua y el Medio Ambiente,

²Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Interior
Coyoacán, Cd. de México.

³Facultad de Ingeniería. Universidad de Ibagué. Carrera 22 Calle 67 B/Ambalá: Ibagué, Tolima, Colombia

⁴Depto. de Biotecnología y Ciencias Alimentarias, Instituto Tecnológico de Sonora, Antonio Caso S/N,
Col. Villa Itson, C.P. 85000, Ciudad Obregón, México, denisse.serrano@itson.edu.mx.

Introducción

Los Fármacos y Productos de Cuidado Personal (FPCP's), pesticidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos y metales pesados etc., son extensivamente utilizados por la sociedad moderna (Bolong y col., 2009). Gran parte de estas sustancias son expulsadas como residuos al ambiente, siendo catalogadas como “microcontaminantes” o “contaminantes emergentes” por sus bajas concentraciones (de ng/L a µg/L) y por la dificultad para ser detectadas en el ambiente (Metz y Ingold, 2014). Sin embargo, su persistencia y baja biodegradabilidad les confiere un potencial elevado para alterar el equilibrio ecológico y convertirse en un problema de salud pública (Bolong y col., 2009). Por ejemplo, los fármacos y antibióticos no sólo son bioactivos para los seres humanos, sino que una vez en el medio ambiente tienen capacidad biológica para afectar a peces, invertebrados y mamíferos (Caldwell y col., 2014). El efecto sinérgico de un coctel de microcontaminantes presentes en descargas urbanas puede incluso llegar a provocar disrupción endócrina en peces (Schoenfuss y col., 2016), toxicidad crónica en mamíferos, resistencia de

microorganismos y efectos carcinogénicos en organismos acuáticos (Caldwell y col., 2014). Su presencia en los ecosistemas acuáticos revela que los sistemas tradicionales de tratamiento de aguas residuales no logran removerlos, ya sea por su compleja estructura y sus características recalcitrantes (Caldwell y col., 2014). Por lo que estos sistemas se han convertido en dispersores de microcontaminantes y su paso por ellos puede inclusive generar metabolitos más tóxicos y persistentes que el microcontaminante original (Lapworth y col., 2012). Esta problemática, ha motivado al desarrollo de diferentes tecnologías que sean capaces de eliminar eficientemente los microcontaminantes de las aguas residuales. Un ejemplo de esto, son los procesos de oxidación avanzados que responden a la necesidad de poder degradar aquellas sustancias que por su naturaleza no son oxidadas por los sistemas biológicos convencionales de tratamiento (Forero y col., 2005). El desarrollo de “sistemas híbridos” implica el uso combinado de sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales y tecnologías avanzadas de eliminación de microcontaminantes con el fin de mitigar el elevado impacto ambiental que provocan estos compuestos (Chiva-Vicent y col., 2017). El presente estudio, abordará la problemática ocasionada por estos microcontaminantes y se analizarán algunas de las nuevas tecnologías que se han desarrollado para su tratamiento.

Principales fuentes y usos de microcontaminantes

Al año se producen alrededor de 1500 sustancias químicas nuevas, que se suman al stock de los 89 millones conocidos (Chemical abstracts service, 2017); esto supone un aumento constante de las sustancias químicas arrojadas al medio ambiente por la industria debido a las actividades antropogénicas (Moreno y González, 2016). Las descargas de microcontaminantes, se asocian de manera puntual a fuentes como plantas de tratamiento, vertederos de residuos tóxicos y efluentes industriales; sin embargo, son importantes las aportaciones por fuentes difusas en forma de escorrentías, erosión de suelos y deposición atmosférica (Bolong y col., 2009). La mayoría de los contaminantes emergentes son utilizados para elaborar productos de alto valor agregado (tabla 1). Los pesticidas por su parte, son considerados los contaminantes persistentes más peligrosos que existen, y el constante uso de estos en la agricultura representa un grave riesgo, ya que pueden atravesar el suelo y subsuelo, contaminando las aguas superficiales y subterráneas (Florindo y col., 2017). Una mención especial merecen los fármacos y productos de cuidado personal, ya que su uso generalizado y su constante desarrollo ha desembocado en que sean utilizados alrededor de 100,000 toneladas de estos productos en las industria agropecuaria, medicina y en hogares, siendo los países desarrollados los que más aportan a esta cifra.

Distribución y efecto de los microcontaminantes en el medio ambiente

Los denominados microcontaminantes han provocado creciente preocupación, principalmente debido a que sus descargas en el ambiente no están reguladas por normas oficiales y al escaso conocimiento que se tiene sobre su destino y efectos (Torres Maroño, 2015). La figura 1 muestra la distribución de los microcontaminantes en el ambiente, nótese que las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) desempeñan un papel muy importante en la dispersión de los microcontaminantes, pudiendo ser detectados en los últimos 30 años en aguas superficiales, subterráneas, océanos y suelos (Balakrishna y col., 2017).

Los compuestos farmacéuticos, no pueden ser completamente metabolizados o eliminados por los animales y humanos, siendo excretados a través de heces u orina, hasta en un 75% (Chen y col., 2018). Por ejemplo, los FPCP's y sus metabolitos han sido encontrados en excretas de humanos y animales hasta en un 90% del compuesto original (Balakrishna y col., 2017). Otros compuestos como los metales pesados, se pueden encontrar tanto en suelos, mantos de aguas, plantas y animales, en los que generan bioacumulación (Imperato y col., 2003).

Debido a la variedad de microcontaminantes que pueden existir en los cuerpos receptores (tabla 2), es sumamente difícil cuantificar los riesgos ecotoxicológicos para cada compuesto, principalmente para aquellas sustancias clasificadas como bioactivas, como los farmacéuticos y los pesticidas, ya que interactúan entre sí provocando efectos tóxicos superiores a aquellos otorgados por cada compuesto por separado, lo que se denomina “interacción sinérgica” (Munz y col., 2017). Por otro lado, los efectos negativos de los microcontaminantes en el medio ambiente pueden ser muy diversos (tabla 3). Debido a la gran variedad de sustancias que conforman este grupo de contaminantes, se debe generalizar su efecto de acuerdo a su clase. Los pesticidas son conocidos por ser potentes neurotóxicos y tumorigénicos (Kasiotis y col., 2015; Florindo y col., 2017), los surfactantes son conocidos por ser disruptores endócrinos y tener efectos estrogénicos (Cruceu y col., 2012), los metales pesados por lo general sustituyen la actividad de otros metales o metaloides esenciales teniendo efectos carcinogénicos y neurotóxicos (Belani y col., 2016).

El conocimiento del destino de los microcontaminantes continúa siendo muy limitado, aún a pesar de la problemática relacionada con sus efectos y a los graves riesgos ambientales que representan, los cuales están más típicamente asociados a una exposición crónica que a una exposición grave (García-Becerra y Ortiz, 2018).

Tabla 1. Clasificación y usos de diversos microcontaminantes (Gil y col., 2012; Luo y col., 2014; Patño y col., 2014).

Categoría	Clase	Ejemplos	Usos	Medios de exposición
Pesticidas y Plaguicidas	Organoclorados Organofosforados Piretroides Carbamatos Bipiridilos Botánicos Compuestos inorgánicos	DDT, Aldrin, Endrin Paratión, Diazinon, Malation Resmetrina, Aletrina, Decametrina Aldicarb, Carbofuran, Carbaril Paraquat, Diquat Nicotina Anhídrido arsenoso, Tierras raras	Insecticida Herbicidas Plaguicida	Descargas domésticas, Lixiviación de suelos, Descargas de la agricultura.
Aditivos industriales	Retardantes Bromados y fosfatados Parafinas cloradas Compuestos perfluorados Surfactantes Aditivos alimenticios	Tetrabromobisfenol A, Hexabromociclododecano y Difencil-éteres polibrominados FPCP's Sulfonato de perfluorooctano, Perfluorooctanoato Alquilfenolpolietoxilado Alcanfor, Mentol, Triacetina, Citrato de tricetilo	Se usa en recubrimientos de material electrónico Retardantes, plastificantes, selladores Antiadherentes, compuestos para cabello Papel, detergentes, lubricantes, etc. Estabilizantes de espumas, saborizantes, antioxidantes.	Desechos domésticos e industriales.
Fármacos y productos de cuidado personal (FPCP's)	Analgésicos Antihipertensivos Antibióticos Hormonas Estilo de vida y Drogas Cuidado personal	Diclofenaco, Naproxeno, Ibuprofeno, Acetaminofén Atenolol, Metoprolol, Propranolol Ciprofloxacino, Tetraciclinas, Macrólidos Testosterona, Cortisona, Estradiol Cafeína, Nicotina, Cocaína, Cannabinoides Benzofenonas, Compuestos aromáticos lipofílicos, Alcoholes	Médico y pecuario Médico y recreativo	Desechos hospitalarios, Pecuarios y domésticos, Escorrentía de afluentes. Desechos Doméstico.

Figura 1. Distribución de los microcontaminantes en el ambiente (adaptada de Liu et al., 2009)

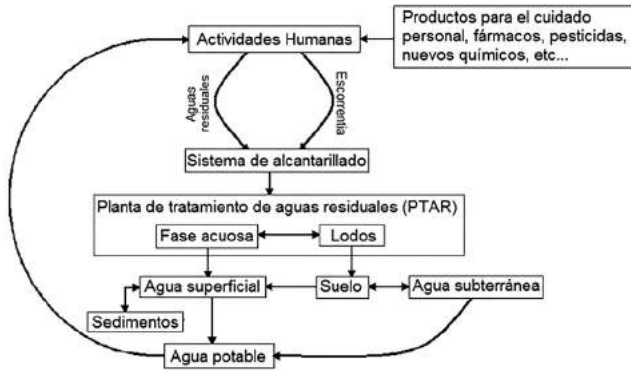


Tabla 2. Presencia de microcontaminantes en distintas matrices y su rango de detección

Categoría	Clase	Compuesto	Rango de detección (ng/L)	Matriz	Referencia
Fármacos	Antibióticos	Sulfametoxazol	128-886	Agua Superficial	Balakrishna y col., 2017; Ashton y col., 2004; Zuccato y col., 2000; Burkhardt-Holm, 2011; Oller, 2017; Hernando y col., 2005.
	Hormonas	Eritromicina	12	PTAR	
		Citalopram	30	PTAR	
		Estradiol	0-5	Agua Superficial	
	Analgésicos y Antiinflamatorios	Diclofenaco Ibuprofeno	834-4460 1200-2380	Agua Superficial PTAR	
Antidepresivos	Citalopram	7-31	Agua Superficial		
Pesticidas	Desinfectante Drogas Ilícitas	Triclosan	4890	PTAR	Lans y col., 2008; Barbosa y col., 2018; Burkhardt-Holm, 2011; Munz y col., 2017; Sousa y col., 2017.
		Cocaína	32	PTAR	
		Morfina	141-189	PTAR	
	Organoclorados	Aldrín	100-280	Ríos	
		α -BCH	112	Ríos	
	Herbicidas	Atrazina	2000	Agua Superficial	
Insecticida Organofosforados	Diazinon	130	Ríos		
	Diclorvos Clorpirifós	30000 3000	Ríos Ríos		
Triazinas	Simazina	2500	Ríos		
Productos para Cuidado Personal (PCP's)	Filtros UV	Oxibezona Benzofenona	5-85 39-60	PTAR PTAR	Balakrishna y col., 2017.
Metales Pesados		Cobre Cromo	6-280 2-73	Suelo Suelo	Imperato y col., 2003.
Químicos Industriales	Surfactantes	Nonifenol (NP)	800	Agua Superficial	Burkhardt-Holm, 2011.
	Inhibidores de corrosión	Benzotrizol	230	Agua Superficial	
	Anti-Oxidantes	BHA	50	Agua Superficial	

Tabla 3. Efectos de diferentes microcontaminantes

Categoría	Compuestos	Efectos	Referencia
FPCPs	Diclofenaco, Naproxeno Ibuprofeno, Triclosan Parabenos	Provocan resistencia bacteriana tanto a los compuestos originales como sus metabolitos.	Balakrishna y col., 2017.
FPCPs y Químicos industriales	EDTA, Bisfenol A Alaclor, Antrazina Dioxinas, Bisfenol A Ftalatos	Efectos genotóxicos (infertilidad, alteraciones al sistema inmune y endocrino), efectos carcinogénicos y desórdenes neurológicos, comúnmente asociados a mutaciones en el ADN.	Burkhardt-Holm y col., 2011.
Farmacéuticos	Carbamazepina, Fluoxetina Tetraciclinas, Carbamazepina Antihistamínicos, Propranolol Clonazepan, Diazepan Oxazepan, Neomicina Ampicilina, Benzafibrato Trimetropin	Cambios metabólicos, físicos y conductuales (ej. Trastorno del espectro autista en humanos). Además generan bioacumulación (asociada a la alta solubilidad en lípidos y su habilidad para bioacumularse en tejidos grasos de organismos vivos).	Kaushik y col., 2016; Alvarado y col., 2008; Brodin y col., 2014; Burkhardt y col., 2011.
Pesticidas	DDT Aldrín Neonicotinoides	Inducen a efectos neurotóxicos, hormonales, tumorigenos, y tóxicos para organismos vivos.	Kasiotis y col., 2015; Florindo y col., 2017.
Surfactantes	Beta Santalol 4-Nonilfenol	Son considerados disruptores endocrinos con efectos iatrogénicos.	Cruceru y col., 2012.
Metales pesados y Químicos industriales	Zinc, Plomo Hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPCA)	Son compuestos carcinogénicos que interfieren con el sistema hormonal e inmune, favorecen el deterioro de las poblaciones acuáticas y aumenta la vulnerabilidad de las mismas.	Benali y col., 2016.

Propiedades fisicoquímicas de los microcontaminantes encontrados en el medio ambiente

Las propiedades fisicoquímicas de los microcontaminantes son variadas, y su conocimiento es un factor fundamental para su tratamiento y eliminación. Estos compuestos poseen características muy diferentes entre sí; sin embargo, parámetros como el coeficiente de partición de octanol-agua ($\text{Log } K_{ow}$) y el coeficiente de partición líquido-sólido (K_d) indican un grado de sorción sobre la parte lipofílica de la fase sólida, que pueden llegar a tener en diferentes matrices ambientales. La sorción se puede atribuir a dos tipos de mecanismos: a) Absorción, debido a interacciones hidrofóbicas de un compuesto con la membrana celular lipofílica de los microorganismos y la fracción de lípidos del lodo, y b) Adsorción, debido a las interacciones electrostática causadas por el contacto entre grupos de compuestos químicos y la superficie cargada negativamente de los microorganismos (Verlicchi y Zambello, 2015). En este caso valores de $\text{Log } K_{ow} < 2.5$ indicarían una baja sorción mientras que valores >4 indicarían alta sorción. En el caso de $\text{Log } K_d$, valores >2.7 indicarían una distribución hacia la fase sólida y menores al mismo hacia la fase líquida (Ternes y Joss, 2006).

En los diversos sistemas de tratamiento, condiciones de operación como la aireación, pH y Tiempo de Residencia Hidráulica (TRH) tienen que ser optimizados según algunas propiedades como $\text{Log } K_{ow}$, K_d y el pKa de los microcontaminantes para mejorar la eficiencia de eliminación (Shishir y col., 2011). El pH y pKa representan un papel crítico para los compuestos que contienen grupos que pueden ser protonados y desprotonados. La tabla 4, aborda ampliamente estos parámetros para los microcontaminantes más comúnmente encontrados en el medio ambiente.

Tratamientos de oxidación avanzados para la eliminación de microcontaminantes

La aplicación de Procesos de Oxidación Avanzados (POA's) tiene diferentes objetivos: a) eliminar compuestos recalcitrantes y tóxicos, b) aumentar la biodegradabilidad del agua residual antes de aplicar tratamientos biológicos convencionales, c) eliminar la toxicidad y d) desinfectar el agua como método alternativo a la cloración (Chiva-Vicent y col., 2017). El mecanismo de los POA's se basa en la generación de radicales hidroxilos no selectivos capaces de descomponer una amplia gama de microcontaminantes para transformarlos en compuestos menos reactivos e inofensivos. Su implementación es muy segura y amigable con el medio ambiente, ya que logran mineralizar las moléculas atacadas hasta H_2 , CO_2 o iones inorgánicos (Kanakaraju y col., 2018). Los POA's son agrupados en fotoquímicos

(UV, UV/H₂O₂, foto-fénton, fotocátalisis heterogénea) y no fotoquímicos (fénton, ozonización) de acuerdo a la manera como inducen la oxidación (Kanakaraju y col., 2018).

El ozono es capaz de actuar sobre una amplia gama de microcontaminantes orgánicos e inorgánicos atacando eficazmente su estructura molecular, siendo especialmente efectivo en microcontaminantes que poseen anillos aromáticos, insaturados, y contengan heteroátomos y/o grupos amino (Gil y col., 2012; Patiño y col., 2014). Este método suele ser muy efectivo removiendo la mayoría de los fármacos más comunes en las PTAR,s (hasta 99%) (Almomani y col., 2016). Algunos autores han constatado que su uso como pretratamiento en reactores biológicos de lecho móvil acoplados a un reactor de membrana (MBBR), ha sido capaz de eliminar el 97% del diclofenaco en condiciones de laboratorio (El-taliawy y col., 2018).

El uso de compuestos oxidantes como el peróxido maximiza la capacidad de remoción de la ozonización. Forero y col., (2005) evaluaron el acoplamiento de la ozonización con peróxido de hidrógeno (H₂O₂), reportando eficiencias de remoción de 95-100% de compuestos fenólicos en procesos de refinación del crudo. Por otro lado, la eficiencia de los procesos fotoquímicos depende en gran medida de la absorción que presente el microcontaminante en cuestión. Al igual que con la ozonización, el acoplar procesos UV con H₂O₂ mejora la eficiencia de eliminación hasta en un 93% (Ji y col., 2018), sin embargo, se debe considerar que el proceso está gobernado por la tasa de formación de radicales -OH, la constitución del agua procesada y los microcontaminantes involucrados (Kanakaraju y col., 2018). La fotólisis ha sido ampliamente estudiada por la versatilidad en cuanto a los oxidantes usados. Neamtu y col., (2009), estudiaron la fotólisis del octilfenol mediante irradiación de las muestras con un simulador solar UV, obteniendo pobres resultados de eliminación (10%), sin embargo, el uso de H₂O₂ incrementa la eliminación hasta un 80%. Otros estudios han comparado la eficiencia de eliminación de diclofenaco en sistemas de radiación de onda corta UVC/H₂O₂ contra radiación de onda amplia UVA/TiO₂. Los dos sistemas removieron el total de diclofenaco presente (30 mg/L), sin embargo, el UVC/H₂O₂ pudo remover el diclofenaco 80 veces más rápido que el otro sistema (Perisic y col., 2018).

En conclusión, la ozonización/H₂O₂, la fotólisis/H₂O₂ y el foto-fénton son métodos muy eficaces para remover pesticidas, beta bloqueadores y fármacos; mientras que las fotocátalisis por medio de ozonización y radiación UV son bastante efectivas para remover disruptores endócrinos. Fénton es considerada como la mejor opción para remover microcontaminantes entre las tecnologías POA's (Ahmed y col., 2017). Debido a las eficiencias reportadas, dichas tecnologías pueden encontrarse de forma acoplada a un sistema convencional o híbrido, mejorando sustancialmente la calidad de los efluentes generados (Kanakaraju y col., 2018).

4. Propiedades fisicoquímicas de Microcontaminantes detectados en el medio ambiente

Categoría	Compuesto	Peso molecular (g/mol)	pKa	Log Kow	Log Kd	Solubilidad (g/L)	Referencia
Antibióticos	Sulfametazina	278.3	7.5	0.9	6.0		Serrano y col., (2011); Shishir y col., (2011)
	Sulfametoxazol	253.3	5.7	0.9	11.0		
	Trimetoprim	290.3	6.8	0.9	0.05-0	0.4	
	Lincomicina	406.5	7.9	0.3			
	Tetraciclina	444.4	3.3, 7.7, 9.5	-1.3			
	Clortetraciclina	478.9	3.3, 7.5, 9.3	-0.6		4.3	
	Oxitetraciclina	460.4	3.2, 7.4, 8.9	-0.9	1.9	4.3	
Hormonas	Tilosina	916.1	3.3 - 7.5	1.6 - 3.5	2.4	22.0	Loke y Halling 2002
	Estrona	270.4	10.3	3.1			
	Estriol	288.4	10.4	2.8			
	Estradiol	272.2	10.4	4.0			
	17 α -etinilestradiol	296.0	10.5, 10.7	2.8-4.2	2.3 - 2.8	0.1	
Analgésicos	Acetaminofen	151.2	9.4	0.4			Serrano y col., 2011
	Diclofenaco	296.1	4.2	0.7	1.2	0.002	
	Ibuprofeno	206.2	4.9	3.9	0.9	0.02	
	Ketoprofeno	254.3	4.5	3.1			
Antiepilépticos	Naproxeno	230.3	4.2	3.2	1.1	0.02	Serrano y col., 2011
	Carbamacepina	236.3	13.2	2.4	0.1	0.01	
Atenolol	266.3	9.6	-0.07				
Antidepresivos	Metoprolol	267.3	9.6	0.2			Loke y Halling 2002
Antisépticos	Diazepam	285.0	3.3	2.5 - 3	1.3		
	Triclosan	289.6	7.8	4.8			
Pesticidas	α -endosulfán	406.9		4.9		0.3×10^{-3}	Graña, 2004
	Aldrín	363.9		6.5		2.7×10^{-5}	
	Heptacloro	373.3		6.1		6×10^{-5}	
	DDT	191.3	4.6	2		Insoluble	
Fenoles	Bisfenol A	228.3	10.3	3.4		0.03	Torres y col., 2015
	4-Nonilfenol	206.3	10.7	7.7			
	4-tert-octilfenol	206.3		2 -2.8			

Sistemas aerobios híbridos

Los sistemas convencionales tienen la capacidad de eliminar una fracción de los microcontaminantes presentes en sus influentes, algunos ejemplos son: humedales, biofiltros con microalgas, biorreactores con membranas, filtros percoladores, discos biológicos rotativos, entre otros (Ahmed y col., 2017). Los sistemas híbridos consisten en la combinación de varias tecnologías de tratamiento y son capaces de mejorar de manera sustancial la eliminación de gran parte de los microcontaminantes comúnmente encontrados en las aguas residuales (Alvarino y col., 2016). En este sentido, se ha optado por combinar los sistemas de tratamiento de aguas residuales aerobios, con medios físicos en forma de soportes, los cuales generan una biopelícula con microorganismos capaces de eliminar diferentes tipos de contaminantes. Esta biopelícula consiste en una estructura compleja de células inmovilizadas sobre el material de soporte con el fin de aumentar el tiempo de retención de sólidos con respecto al TRH y generar menos lodos (Zekker y col., 2017).

Los sistemas que operan con biopelícula tienen la principal ventaja de contar con un ambiente protegido contra agentes tóxicos, recalcitrantes e inhibitorios y además gozan de una gran biodiversidad de microorganismos (bacterias, hongos, protozoos, etc), que favorece el consumo de una gran variedad de contaminantes (Bassin y Dezotti, 2018). Por ejemplo, la adición de carbón activado a un Reactor Biológico Secuencial (SBR), ayuda mejorar la eliminación de compuestos orgánicos poco biodegradables, a través de los principios de adsorción por la presencia de esta biopelícula que se forma alrededor del carbón activado (Alvarino y col., 2016). A continuación, la tabla 5 muestra algunas tecnologías híbridas aerobias utilizadas para la eliminación de microcontaminantes y sus correspondientes eficiencias de eliminación.

Tabla 5. Tecnologías híbridas aerobias utilizadas para remover microcontaminantes

Tecnología	Configuración del sistema	Eliminación (%)	Referencia
Reactor Biológico de Filtro de goteo y Reactor de Crecimiento Suspendido (TF/SG).	Sistema de tres fases acoplado a reactor empacado con materiales de soporte con biomasa fija.	Ibuprofeno 94% y Naproxeno 70-80%.	Ahmed y col., 2017
Reactor Aerobio de Biomasa Inmovilizada y Foto-Fentón (IBR+PF)	Planta piloto de tres reactores aerobios con biomasa inmovilizada (empacado con soportes AnoxKaldnes), alimentación operando en lotes y en continuo, seguidos de tratamiento solar foto-fentón.	Cafeína, Diclofenaco, Atrazina, ketoprofen, Acetaminofen 37-99%	Prieto-Rodríguez y col., 2017
Sistema combinado Biológico-Floculación-Membrana (AS-F-UF).	Combinación de tratamiento de lodos activados con floculación y ultrafiltración.	Ibuprofeno 95%, Ácido salicílico >95%, Naproxeno >95%, Ketoprofeno >90%	Melo-Guimarães y col., 2013
Proceso Híbrido de Lodos activados y Biopelícula.	Sistema en lotes de lodos activados con biomasa suspendida y adherida a la superficie del material de soporte (Bio-film Chip M, AnoxKaldnes) con el cual está empacado el sistema bajo condiciones aerobias.	Trimetropin 50%	Falàs y col., 2013
Sistema Híbrido de Biopelícula y Lodos Activados (AS-Hybas-MBBR).	Planta piloto consistente en un reactor de lodos activados, dos reactores híbridos de lodos activados con biopelícula adherida al material de soporte con el cual se encuentra empacado el sistema (AnoxKaldnes), y un bioreactor de lecho móvil.	Carbamazepina 20%, Atenolol 95%, Ibuprofeno 98%, Lopamidol 80 y Clindamicina 40.	Casas, 2015

Tecnología	Configuración del sistema	Eliminación (%)	Referencia
Sistema Híbrido de Bioreactor Lecho Móvil y Bioreactor de Membrana (MBBR-MBR).	Sistema piloto de bioreactor con biomasa adherida y suspendida a material de soporte acomodado a un bioreactor con medio filtrante.	Ketoprofeno 16.2%, Carbamazepina 30%, Primidona 31.9%, Bisfenol A 34.9% y Estriol 39.	Luo y col., 2015
Reactor Híbrido de Lecho Móvil (HMBBR).	Planta piloto de bioreactores en serie conectados, aireados con biomasa suspendida y adherida a material de soporte (K3).	Benzotriazol (4TTR) 41% Hidroxibenzotriazol 88%.	Mazioti y col., 2017
Carbón Activado Biológico y Ozonización (BAC+O).	Planta piloto de bioreactor con lodos activados y biomasa fija adherida al carbón activado.	Venlafaxina 99%, Sertralina 97%, Risperidona 88%, Citalopram 86% y Risperidona 97%.	Reungoat y col., 2012

Sistemas anaerobios híbridos

Otros sistemas que han demostrado una gran eficiencia para eliminar altas cargas orgánicas, nutrientes y microcontaminantes persistentes como los fenoles, compuestos farmacéuticos y pesticidas son los sistemas anaerobios híbridos (Carneiro y col., 2016). Estos sistemas pueden operar acoplando diferentes tecnologías (anaerobia/anóxica/aerobia) o bien soportes de distintos materiales para la inmovilización de la biomasa. Estos materiales pueden ser anillos de PVC, polietileno, esponjas de poliuretano, nylon y carbón activado, pero también materiales orgánicos como la cascara de coco. El polietileno es un material utilizado ampliamente como soporte para el crecimiento de microorganismos, este material es hidrofóbico y ha demostrado mayor colonización de microorganismos en su superficie que otros materiales como el PVC (Chamy y col., 2003). Por otro lado, la espuma de poliuretano es un material que ofrece excelentes condiciones para el crecimiento y la adhesión de bacterias en sistemas anaerobios (Carneiro y col., 2016). Otro tipo de sistemas híbridos anaerobios prometedores son los sistemas anaerobios de membrana (AnMBR), debido a que estos combinan el proceso anaerobio y la filtración de membrana, para producir un efluente libre de sólidos mediante la retención completa de biomasa (Xue y col., 2010). Los sistemas AnMBR también contribuyen de forma importante a la generación de energía debido a su capacidad para producir metano a partir de la utilización de una gran fracción de com-

puestos orgánicos en aguas residuales (Skouteris y col., 2012). A largo plazo, los sistemas AnMBR también parecen ser una solución prometedora para eliminar los microcontaminantes. En la tabla 6, se muestran diferentes sistemas híbridos o acoplados desarrollados para la eliminación de microcontaminantes.

Tabla 6. Tecnologías híbridas anaerobias utilizadas para remover microcontaminantes

Tecnología	Configuración del sistema	Eliminación	Referencia
Aerobio/ Anaerobio	AMCBR de multicamara acoplado a un CSTR	Sulfametazina 90 %	Sponza y Demirden, 2007
	Sistema de membranas acoplado a sistema UASB	Naproxeno, Ibuprofeno, Eritromicina y acetona 90 %	Alvaríño y col., 2016
Anaerobio	Sistema EGSB acoplado a filtro anaerobio.	Metanol y Propanol 60-70 %	Enright y col., 2005
	Sistema anaerobio empacado con cilindros de polietileno	Acetaminofén 95 %	Abdullah y col., 2015
	Reactor de flujo ascendente con esponjas de poliuretano en forma de cubos.	Sulfatiazol 90%	Carneiro y col., 2016
	Reactor de flujo horizontal con soportes de esponja de poliuretano.	Ciprofloxacina y Sulfametoxazol 97%	Chatila y col., 2016
	Membranas con biomasa inmovilizada en soportes de plástico.	Efluentes de hospitales 80%	Chhetri y col., 2015
	Reactor con anillos de PVC	Fenol 36%	Anushyaa y col., 2006
Anaerobio/ Anóxico/ Aerobio	Reactor de membranas con tres tanques que alternan procesos anaeróbicos, aerobios y anóxicos.	17β-Estradiol, Estriol, Galaxolida Tonalida 20-70%	Xue y col., 2010

Conclusiones

- Ante el descubrimiento de una gran cantidad de microcontaminantes en diferentes matrices ambientales, se ha deducido que los sistemas de tratamiento convencionales no son suficientes para eliminar estos componentes, convirtiéndose en su principal medio de propagación en el medio ambiente.
- Los Procesos de Oxidación Avanzados, son en general una forma eficiente de remover microcontaminantes, sin embargo, el costo de su implementación sigue siendo alto, y se necesita seguir estudiando su efecto en los microcontaminantes, puesto que se ha comprobado que algunos de ellos pueden producir sustancias tóxicas bajo ciertas condiciones.
- Los sistemas de tratamiento híbridos aerobios y anaerobios han demostrado ser una opción viable para un tratamiento eficaz de aguas residuales, lo que se ha atribuido a la formación de biopelícula en la superficie de los materiales de soporte la cual consiste en una gran variedad de microorganismos capaces de degradar macro y microcontaminantes. En este contexto, es necesario seguir desarrollando estos sistemas para mejorar sus eficiencias.
- Finalmente, es necesario seguir mejorando el conocimiento del destino y efecto de los microcontaminantes en el medio ambiente, ya que esto ayudará a mejorar las estrategias para su tratamiento.

Agradecimientos

Agradecemos a la Dra. Glenda Cea Barcía de la Universidad de Guanajuato por su contribución como árbitro interno para la evaluación de este trabajo, al Programa de Fomento y Apoyo a Proyectos de Investigación PROFAPI_2019_0014 y al Fondo CONACYT_Proyectos de Desarrollo Científico para Atender Problemas Nacionales_2016 con folio_2737.

Referencias

- Anushyaa, R.; Gupta, S.K. (2006); *Anaerobic biogranulation in a hybrid reactor treating phenolic waste*. Journal of Hazardous Materials. 137(3): 1488-1495.
- Patiño, Y.; Díaz, E.; Ordóñez, S. (2014); *Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento*. Avances en Ciencias e Ingeniería. 5(2):1-20.
- Metz, F., Ingold, K. (2014); *Sustainable wastewater management: is it possible to regulate micropollution in the future by learning from the past? A policy analysis*. Sustainability. 6: 1992-2012.

- Ji, Y.; Yang, Y.; Zhou, L.; Wang, L.; Lu, J.; Ferronato, C.; Chovelon, J.-M. (2018); *Photodegradation of sulfasalazine and its human metabolites in water by UV and UV/ peroxydisulfate processes*. Water. Res. 133: 299-309.
- Gil, M.J.; Soto A.M.; Usma, J.I.; Gutiérrez, O.M. (2012); *Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos*. Producción + Limpia. 7(2): 52-73.
- El-Taliawy, H.; Casas, M.E.; Bester, K. (2018); *Removal of ozonation products of pharmaceuticals in laboratory Moving Bed Biofilm Reactors (MBBRs)*. J Hazard Mater. 5(347):288-298.
- Chiva-Vicent, S; Berlanga-Clavijo, J.G.; Matínez-Cuenca, R.; Climent-Agustina, J. 2017. *Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua*. Publicacions de la Universitat Jaume I. Castellón, España.
- Ahmed, M.B.; Zhou, J.L.; Ngo, H.H.; Guo, W.; Thomaidis, N.S.; Xu, J. (2016); *Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review*. J. Hazard. Mater. 323: 274-278.
- Abdullah, N.; Fulazzaky, M.A.; Yong, E.L.; Yuzir, A.; Sallis, P. (2016); *Assessing the treatment of acetaminophen-contaminated brewery wastewater by an anaerobic packed-bed reactor*. Journal of environmental management. 168: 273-279.
- Ahmed, M.B.; Zhou, J.L.; Ngo, H.H.; Guo, W.; Thomaidis, N.S.; Xu, J. (2017); *Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review*. Journal of hazardous materials. 323: 274-298.
- Almomani, F.; Shawaqfah, A.; Bhosale, M.; Kumar, A. (2016); *Removal of emerging pharmaceuticals from wastewater by ozone based advanced oxidation processes*. Environ. Prog. Sustainable Energy. 35: 982-995.
- Alvarado, S.; Ascanio, M.; Méndez, C. (2008); *Determinación de residuos de oxitetraciclina en muestras de tejido bovino destinadas al consumo humano*. Revista de la Facultad de Ciencias Veterinarias. 49(2):73-79.
- Alvarino, T.; Komesli, O.; Suarez, S.; Lema, J.M.; Omil, F. (2016); *The potential of the innovative SeMPAC process for enhancing the removal of recalcitrant organic micropollutants*. Journal of hazardous materials. 308: 29-36.
- Ashton, D.; Hilton, M.; Thomas, K.V. (2004); *Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom*. Science of the Total Environment. 333(1-3), 167-184.
- Ávila, C.; Bayona, J. M.; Martín, I.; Salas, J.J.; García, J. (2015).; *Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse*. Ecological Engineering. 80: 108-116.
- Ávila, C.; Pelissari, C.; Sezerino, P.H.; Sgroi, M.; Roccaro, P.; García, J. (2017); *Enhancement of total nitrogen removal through effluent recirculation and fate of PPCPs in a hybrid constructed wetland system treating urban wastewater*. Science of the total environment. 584: 414-425.

- Balakrishna, K.; Rath, A.; Praveenkumarreddy Y.; Guruge, K. S.; Subedi, B. (2017); *A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies*. Ecotoxicology and environmental safety. 137: 113-120.
- Barbosa, M.O.; Ribeiro, A. R.; Ratola, N.; Hain, E.; Homem, V.; Pereira, M.F.R.; Silva, A.M. (2018); *Spatial and seasonal occurrence of micropollutants in four Portuguese rivers and a case study for fluorescence excitation-emission matrices*. Science of The Total Environment. 644: 1128-1140.
- Bassin, J.P.; Dezotti, M. (2018); *Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR)*. In *Advanced Biological Processes for Wastewater Treatment*. Springer, Cham: 37-74.
- Benali, I.; Boutiba, Z.; Grandjean, D.; De Alencastro, L.F.; Rouane-Hacene, O.; Chèvre, N. (2017); *Spatial distribution and biological effects of trace metals (Cu, Zn, Pb, Cd) and organic micropollutants (PCBs, PAHs) in mussels Mytilus galloprovincialis along the Algerian west coast*. Marine pollution bulletin. 115(1-2): 539-550.
- Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura. (2009); *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal*. Desalination. 239 (1-3): 229-246.
- Brodin, T.; Piovano, S.; Fick, J.; Klaminder, J.; Heynen, M.; Jonsson, M. (2014); *Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic systems—impacts through behavioural alterations*. Phil. Trans. R. Soc. B. 369:1656.
- Burkhardt-Holm, P. (2011); *Linking water quality to human health and environment: the fate of micropollutants*. Inst. Water Policy Natl. Univ. Singap.: 1-62.
- Carneiro, A. J.; Santos-Neto; Zaiat, M. (2016); *Evaluation of Antibiotic Sulfamethoxazole Removal in Fixed Packed and Structured Bed Anaerobic Bioreactors*. Laboratory of Biological Processes, Center for Research, Development and Innovation in Environmental Engineering, São Carlos School of Engineering, University of São Paulo.
- Chamy, M.; Julian, C.; David J.; Gonzalo, R. (2003); *Avances en Biotecnología Ambiental*. Tratamiento de Residuos Líquidos y Sólidos. 133.083.
- Chatila, S.; Amparo, M. R.; Carvalho, L. S.; Penteadó, E. D.; Tomita, I. N.; Santos-Neto, Á. J.; Zaiat, M. (2016); *Sulfamethoxazole and ciprofloxacin removal using a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor*. Environmental technology. 37(7): 847-853.
- Chen, H. Y.; Liu, Y. D.; Dong, B. (2018); *Biodegradation of tetracycline antibiotics in A/O moving-bed biofilm reactor systems*. Bioprocess and biosystems engineering. 41(1): 47-56.
- Chhetri, R. K.; Ooi, G.; Hansen, K. M.; Litty, K.; Christensson, M.; Kragelund, C.; Bester, K. (2015); *Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR)*. Water research, 83: 293-302.

- Chon, K.; KyongShon, H.; Cho, J. (2012); *Membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for reclamation of municipal wastewater: removal of nutrients, organic matter and micropollutants*. Bioresource technology. 122: 181-188.
- Cruceru, I.; Iancu, V.; Petre, J.; Badea, I. A.; Vladescu, L. (2012); *HPLC-FLD determination of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol in surface water samples*. Environmental monitoring and assessment. 184(5): 2783-2795.
- Caldwell, D.J.; Mastrocco, F.; Margiotta-Casaluci, L.; Brooks, B. (2014); *An integrated approach for prioritizing pharmaceuticals found in the environment for risk assessment. monitoring and advanced research*. Chemosphere. 115: 4-12.
- Kanakaraju, D.; Beverley, D.; Oelgemöller, M. 2018; *Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review*. Journal of Environmental Management. 219: 189-207.
- Enright, A. M., McHugh, S., Collins, G., & O'Flaherty, V. (2005); *Low-temperature anaerobic biological treatment of solvent-containing pharmaceutical wastewater*. *Water Research*, 39(19), 4587-4596.
- Casas, E.M.; Chhetri, R.K.; Ooi, G.; Hansen, K.M.S.; Litty, K.; Christensson, M.; Kragelund, C.; Andersen, H.R.; Bester, K. (2015); *Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by a hybrid biofilm and activated sludge system (Hybas)*. Science of The Total Environment. 530 (53): 383-392.
- Falàs, P.; Longrée, P.; La Cour Jansen, J.; Siegrist, H.; Hollender, J.; Joss, A. (2013); *Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm-activated sludge process*. *Water research*. 47(13): 4498-4506.
- Florindo, C.; Branco, L. C.; Marrucho, I. M. (2017); *Development of hydrophobic deep eutectic solvents for extraction of pesticides from aqueous environments*. *Fluid Phase Equilibria*. 448:135-142.
- Forero, J.E.; Ortiz, O.P.; Rios, F. (2005); *Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería*. *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*. 3(1): 97-109.
- García-Becerra, F. Y., & Ortiz, I. 2018. *Biodegradation of Emerging Organic Micropollutants in Nonconventional Biological Wastewater Treatment: A Critical Review*. *Environmental Engineering Science*.
- Pacheco, C. V. (2010); *Eliminación de Tetraciclinas de las aguas mediante procesos avanzados de oxidación, carbones activados y adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora*. Ed. Editorial de la Universidad de Granada.
- Graña, E. C. 2004. *Desarrollo de métodos de análisis de pesticidas organoclorados en matrices ambientales*. Doctoral dissertation, Universidade da Coruña.
- Hernando, M. D.; Mezcuca, M.; Fernández-Alba, A. R.; Barceló, D. (2006); *Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments*. *Talanta*. 69(2): 334-342.

- Imperato, M.; Adamo, P.; Naimo, D.; Arienzo, M.; Stanzione, D.; Violante, P. (2003); *Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy)*. Environmental pollution. 124(2): 247-256.
- Jiang, B.; Li, G.; Xing, Y.; Zhang, D.; Jia, J.; Cui, Z.; Tang, H. (2017); *A whole-cell bioreporter assay for quantitative genotoxicity evaluation of environmental samples*. Chemosphere. 184: 384-392.
- Kasiotis, K. M.; Emmanouil, C.; Anastasiadou, P.; Papadi-Psyllou, A.; Papadopoulos, A.; Okay, O.; Machera, K. (2015); *Organic pollution and its effects in the marine mussel *Mytilus galloprovincialis* in Eastern Mediterranean coasts*. Chemosphere. 119: 145-152.
- Kaushik, G.; Xia, Y.; Yang, L.; Thomas, M. A. (2016); *Psychoactive pharmaceuticals at environmental concentrations induce in vitro gene expression associated with neurological disorders*. BMC genomics. 17(3): 435.
- Lans, E.; Negrete, J. L. M.; Díaz, B. (2008); *Estudio de la contaminación por pesticidas organoclorados en aguas de la Ciénaga Grande del Valle Bajo del río Sinú*. Temas Agrarios. 13(1): 49-56.
- Lapworth, D.J.; N. Baran; Stuart, R.S. (2012); *Ward, Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence*. Environmental Pollution. 163: 287-303.
- Liu, G.G.; Ying, A.; Shareef, R.S.; Kookana. (2011); *Biodegradation of three selected benzotriazoles under aerobic and anaerobic conditions*. Water Res. 45: 5005-5014.
- Sørensen, B. (2002). *Determination of the distribution coefficient (logKd) of oxytetracycline, tylosin A, olaquinox and metronidazole in manure*. Chemosphere. 48(3): 351-361.
- Liu, Z. H., Kanjo, Y., & Mizutani, S. (2009). *Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment—physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review*. Science of the total environment, 407(2), 731-748.
- Luo, Y.; Jiang, Q.; Ngo, H. H.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I.; Price, W. E.; Guo, W. (2015); *Evaluation of micropollutant removal and fouling reduction in a hybrid moving bed biofilm reactor—membrane bioreactor system*. Bioresource technology. 191: 355-359.
- Mazioti, A. A.; Stasinakis, A. S.; Psoma, A. K.; Thomaidis, N. S.; Andersen, H. R. (2017); *Hybrid Moving Bed Biofilm Reactor for the biodegradation of benzotriazoles and hydroxy-benzothiazole in wastewater*. Journal of hazardous materials. 323: 299-310.
- Melo-Guimarães, A.; Torner-Morales, F. J.; Durán-Álvarez, J. C.; Jiménez-Cisneros, B. E. (2013); *Removal and fate of emerging contaminants combining bio-*

- logical, flocculation and membrane treatments*. Water Science and Technology. 67(4): 877-885.
- Moreno González, R. (2016); Fuentes y distribución de microcontaminantes orgánicos regulados y emergentes en la laguna costera del Mar Menor. Tesis de Doctorado. Universidad de Murcia. Departamento de Química Analítica.
- Munz, N. A.; Burdon, F. J.; De Zwart, D.; Junghans, M.; Melo, L.; Reyes, M.; Stamm, C. (2017); *Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions*. Water research. 110: 366-377.
- Muñoz, I.; Gómez, M.J.; Molina-Díaz, A.; Huijbregts, M.A.J.; Fernández-Alba A.R.; García-Calvo, E. (2008); *Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment*. Chemosphere. 74:37-44.
- Neamtu, M.; Popa, D.M.; Frimmel, F.H. (2009); *Simulated solar UV-irradiation of endocrine disrupting chemical octylphenol*. J. Hazard. Mater. 164:1561-1567.
- Oller, A. L.; Agostini, W.E.; Talano, M. A.; Capozucca, C.; Milrad, S. R.; Tigier, H. A.; Medina, M. I. (2005); *Overexpression of a basic peroxidase in transgenic tomato (Lycopersicon esculentum Mill. cv. Pera) hairy roots increases phytoremediation of phenol*. Plant Science. 169(6):1102-1111.
- Perisic, D.J.; Kovacic, M.; Kusic, H.; Stangar, U.L.; Marin, V.; Bozic, A.L. (2016); *Comparative analysis of UV-C/H₂O₂ and UV-A/TiO₂ processes for the degradation of diclofenac in water*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 118(2):451-462.
- Prieto-Rodríguez, L.; Oller, I.; Agüera, A.; Malato, S. (2017); *Elimination of organic micro-contaminants in municipal wastewater by a combined immobilized biomass reactor and solar photo-Fenton tertiary treatment*. Journal of Advanced Oxidation Technologies. 20(1).
- Reungoat, J.; Escher, B. I.; Macova, M.; Argaud, F. X.; Gernjak, W.; Keller, J. (2012); *Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents*. Water research. 46(3):863-872.
- Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. (2001); *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. Bioresource technology. 77(3):247-255.
- Schoenfuss, H. L.; Furlong, E. T.; Phillips, P. J.; Scott, T. M.; Kolpin, D. W.; Cektovic Cvrlje, M.; Rearick, D.C. (2016); *Complex mixtures, complex responses: assessing pharmaceutical mixtures using field and laboratory approaches*. Environmental toxicology and chemistry. 35(4):953-965.
- Serrano, D.; Suárez, S.; Lema, J.M.; Omil, F. (2011); *Removal of persistent pharmaceutical micropollutants from sewage by addition of PAC in a sequential membrane bioreactor*. Water research. 45(16): 5323-5333.

- Shishir K.B.; Hyeong W.K.; Jeong-Eun O.C.; Hung-Suck P. (2011); *Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants*. Science of the Total Environment. 409 (2011):4351–4360.
- Sim W.J.; Lee J.W.; Oh J.E. (2010); *Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea*. Environ Pollut. 158:1938–47.
- Skouteris, G.; Hermosilla, D.; López, P.; Negro, C.; Blanco, Á. (2012); *Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment: a review*. Chemical Engineering Journal. 198:138-148.
- Sousa, J. C.; Ribeiro, A. R.; Barbosa, M. O.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. (2017); *A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines*. Journal of hazardous materials. 344:146-162
- Sponza, D. T.; Çelebi, H. (2012); *Removal of oxytetracycline (OTC) in a synthetic pharmaceutical wastewater by sequential anaerobic multichamber bed reactor (AMCBR)/completely stirred tank reactor (CSTR) system: biodegradation and inhibition kinetics*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 87(7):961-975.
- Ternes, T.A.; Joss, A. 2006; *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management*. IWA Publishing, London.
- Torres-Marroño, S. 2015. Efecto del bisfenol A, un microcontaminante acuático emergente, sobre la microalga marina "Tetraselmis suecica". Tesis profesional. DBC&M, Facultad de Ciencia. Coruña. España.
- Verlicchi, P.; Zambello, E. (2015); *Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: occurrence and environmental risk in the case of application on soil—a critical review*. Science of the Total Environment. 538:750-767.
- Yoon Y.; Ryu J.; Oh, J.; Choi B.G.; Snyder, S.A. (2010); *Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea)*. Sci Total Environmental. 408:636–43.
- Zekker, I.; Rikmann, E.; Kroon, K.; Mandel, A.; Mihkelson, J.; Tenno, T. (2017); *Ameliorating nitrite inhibition in a low-temperature nitrification–anammox MBBR using bacterial intermediate nitric oxide*. International Journal of Environmental Science and Technology. 14(11):2343-2356.
- Zuccato, E.; Calamari, D.; Natangelo, M.; Fanelli, R. (2000); *Presence of therapeutic drugs in the environment*. The lancet. 355(9217); 1789-1790.

Capítulo 4.3

Proceso Fenton en fase heterogénea acoplado a un proceso de electro-generación de H_2O_2 para la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes

Ana Itzel Zárata Guzmán
Linda Victoria González-Gutiérrez*
Alejandro Medel-Reyes

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C. (CIDETEQ).
Parque Tecnológico Sanfandila s/n, C.P. 76703, Pedro Escobedo, Querétaro. México.
*lgonzalez@cideteq.mx

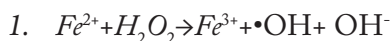
Introducción

Actualmente la calidad de los recursos hídricos son un aspecto fundamental para el desarrollo sostenible, derivado de esto, surge la necesidad de diseñar y evaluar tecnologías eficientes para el tratamiento de aguas, que no solo sean capaces de eliminar los contaminantes presentes en los efluentes, sino que también cumplan con los requerimientos de ser una tecnología económica, limpia y sostenible, capaz de minimizar el consumo de reactivos y la generación de subproductos de degradación. Una de las principales problemáticas a las cuales se enfrentan los sistemas de saneamiento son los contaminantes orgánicos persistentes. Estos compuestos son altamente estables y tóxicos, esta característica los vuelve resistentes a los tratamientos de agua convencionales, y debido a sus propiedades tienden a permanecer por mucho tiempo en el medio ambiente, e incluso a bio-acumularse en los organismos acuáticos. Dentro de este tipo de compuestos, se encuentran: los colorantes sintéticos, compuestos organoclorados y organofosforados, fármacos, compuestos fenólicos entre otros. En las últimas décadas, se ha registrado un incremento en la presencia de este tipo de compuestos en las aguas residuales y cuerpos de agua, esto como resultado del incremento de la actividad industrial y agrícola (Pouran y col., 2014).

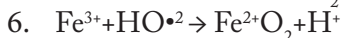
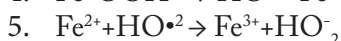
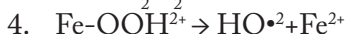
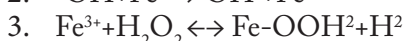
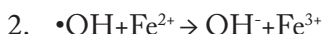
En este sentido, los procesos de oxidación avanzada (POA) han sido propuestos como una alternativa de tratamiento de efluentes con contaminantes or-

gánicos persistentes. Estos procesos de oxidación avanzada son un conjunto de tecnologías basados en la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales son especies con un alto potencial de oxidación ($E=2.8\text{V}$) y poca selectividad, capaces de oxidar la mayoría de las moléculas orgánicas. Estos radicales pueden ser generados *in situ* mediante distintos mecanismos, entre los que destacan la radiación gamma, UV-vis, el ozono, el haz de electrones pulsado y las reacciones Fenton (Soon & Hameed, 2011), siendo esta última, de gran interés ya que es una alternativa económica y que no requiere energía adicional al proceso.

Una de las formas de producir los radicales $\cdot\text{OH}$, es mediante la reacción Fenton, este proceso fue descrito por primera vez en 1984 y se basa en la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno realizada por un catalizador de hierro en medio ácido (1):



Esta generación de radicales $\cdot\text{OH}$ está conformada por una serie de reacciones en secuencia que implican el ataque de este radical al catalizador de hierro (2), las descomposiciones catalíticas del peróxido de hidrogeno por los iones férricos formados durante la reacción Fenton, (3), así como la formación de especies menos reactivas como el radical hidroperóxilo, que actúa como agente secuestrante de los iones férrico y ferroso (4-6).



Las reacciones entre el radical $\cdot\text{OH}$ y los compuestos orgánicos incluyen abstracción de un átomo de H de enlaces C-H, N-H o O-H y la adición de grupos OH a enlaces insaturados como C=C o anillo aromáticos (He y col., 2016).

Una variante de esta reacción, es la reacción Fenton en fase heterogénea. Este proceso se basa en el mismo principio que la reacción Fenton convencional, pero en este caso el catalizador de hierro se encuentra soportado en una matriz o soporte sólido, por tanto, el proceso involucra una fase solido-liquido. A diferencia del proceso en fase homogénea, donde los cambios químicos que ocurren dependen solo de las interacciones entre los reactivos, en el proceso en fase heterogénea, la reacción ocurre en la superficie del catalizador y depende de los fenómenos de difusión y transferencia de masa. En este sentido, se han reportado diversos ma-

teriales usados como soportes de catalizadores en el proceso Fenton heterogéneo, tales como materiales basados en silicatos (arcillas y zeolitas) (Cheng y col., 2006; Chou & Huang, 1999; Gokulakrishnan y col., 2009; Luo y col., 2009) resinas de intercambio iónico (Herney-Ramírez y col., 2011; Zeng & Lemley, 2009) y recientemente, materiales basados en carbón (Duarte y col., 2009, 2013). De los soportes mencionados anteriormente, el carbón activado granular (CAG) es el que resulta de mayor interés debido a sus múltiples ventajas, tales como; bajo costo, elevada superficie específica y propiedades texturales, químicas y morfológicas controlables (Mesquita y col., 2012).

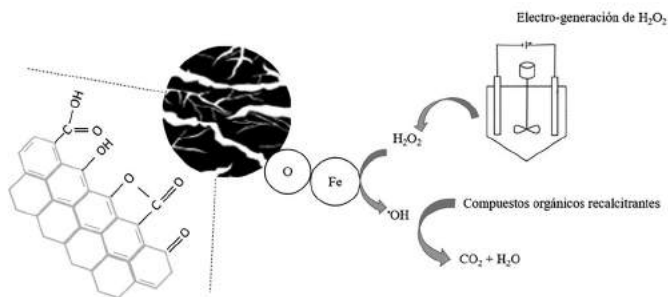
La preparación de este tipo de catalizadores es relativamente sencilla y económica, por lo general consiste en un pre-tratamiento o lavado de la superficie del material, seguido de un proceso de impregnación húmeda incipiente, que consiste en agregar gota a gota una solución de hierro al material a impregnar y tratamiento térmico en atmósfera inerte. Se ha reportado el uso de distintas sales de hierro como precursoras en el proceso de preparación de catalizadores soportados, entre ellas se encuentran el, nitrato de hierro III, cloruro férrico sulfato ferroso y acetato de hierro II, entre otros. Siendo estas dos últimas las más prometedoras en términos de eficiencia en la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ (Duarte y col., 2013).

Finalmente, es conveniente mencionar que este proceso tiene ventajas significativas con respecto a la reacción Fenton convencional o Fenton homogéneo, entre las que destacan la disminución de sub-productos indeseados en la reacción (lodos residuales) y el uso del catalizador en repetidos ciclos de degradación ya que al estar soportado se evita su pérdida (Pouran y col., 2014; Yamaguchi y col., 2018).

Proceso Fenton en fase heterogénea

La reacción Fenton en fase heterogénea. Empleando como catalizador hierro soportado sobre carbón activado puede acoplarse a otros procesos como la electro-generación *in situ* de H_2O_2 (figura 1). Permitiendo la creación de un proceso sostenible que implique el menor consumo de reactivos y minimice la generación de subproductos, y a su vez, que permita la reutilización del catalizador en repetidos ciclos.

Figura 1. Proceso Fenton en fase heterogénea acoplado a un proceso de electro-generación de H_2O_2 para degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes.



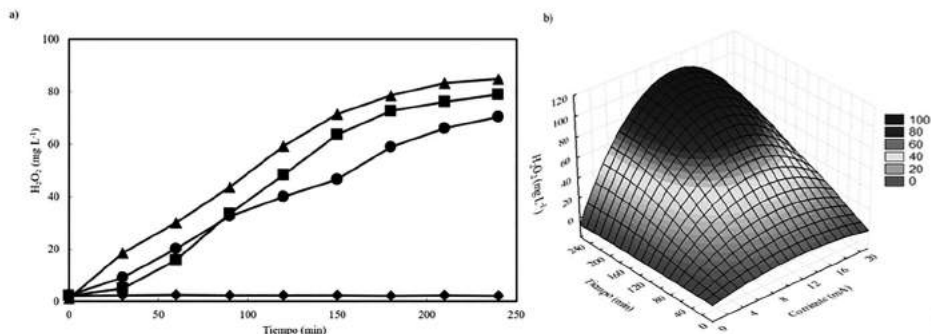
El proceso de electro-generación de H_2O_2 consiste en la reducción electroquímica de oxígeno vía dos electrones sobre la superficie de un electrodo (cátodo) en medio ácido (Pimentel y col., 2008). Por lo general, para este proceso se emplean cátodos de carbón o grafito, ya que estos materiales son los que favorecen la reducción de oxígeno a H_2O_2 (7).



Recientemente, en nuestro grupo de trabajo se ha desarrollado este tipo de proceso acoplado para el tratamiento de compuestos recalcitrantes. La primera etapa consistió en la electro-generación de H_2O_2 empleando como cátodo fieltro de carbón y como ánodo grafito, ambos electrodos se colocaron dentro de una celda de electrolisis sin división, en la cual se colocaron 40 mL de Na_2SO_4 0.1M como electrolito soporte, ajustados a pH 3, esta solución fue saturada con O_2 empleando aire a un flujo de $1500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, se evaluaron distintos valores de corriente en un rango de 0 a 20 mA por un tiempo de 250 min. La figura 2a muestra la cinética de generación de H_2O_2 , observándose un comportamiento exponencial durante los primeros 150 min, tiempo a partir del cual la producción de H_2O_2 comienza a disminuir gradualmente hasta obtener un valor constante posterior a los 200 min. A partir de los datos experimentales se construyó la superficie de respuesta que se presenta en la figura 2b, en ella se muestra la variación de la producción de H_2O_2 para un rango de concentraciones de 0 a 20 mA hasta obtener los límites dentro de los cuales se obtenía la máxima generación de H_2O_2 . A partir de 6 mA la concentración comienza a incrementar considerablemente obteniendo la máxima producción a 12 mA, por lo que se puede considerar que

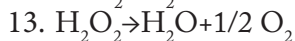
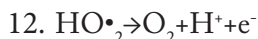
para el diseño experimental propuesto esta corriente es la energía óptima para favorecer la reacción de producción de H_2O_2 en medio ácido que se muestra en (7).

Figura 2.- Electro-generación de H_2O_2 a distintas intensidades de corriente: $\blacklozenge i_1= 0.9$ mA, $\blacksquare i_2=5$ mA, $\blacktriangle i_3= 9$ mA, $\bullet i_4= 20$ mA, empleando como cátodo de fieltro de carbón y ánodo de grafito. b) Superficie de respuesta de la producción H_2O_2 .



De acuerdo a los resultados mostrados en la figura 2b, la máxima concentración obtenida de H_2O_2 es 100 mg L^{-1} ($30 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Esta alta tasa de generación es muy superior a la obtenida para otros materiales tales como grafito ($2.45 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) (Huang y col., 2013), lo cual se atribuye a la elevada superficie específica que presenta el fieltro de grafito, generalmente mayor a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Si se emplean intensidades de corriente superiores a 12 mA la producción de H_2O_2 comienza a disminuir drásticamente debido a que el potencial de celda es mayor, favoreciendo reacciones catódicas indeseadas tales como la evolución de hidrógeno (8), la reducción de oxígeno (9) y las reacciones de descomposición de H_2O_2 (10), siendo por tanto el principal producto de reacción H_2O (Brillas y col., 2002; Luo y col., 2015). Otro factor que puede afectar la generación de H_2O_2 a estas intensidades de corrientes se debe al H_2O_2 generado, el cual se descompone inmediatamente en el ánodo dando lugar a la formación del radical hidroperoxilo (11,12) (Babunusami & Muthukumar, 2012; Martínez-Huitle & Brillas, 2009) o bien se produce la descomposición directa de H_2O_2 en el medio (Reacción 13) (Qiang y col., 2002).

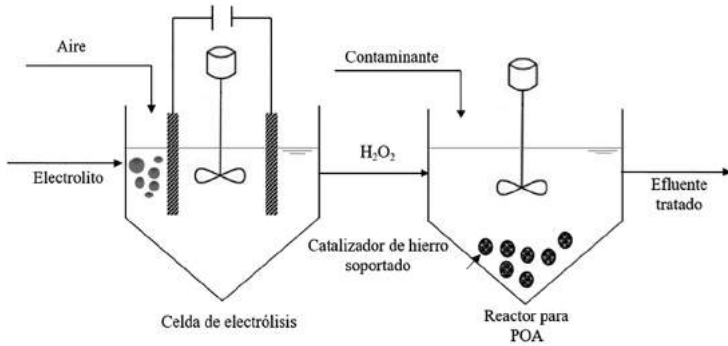
8. $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
9. $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
10. $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$
11. $H_2O_2 \rightarrow HO\cdot + H^+ + e^-$



La segunda etapa consistió en la preparación y caracterización del catalizador de hierro soportado, para ello, se empleó carbón activado granular como soporte. El proceso consistió en una primera etapa, en la preparación de la superficie de un carbón activado comercial (*Clarimex CAG-PR 8 x 30*), esta preparación se llevó a cabo mediante un tratamiento químico empleando ácido nítrico como agente oxidante, este proceso permite funcionalizar el material con grupos oxigenados, los cuales sirven como sitios de anclaje del metal. La metodología de funcionalización consistió en un lavado con HCl 0.1 M, para eliminar impurezas adheridas en el material; posteriormente se realizó un tratamiento empleando HNO₃ al 70% en una relación 1:10 (g carbón: mL de HNO₃) y se mantuvo en agitación constante a 180 rpm a temperatura ambiente durante 15 horas (Shi y col., 2011). Finalmente, la muestra se filtró y se lavó con abundante agua destilada hasta obtener un pH del agua de lavado constante. El material obtenido se secó a 105 °C por 24 horas (muestra *C-AC*). El soporte del catalizador sobre la muestra *C-AC* se realizó mediante el método de impregnación húmeda incipiente, para obtener materiales con un 9% de hierro en peso. Finalmente, se realizó un tratamiento térmico a 400 °C en atmosfera inerte, para lo cual se empleó una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y se mantuvo la temperatura programada durante 2 horas (Mesquita y col., 2012) (Muestra *C-AC-Fe*).

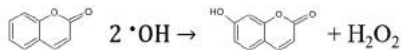
Una vez obtenido el catalizador de hierro soportado y habiéndose optimizado la electro-generación de H₂O₂, ambos procesos se acoplaron en un sistema experimental como el que se muestra en la figura 3. Este sistema consistió en la electro-generación de H₂O₂ tal como se describió anteriormente, el H₂O₂ electro-generado se inyectó en un reactor para procesos de oxidación avanzada, el cual contenía el catalizador de hierro soportado (*C-AC-Fe*), una vez que ambos elementos están en el reactor de oxidación, se estudió la generación de radicales •OH.

Figura 3. Diagrama de un proceso acoplado para la electro-generación de H_2O_2 para su posterior uso en un reactor de oxidación avanzada (reacción Fenton en fase heterogénea).



La identificación y cuantificación de los radicales $\bullet OH$ permite estudiar los mecanismos involucrados en los POA y en este caso, determinar que se está llevando a cabo la reacción Fenton al emplear los catalizadores de hierro soportados acoplados a un proceso de electro-generación de H_2O_2 . Esta determinación de radicales $\bullet OH$ se realizó, empleando el sistema experimental descrito anteriormente, en el cual se colocaron 0.1 g de C-AC-Fe y H_2O_2 electro-generado a una concentración de 84 mg L^{-1} , para identificar la presencia de los radicales $\bullet OH$ se empleó cumarina como molécula sonda, la cual se agregó al reactor. La reacción que ocurre al estar en contacto la molécula de cumarina con el radical $\bullet OH$ (14) es la formación del compuesto 7 hidroxicumarina (7-HC), el cual se caracteriza por ser estable y poseer un espectro de fluorescencia conocido ($\lambda_{\text{excitación}} 323 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{emisión}} 455 \text{ nm}$) (Ishibashi y col., 2000). Tanto el “slit” de excitación como de emisión se fijaron en 10.0 nm para todas las determinaciones.

14.

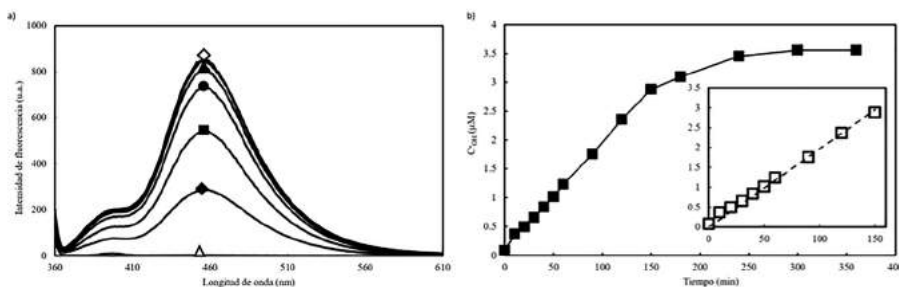


Este método es altamente efectivo en la determinación de radicales $\bullet OH$, debido a su alta sensibilidad (límites de detección de $3 \cdot 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$) y selectividad (Ishibashi et al., 2000; Louit et al., 2005).

La figura 4a muestra un espectro de fluorescencia característico de la 7-HC formada durante la reacción entre los radicales $\bullet OH$ y la molécula de cumarina,

en la cual se observa la formación de una señal a 455 nm que indica la presencia de 7-HC.

Figura 4. a) Espectro de Fluorescencia de la 7 hidroxycumarina a distintos tiempos de reacción: Δ 0 min., \blacklozenge 60 min., \blacksquare 120 min., \bullet 180 min., \blacktriangle 240 min., \diamond 300 min., empleando una concentración 1 mM de cumarina. b) Cinética de generación de radicales $\bullet\text{OH}$, empleando como catalizador 0.1 g de *C-AC-Fe* y 84 mg L⁻¹ de H₂O₂.



Una vez identificada la presencia de los radicales $\bullet\text{OH}$, se calculó su concentración en solución, tomando en cuenta la relación establecida por la ecuación 15. La cual relaciona la cantidad de radicales presentes en la muestra con la concentración de 7-HC multiplicado por un factor. Este factor resulta de la relación entre el número de moles de radicales que reaccionan con la molécula de camarina (ya que de acuerdo con la reacción, se requieren 2 mol de $\bullet\text{OH}$ para formar 1 mol de 7-HC) y el porcentaje de especies de 7-HC presentes en solución que, de acuerdo con la literatura, el 29% de las especies de hidroxycumarina formadas durante la reacción entre la cumarina y los radicales $\bullet\text{OH}$ corresponden a la 7-HC.

$$15. [C_{OH}] = (2/0.29) * [C_{7-HC}]$$

Con los resultados obtenidos empleando la ecuación anterior se construyó la figura 4b. La cual muestra la cinética de generación de radicales $\bullet\text{OH}$ para un tiempo de 360 min. Durante los primeros minutos de la reacción, la concentración de radicales $\bullet\text{OH}$ se incrementa de forma lineal con respecto al tiempo. A partir de un tiempo de 150 min se observa un comportamiento asintótico en la curva tendiendo a un valor constante de 3.5 μM . De tal forma que esta cinética de formación de radicales $\bullet\text{OH}$ puede ser descrita en dos etapas. En la primera, durante 150 min, existe la formación de radicales hidroxilo siguiendo una cinética de orden cero $[C_{OH}] = kt$ debido a que la molécula de cumarina en el reactor existe en la proporción adecuada para favorecer la reacción de conversión a 7-hidroxycumarina. Una vez que la cumarina se convierte en el reactivo limitante, la concen-

tración de radicales $\bullet\text{OH}$ permanece constante y disminuye gradualmente debido a que se ha agotado la especie necesaria para formar el producto fluorescente. Finalmente, para corroborar que la reacción Fenton se realiza en fase heterogénea, es decir, entre el hierro soportado en el carbón y el H_2O_2 en solución, al término de cada experimento se monitoreó la concentración de hierro en el reactor obteniéndose una concentración de 0.1 mg L^{-1} este hierro en solución es producto de fenómenos de lixiviación, sin embargo, la concentración encontrada fue relativamente baja, haciendo evidente que el catalizador soportado se encuentra estable en el carbón y la reacción se realiza en fase heterogénea.

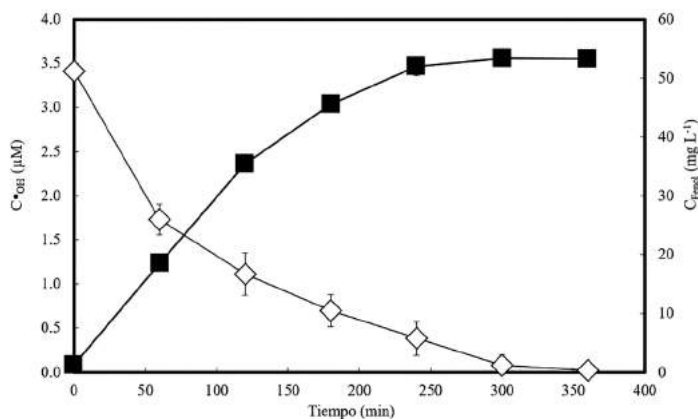
Proceso Fenton en fase heterogénea aplicados a la degradación de contaminantes orgánicos persistentes

Compuestos Fenólicos

Los compuestos fenólicos constituyen uno de los contaminantes más tóxicos presentes en cuerpos de agua y aguas residuales. Las fuentes más comunes de contaminación son la industria de refinación del petróleo, la industria farmacéutica, plantas de coque, procesadoras de alimentos entre otras. Su presencia constituye un riesgo ambiental, tanto para la salud humana, como para la flora y fauna incluso a concentraciones relativamente bajas de entre $1\text{-}2 \text{ mg L}^{-1}$, siendo completamente letal para la mayoría de los organismos a concentraciones de entre $10\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$ (Pimentel y col., 2008). Por sus características recalcitrantes no es posible eliminarlos mediante métodos convencionales. En este sentido, los procesos de oxidación avanzada son una alternativa viable para el tratamiento y mineralización de este tipo de compuestos. La reacción Fenton en fase heterogénea, se probó bajo el esquema descrito en la sección anterior (figura 3), como una alternativa para la degradación de estos compuestos recalcitrantes, la molécula de fenol fue seleccionada como contaminante modelo. En una primera etapa del proceso, se estudió la adsorción para saturar el catalizador *C-AC-Fe*; de esta forma es posible desprestigiar el efecto de la remoción del fenol debido a fenómenos de adsorción. Este procedimiento se realizó empleando 5 g de muestra y una solución de 1000 mg L^{-1} de fenol, en condiciones de agitación constante a 180 rpm y temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) por un periodo de 4 días. Una vez saturado el material, se secó a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h . Una vez obtenida la concentración de Fenol presente en solución alcanzado el equilibrio se determinó la máxima capacidad de adsorción del material, la cual fue de 19.97 mg g^{-1} . Posteriormente, se realizó el proceso de electro-generación de H_2O_2 obteniéndose una concentración de 84 mg L^{-1} , esta solución pasa al reactor de oxidación, en el cual se alimenta el agua problema con

una concentración de 50 mg L^{-1} de fenol ajustado a pH 3 y 0.1 g de *C-AC-Fe* saturado con fenol como fuente de hierro. La figura 5 muestra la cinética de degradación de fenol y su correspondiente cinética de generación de radicales $\bullet\text{OH}$.

Figura 5. ■ Cinética de producción de radicales $\bullet\text{OH}$ y \diamond Cinética de degradación de fenol. Condiciones experimentales: $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$: 84 mg L^{-1} , 0.1 g de *C-AC-Fe*, $C_{0,\text{Fenol}}$: 50 mg L^{-1} , pH 3.



La degradación de fenol se monitoreo en el mismo intervalo de tiempo que la cinética de formación de radicales, observándose con la cinética degradación de la molécula modelo es inversamente proporcional a la cinética de formación de los radicales $\bullet\text{OH}$, corroborando que su degradación es debida a la oxidación con los radicales generados durante la reacción Fenton en fase heterogénea. De tal forma que los radicales $\bullet\text{OH}$ inician un ataque electrofílico sobre la molécula de fenol, conduciendo a una hidroxilación del anillo aromático (Díaz-Uribe y col., 2015) dando lugar a la mineralización de la molécula a través de sus respectivos intermediarios de reacción, tales como catecol, hidroquinona, benzoquinona y ácidos carboxílicos (Amado-Piña y col., 2017; Espinosa y col., 2015; Jarrah & Mu'azu, 2016; Mousset y col., 2016; Ramos y col., 2009). Finalmente, se obtuvo el valor de carbono orgánico total (COT) al final del proceso, obteniéndose un porcentaje de mineralización de la molécula de Fenol del 99.1 %, evidenciado la eficiencia del proceso.

Compuestos Farmacéuticos

Los compuestos farmacéuticos han recibido mucha atención recientemente debido a sus potenciales efectos dañinos al medio ambiente, son considerados como contaminantes emergentes y se dispone de poca regulación medioambiental con respecto a sus concentraciones en efluentes industriales y cuerpos de aguas (Rivera-Utrilla y col., 2013). Este tipo de compuestos son considerados como persistentes, y a pesar de estar presentes en concentraciones relativamente bajas son capaces de causar efectos perjudiciales sobre los ecosistemas acuáticos (Maguireanu y col., 2015). Dentro de los compuestos farmacéuticos más comúnmente encontrados en el agua se encuentran antibióticos del grupo de las sulfamidas, siendo el sulfametoxazol (SMX) uno de los de mayor interés debido a las altas concentraciones que han sido detectadas, además de que puede llegar a ser persistente en el ambiente por más de un año, logrando dañar de formas irreversibles el ecosistema (Dirany y col., 2010). Debido a su naturaleza bio-recalcitrante los procesos de oxidación avanzada (POA's) han sido probados para la eliminación de este antibiótico, siendo los procesos basados en reacciones tipo Fenton (Fenton heterogéneo, foto-Fenton, Electro-Fenton, etc.) los más ampliamente estudiados (González y col., 2009). En este sentido, en nuestro grupo de trabajo se desarrollaron estudio de degradación de fármacos, empleado como contaminante modelo SMX. Los estudios se realizaron en un reactor por lotes empleando el sistema experimental mostrado en la figura 6. Este sistema consistió en un baño de temperatura dentro del cual se colocó un reactor de tanque agitado de mezcla completa. El volumen de operación fue de 500 mL empleando 20 mg L⁻¹ de SMX como concentración inicial, 0.5 g de catalizador *C-AC-Fe* y 84 mg L⁻¹ de H₂O₂ electro-generado. La velocidad de agitación se fijó en 200 rpm. Con la finalidad de disminuir los vórtices del fluido y mejorar la eficiencia del mezclado se colocó un baffle sobre las paredes del reactor. La detección y cuantificación de SMX se realizó mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) de acuerdo con el método establecido por Y. Song, (2017) (Song y col., 2017).

La cinética de degradación de SMX se muestra en la figura 7. Los resultados mostraron que se logró eliminar la molécula de SMX en su totalidad en un tiempo de 120 min. A este punto la contribución de la adsorción fue del 50% a la eliminación total del contaminante.

Figura 6. Sistema experimental usado en las pruebas de degradación de SMX.

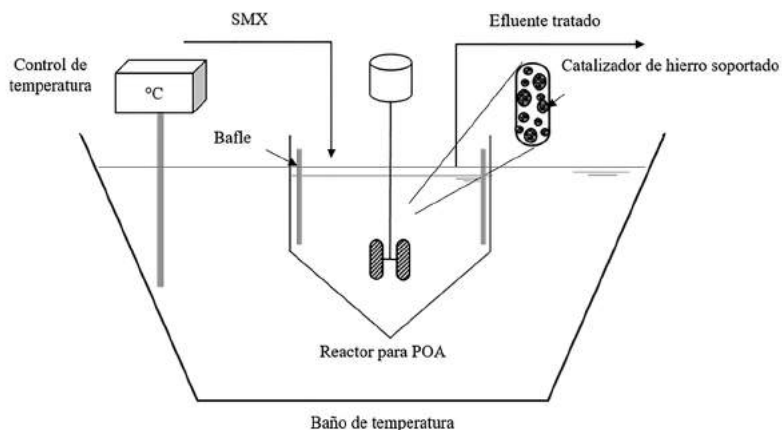
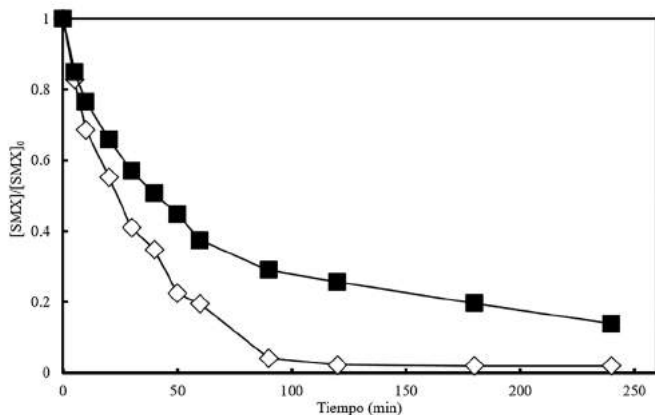


Figura 7. Cinética de degradación de SMX: ■ proceso de adsorción, ◇ proceso Fenton en fase heterogénea.



Finalmente, con el propósito de evaluar el grado de mineralización de SMX obtenido al emplear *C-AC-Fe* como fuente de hierro, se cuantificó la concentración de carbono orgánico total (COT) después de dos horas de proceso, ya que de acuerdo con la figura 7 es el tiempo en el cual se obtiene la degradación completa en términos de concentración de SMX. De acuerdo con estos resultados, se encontró que el 80% de COT se removió mediante el proceso Fenton en fase heterogénea, esto

implica que tanto el SMX como sus intermediarios fueron convertidos a CO₂ y agua en un 80%.

Conclusiones

El proceso Fenton en fase heterogénea empleando catalizadores de hierro soportado y asistido mediante la generación electroquímica de H₂O₂ resultó ser una alternativa viable en la eliminación de compuestos orgánicos persistentes, tal como se evidencio para los casos de fenol y sulfametoxazol. Para los cuales, se logró la eliminación completa de la molécula y hasta un 80% de mineralización, siendo por tanto una tecnología eficiente en la eliminación de estas moléculas. A su vez, es posible considerar este proceso como una alternativa ecológica en el tratamiento de aguas, ya que la generación de lodos y residuos fue mitigada al emplear hierro soportado sobre CAG, evitando la disposición y tratamiento de estos residuos. La concentración de Fe²⁺ lixiviado posterior a la reacción Fenton fue relativamente baja, haciendo evidente que el catalizador soportado se encuentra estable en el carbón y la reacción se realiza en fase heterogénea.

Agradecimientos

Los autores agradecen al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por el apoyo recibido a través del proyecto No. 256943 “Fondo de investigación de científica básica 2015”. Ana Itzel Zarate-Guzmán agradece a CONACYT por el apoyo recibido con la beca número 265212.

Referencias

- Amado-Piña, D.; Roa-Morales, G.; Barrera-Díaz, C.; Balderas-Hernandez, P.; Romero, R., Martín del Campo, E.; Natividad, R. (2017); Synergic effect of ozonation and electrochemical methods on oxidation and toxicity reduction: Phenol degradation. *Fuel* 198: 82–90.
- Babuponnusami, A. & Muthukumar, K. (2012); Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chem. Eng. J.* 183:1–9.
- Brillas, E. & Casado, J. (2002); Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere* 47: 241–248.

- Cheng, J.; Ming Yu, S.; Zuo, P.; (2006); Horseradish peroxidase immobilized on aluminum-pillared interlayered clay for the catalytic oxidation of phenolic wastewater. *Water Res.* 40: 283–290.
- Chou, S. & Huang, C. (1999); Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide. *Chemosphere* 38: 2719–2731.
- Díaz-uribe, C.E.; Vallejo, W.; Reales, Y.; Correa, P. (2015); Degradación de fenol por proceso Haber-Weiss fotoinducido por luz visible con tetracarboxifenilporfirina de cobre (II) anclada al dióxido de titanio. *Prospect* 13: 47–53.
- Dirany, A.; Sirés, I.; Oturan, N.; Oturan, M.A. (2010); Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere* 81: 594–602.
- Duarte, F.; Maldonado-Hódar, F.J.; Pérez-Cadenas, A.F.; Madeira, L.M. (2009); Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels. *Appl. Catal. B Environ.* 85: 139–147.
- Duarte, F.M.; Maldonado-hódar, F.J.; Madeira, L.M.; (2013); *Applied Catalysis A : General Influence of the iron precursor in the preparation of heterogeneous Fe/activated carbon Fenton-like catalysts.* *Applied Catal. A, Gen.* 458: 39–47.
- Espinosa, J.C.; Navalón, S.; Primo, A.; Moral, M.; Sanz, J.F.; Álvaro, M.; García, H. (2015); Graphenes as Efficient Metal-Free Fenton Catalysts. *Chem. - A Eur. J.* 21: 11966–11971.
- Gokulakrishnan, N.; Pandurangan, A.; Sinha, P.K. (2009); Catalytic wet peroxide oxidation technique for the removal of decontaminating agents ethylenediaminetetraacetic acid and oxalic acid from aqueous solution using efficient fenton type Fe-MCM-41 mesoporous materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48: 1556–1561.
- González, O.; Sans, C.; Esplugas, S.; Malato, S. (2009); Application of solar advanced oxidation processes to the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole. *Photochem. Photobiol. Sci.* 8:1032–1039.
- He, J.; Yang, X.; Men, B.; Wang, D. (2016); Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *J. Environ. Sci.* 39: 97–109.
- Herney-Ramirez, J.; Silva, A.M.T.; Vicente, M.A.; Costa, C.A.; Madeira, L.M. (2011). Degradation of Acid Orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: Kinetic study with the Fermi's equation. *Appl. Catal. B Environ.* 101: 197–205.
- Huang, K.Y.; Wang, C.T.; Chou, W.L.; Shu, C.M. (2013); Removal of polyvinyl alcohol using photoelectrochemical oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration. *Int. J. Photoenergy.* 2013:1-9.

- Ishibashi, K.I.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. (2000); Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochem. commun.* 2: 207–210.
- Jarrah, N. & Mu'azu, N.D. (2016); Simultaneous electro-oxidation of phenol, CN⁻, S₂⁻ and NH₄⁺ in synthetic wastewater using boron doped diamond anode. *J. Environ. Chem. Eng.* 4: 2656–2664.
- Louit, G.; Foley, S.; Cabillic, J.; Coffigny, H.; Taran, F.; Valleix, A.; Renault, J.P.; Pin, S. (2005); The reaction of coumarin with the OH radical revisited: Hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography. *Radiat. Phys. Chem.* 72:119–124.
- Luo, H.; Li, C.; Wu, C.; Zheng, W.; Dong, X. (2015); Electrochemical degradation of phenol by in situ electro-generated and electro-activated hydrogen peroxide using an improved gas diffusion cathode. *Electrochim. Acta* 186: 486–493.
- Luo, M.; Bowden, D.; Brimblecombe, P. (2009); Catalytic property of Fe-Al pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H₂O₂. *Appl. Catal. B Environ.* 85: 201–206.
- Magureanu, M.; Mandache, N.B.; Parvulescu, V.I. (2015); Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water Res.* 81: 124–136.
- Martínez-Huitle, C.A. & Brillas, E., (2009); Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B Environ.* 87:105–145.
- Mesquita, I.; Matos, L.C.; Duarte, F.; Maldonado-Hódar, F.J.; Mendes, A.; Madeira, L.M. (2012); Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 237–238: 30–37.
- Mousset, E.; Frunzo, L.; Esposito, G.; Hullebusch, E.D.; Oturan, N.; Oturan, M.A. (2016); A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study. *Appl. Catal. B Environ.* 180: 189–198.
- Pimentel, M.; Oturan, N.; Dezotti, M.; Oturan, M.A. (2008); Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Appl. Catal. B Environ.* 83: 140–149.
- Qiang, Z.M.; Chang, J.H.; Huang, C.P.; (2002); Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Res.* 36: 85–94.

- Rahim Pouran, S.; Abdul Raman, A.A.; Wan Daud, W.M.A. (2014); Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *J. Clean. Prod.* 64: 24–35.
- Ramos, B.; Carlos, A.; Teixeira, S.C.; (2009); Molecular-scale modeling of the degradation of phenol in advanced oxidation processes reaction media. *Computer Aided Chemical Engineering.* (27): 285–290.
- Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Ferro-García, M.Á.; Prados-Joya, G.; Ocampo-Pérez, R. (2013); Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93: 1268–1287.
- Shi, Z.L.; Liu, F.M.; Yao, S.H. (2011); Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide. *New Carbon Mater.* 26: 299–306.
- Song, Y.; Tian, J.; Gao, S.; Shao, P.; Qi, J.; Cui, F. (2017); Photodegradation of sulfonamides by g-C₃N₄ under visible light irradiation: Effectiveness, mechanism and pathways. *Appl. Catal. B Environ.* 210: 88–96.
- Soon, A.N. & Hameed, B.H. (2011); Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination* 269: 1–16.
- Yamaguchi, R.; Kurosu, S.; Suzuki, M.; (2018); Hydroxyl radical generation by zero-valent iron/Cu (ZVI/Cu) bimetallic catalyst in wastewater treatment: Heterogeneous Fenton/Fenton-like reactions by Fenton reagents formed in-situ under oxic conditions. *Chem. Eng. J.* 334: 1537–1549.
- Zeng, X. & Lemley, A.T. (2009); Fenton Degradation of 4,6-Dinitro- o -cresol with Fe²⁺ -Substituted Ion-Exchange Resin. *J. Agric. Food Chem.* 57: 3689–3694.

Capítulo 4.4

Tratamiento de cianuro libre mediante ozonación, coagulación y biodegradación

A.J. Alvillo-Rivera¹
S.E. Garrido-Hoyos^{1*}
G. Rosano-Ortega²
J.A. Ramírez-Cardoso²
K. I. Ortiz-Sayavedra²
A. Tejeda-Gil²
L.I. Carrillo-Flores²

¹Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Paseo Cuauhnáhuac 8532, Col. Progreso, C.P. 62574, Jiutepec, Morelos, México. Tel. 777-329-3600. E-mail: angjulieta1@hotmail.com, sgarrido@tlaloc.imta.mx

²Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla. 21 sur #1103 Barrio de Santiago, C.P. 72410 Puebla, Puebla, México. Tel. 222-229-9400. E-mail: genoveva.rosano@upaep.mx karlaitzel.ortiz@upaep.edu.mx; acela.tejeda@upaep.edu.mx, lauraisabel.carrillo@upaep.mx

Palabras clave: Cianuro, oxidación, biodegradación, remoción

Cianuro

El cianuro es un término que se designa a los grupos de sustancias químicas que contienen carbono, con estado de oxidación +2, y nitrógeno, con un estado de oxidación -3; sus moléculas se encuentran unidas por un triple enlace y su carga final es negativa (Logsdon y col., 2001; Dash y col., 2009; Kuyucak y Akcil, 2013). Existen principalmente dos tipos de cianuro, el libre y el acomplejado. El término cianuro libre es utilizado para referirse al ión cianuro (CN⁻) y para el cianuro de hidrógeno o ácido cianhídrico (HCN) (Tuya, 2014). En condiciones ácidas o con un pH < 8, casi todo el cianuro libre se encuentra presente como HCN, debido a que hay abundantes iones de hidrógeno presentes, los cuales pueden volatilizarse y dispersarse; mientras que, al contar con un pH > 10.5, hay pocos iones de hidrógeno presentes y casi todo el cianuro libre está presente como CN⁻ (Logsdon y col., 2001).

Complejos de cianuros

La clasificación de los compuestos de cianuro depende de la concentración del ion cianuro libre (Fernández-Pérez, 2007; Lottermoser, 2007), ya que pueden llegar a formarse cianuros débilmente acomplejados o cianuros fuertemente acomplejados (tabla 1). Los Complejos Disociables en Ácidos Débiles (DAD) o WAD (Weak Acid Dissociable, por sus siglas en inglés) pueden disociarse fácilmente y formar cianuro libre; mientras que los Complejos Disociables en Ácidos Fuertes (DAF) o SAD (Strong Acid Dissociable, por sus siglas en inglés) se degradan mucho más lentamente que los DAD. Sin embargo, la disociación de ambos complejos depende de la temperatura, el pH de la solución y la intensidad de la luz (Logsdon y col., 2001).

Tabla 1. Clasificación de compuestos de cianuro

Nombre común	Grupo de cianuro	Compuesto
DAD	1. Cianuro libre	CN ⁻ , HCN
	2. Cianuros simples 3. Fácilmente solubles 4. Sales neutras insolubles	NaCN, KCN, Ca(CN) ₂ , Hg(CN) ₂ , Zn(CN) ₂ , Cd(CN) ₂ , Cu(CN), Ni(CN) ₂ , Ag(CN)
	5. Cianuros complejos débiles	Zn(CN) ₄ ²⁻ , Cd(CN) ₃ ⁻ , Cd(CN) ₄ ²⁻
DAF	6. Cianuros complejos moderadamente fuertes	Cu(CN) ₂ ⁻ , Cu(CN) ₃ ²⁻ , Cu(CN) ₄ ³⁻ , Ni(CN) ₄ ²⁻ , Ag(CN) ₂ ⁻
	7. Cianuros complejos fuertes	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Co(CN) ₆ ⁴⁻ , Au(CN) ₂ ⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻
	8. Tiocianato	SCN ⁻
	9. Cianato	CNO ⁻

Fuente: Fernández-Pérez (2007)

Presencia del cianuro en la naturaleza

Los compuestos de cianuro (HCN , NaCN , KCN , $\text{ZN}(\text{CN})_2$) están distribuidos naturalmente sobre la superficie terrestre en pequeñas concentraciones, ya sea en plantas (algas, hongos), alimentos (haba: 1,000-3,000; yuca: 46-1,040; cerezas silvestres: 1,400-3,700; sorgo: 2,500; almendra: 280-2,500; bambú: máx. 8,000; judías: 2,100 o sal de mesa: 20 mg kg^{-1}) (Kuyucak y Akcil, 2013, Logsdon y col., 2001), microorganismos (bacterias fotosintéticas) y animales (ciempiés, escarabajos, mariposas) (Dash y col., 2009; Kuyucak y Akcil, 2013).

Usos industriales del cianuro

Las mayores cantidades de cianuro proceden de actividades antropogénicas (minería, acabados de metales, plantas de coque, pinturas, refinación de petróleo, fabricación de explosivos y automóviles, industrias manufactureras, químicas, pesticidas, sintéticas, entre otras) (Dash y col., 2008). Adicionalmente, los humanos se encuentran expuestos a ciertos niveles de cianuro por el humo del tabaco (0.5 mg/cigarro), escapes de automóviles (7-9 mg Km^{-1}), pesticidas, plaguicidas, fertilizantes, uso de cosméticos (lápiz para ojos o lipstick) y algunas drogas farmacéuticas para el tratamiento de cáncer y presión arterial alta (Kuyucak y Akcil, 2013).

La producción de cianuro de las industrias mencionadas anteriormente, se estima en más de 14 millones kg año^{-1} (Dash y col., 2008;), de lo cual un 90% procede de actividades mineras, siendo ésta la que mayores residuos de cianuro genera, causando problemas ambientales y siendo el enfoque de la presente investigación (Akcil, 2003; Kuyucak y Akcil, 2013). El cianuro es utilizado durante el proceso de extracción de oro y plata de los minerales, debido a su capacidad para disolverlos ya que éstos no pueden ser extraídos por procesos físicos como lo son la trituración y la separación por gravedad, este proceso es llamado hidrometalurgia (Logsdon y col., 2001; Abdoul-Raimi y col., 2013).

Casos de estudio/desastres

Los desastres dentro de la industria minera pueden ser ocasionados debido a las condiciones atmosféricas propias del lugar en el que se encuentran ubicadas (huracanes), por la falta o incorrecto estudio del impacto ambiental, por el fallo de las estructuras de almacenamiento de residuos (falla en la presa de jales y fugas diversas), la no aplicación de las mejores técnicas disponibles en las explotaciones mineras, errores en el diseño de las instalaciones, el no uso de las medidas de

protección adecuadas en función de los riesgos existentes, la mala operación y/o mantenimiento (Rodríguez y col., 2009).

A continuación, se mencionan algunos desastres mineros. En Grouse Greek, Estados Unidos (1999), más de 40 millones de litros de solución cianurada fueron vertidos en el arroyo Little y en Omai, Guyana (1995), más de 3.200 millones de litros de aguas residuales cianuradas fueron vertidas al río de Guyana (Mckinley, 2015); en Northparkes, Australia (1995) murieron 2,700 aves debido a los vertidos cianurados, en Mount Polley, Canadá (2014), se derramaron millones de litros de agua y relaves tóxicos a los lagos cercanos y en Veladero, Argentina (2016) se derramó más de un millón de litros de cianuro al río Las Taguas (Informe Anual de Corpwatch, 2007). Algunos de los desastres mineros ocurridos en México son: 1) Buena Vista del Cobre, Cananea (2014) en donde se derramaron 40,000 m³ de CuSO₄ mezclados con H₂SO₄ y altas concentraciones de metales pesados al arroyo Tinajas de Cananea, 2) Magistral, Durango (2014), en que se derramaron 2,000 m³ de agua cianurada al arroyo La Cruz y Penmont y 3) Mina Molimentales del Noroeste, Santa Ana, Sonora (2015), en donde se desbordaron 84,000 L de solución cianurada sobre el patio de lixiviación al interior de la minera (Anónimo, 2018).

Riesgos del cianuro

El cianuro no es acumulativo, por lo cual, no causa enfermedades crónicas, además al no contar con bioensayos o estudios epidemiológicos se considera “no clasificable como carcinógeno humano” (Ramírez, 2010). Sin embargo, actualmente existe un riesgo a la salud humana, mamíferos, reptiles, anfibios, aves, peces y otros integrantes de la vida acuática por la exposición a éste (Logsdon y col., 2001). El cianuro entra en el cuerpo mediante diversas vías (inhalación, ingestión o absorción) y se caracteriza por ser un inhibidor enzimático no específico, ya que puede inhibir las enzimas anhidrasa carbónica, citocromooxidasa, entre otras (Ramírez, 2010).

La exposición a este contaminante puede provocar que el cianuro forme complejos con el hierro en la sangre, con lo cual la síntesis de ATP en las mitocondrias es inhibida y trae como consecuencia hipoxia en los tejidos al inhibir la transferencia de oxígeno a las células (Kuyucak y Akcil, 2013; Dwivedi y col., 2016).

Existen numerosos estudios sobre los efectos no carcinogénicos de la exposición a cianuros (toxicidad sobre el sistema reproductor y el desarrollo fetal, sobre órganos blancos primarios y órganos blancos secundarios). En la tabla 2 se mencionan algunos de los estudios que se han realizado para conocer las dosis letales medias de diversos compuestos de cianuro en distintas especies.

Tabla 2. Dosis letal media (DL50) de cianuro

Compuesto	Dosis	Tiempo de exposición (min)
CNK o NaCN	200 mg kg ⁻¹	Sin información
HCN	50-200 mg kg ⁻¹	
HCN	110-135 mg L ⁻¹	60
	546 mg L ⁻¹	10
	50-200 mg kg ⁻¹	-
	100-300 mg L ⁻¹	60
	2,000 mg L ⁻¹	1
HCN	100 mg kg ⁻¹	-

Fuente: Ramírez (2010); Logsdon y col. (2001); NJHealth (2017); Kuyucak y Akcil (2013)

Normatividad del cianuro

La normatividad del cianuro es distinta de acuerdo con el país y con el tipo de descarga o uso que se le desee brindar al agua. En la tabla 3, se mencionan los Límites Máximos Permisibles (LMP) establecidos en países de América Latina, como México (Normas Oficiales Mexicanas, NOM), Chile, Colombia, Canadá y Estados Unidos, y en Europa.

Tabla 3. Normatividad a nivel mundial de cianuro

País	Norma	LMP (mg L-1)
<i>Agua potable</i>		
México	NOM-127-SSA1-1994 (DOF, 1994)	0.07 ⁽¹⁾
Chile	NCh409/1.Of84 (INN, 1984)	0.05 ⁽¹⁾
Colombia	Decreto Número 475 de 1998 (Ministerio de Salud, 1998)	0.1 ⁽²⁾ 0.05 ⁽¹⁾
Canadá	Ministry of Environment Ontario (2013)	0.2 ⁽²⁾
Estados Unidos	Agencia de Protección Ambiental (EPA)	0.2 ⁽¹⁾
	Organización Mundial de la Salud (OMS)	0.07 ⁽²⁾
<i>Agua de riego</i>		
México	NOM-001-SEMARNAT-1996 (DOF, 1996)	3 ⁽²⁾
Chile	NCh1333.Of87 (INN, 1987)	0.2 ⁽²⁾
<i>Protección a la vida acuática</i>		
Estados Unidos	Agencia de Protección Ambiental (EPA)	0.05 ⁽¹⁾
México	NOM-001-SEMARNAT-1996 (DOF, 1996)	2 ⁽²⁾
<i>Residuos Peligrosos*, descargas§ y seguridad ocupacional[¶]</i>		
México*	NOM-052-SEMARNAT-2005 (DOF, 2005)	250 mg HCN/kg residuo (pH ácido)
Perú [§]	Decreto Supremo No. 010-2010-MINAM (DOEP, 2010)	1 ⁽³⁾
Unión Europea [§]	UE 2006/21/CE (DOUE, 2006)	10 ⁽⁴⁾
Estados Unidos [¶]	ACGIH y NIOSH (NJHealth, 2017)	4.7 ⁽⁵⁾
	OSHA (NJHealth, 2017)	10 ⁽⁵⁾

1-cianuro libre; 2-cianuro total; 3-Efluentes mineros, 4-Cianuros débilmente acomplejados, 5-HCN
Fuente: Elaboración propia

Tratamientos para el cianuro

Existen diversas tecnologías de tratamiento entre las que se encuentran la degradación natural en lagunas, la recirculación, los procesos de oxidación química y los procesos biológicos (Fernández-Pérez, 2007). Los procesos químicos principalmente utilizados son la cloración alcalina, la oxidación con H_2O_2 , el proceso INCO (SO_2 /aire), la radiación ultravioleta, el ozono, entre otros (Kuyucak y Akcil, 2013). Sin embargo, su selección y correspondiente aplicación depende de las características del agua a tratar [complejos formados (débiles, fuertes o estado libre) y concentración de cianuro] así como de los recursos disponibles y los tipos de postratamientos que se requiere.

Degradación natural y recirculación

Es llamada degradación natural al mecanismo de volatilización con posteriores transformaciones atmosféricas a sustancias químicas menos tóxicas. Para este tipo de degradación se requiere grandes superficies en las cuales los complejos débiles de cianuro puedan descomponerse e incorporarse a la atmósfera (Cornejo, 2016 y Logsdon y col., 2001). Los porcentajes de degradación varían según las formas y concentraciones del cianuro, la temperatura, el pH, la exposición a la luz, entre otros (Tuya, 2014). La recuperación y reciclado de cianuro, tiene como objetivo reducir las concentraciones de cianuro en las aguas residuales y con esto disminuir el costo de su tratamiento, así como también la disminución del costo del cianuro como materia prima (Logsdon y col., 2001).

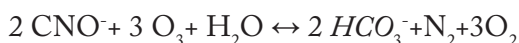
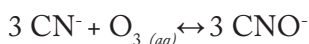
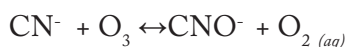
Oxidación química

Los procesos de oxidación química, también llamados, procesos de oxidación avanzada (PAO), más conocidos para el tratamiento de cianuro incluyen los procesos con SO_2 /aire, UV- H_2O_2 , O_3 y H_2O_2 (Fernández-Pérez, 2007). Estos procesos incluyen técnicas que se basan en la generación de radicales hidroxilos, los cuales son considerados oxidantes fuertes (Hanela y col., 2015). Los PAO se basan en procesos físico químicos capaces de producir cambios en la estructura de los contaminantes y se clasifican en procesos no fotoquímicos y fotoquímicos, dependiendo el uso de radiación como complemento o no. Los potenciales de oxidación (V) de distintas especies a 25° C son flúor, 3.03; hidroxilo, 2.80; oxígeno atómico, 2.42; ozono, 2.07; peróxido de hidrógeno, 1.78; radical perhidroxilo, 1.07; permanganato, 1.68; dióxido de cloro, 1.57; ácido hipocloroso, 1.49; cloro, 1.36; bromo, 1.09 y yodo, 0.54.

Ozono

El O_3 es uno de los agentes oxidantes más fuertes por su potencial redox de 1.24 V en soluciones alcalinas (Cui y col., 2014) y puede ser generado por aire seco o por oxígeno. Son capaces de oxidar todos los compuestos de cianuro, incluidos los más estables de Fe. La química de la ozonización es compleja y se caracteriza por dos mecanismos: reacción directa, con ozono molecular disuelto y reacción indirecta, con especies radicales formadas cuando el ozono se descompone en el agua en condiciones alcalinas. La combinación de estos dos mecanismos en la remoción de las sustancias, depende de la naturaleza del agua, del pH del medio y de la dosis aplicada de ozono (Beltrán y col., 1997 y Beltrán y col., 1999). La ozonización de compuestos disueltos en agua se considera como un proceso de oxidación avanzada cuando el radical hidroxilo es el agente oxidante, esto es cuando el medio presenta condiciones alcalinas (Alvares y col., 2001).

El ozono se produce a partir de oxígeno atmosférico por medio de energía eléctrica. Una mezcla de ozono y oxígeno (3% en volumen) es capaz de provocar fuertes condiciones oxidantes cuando es inyectado en forma de burbujas en una solución acuosa (Mathieu, 1977; Young y Jordan, 1995). Se producen dos reacciones, la primera de ellas es llamada “ozonación simple” y en ésta se libera oxígeno molecular que puede continuar el proceso de oxidación del cianuro. Mientras que la segunda, es llamada “ozonación catalítica”. Una vez el cianuro ha sido oxidado, el cianato es oxidado lentamente por el ozono aún disponible.



Antes de que tenga lugar la oxidación, es necesaria la transferencia del O_3 gaseoso a la solución. Debido a que en la salida de los generadores normalmente se dispone como máximo de un 7%, es conveniente optimizar la masa de transferencia de O_3 a la solución para mejorar la cinética del proceso. Al utilizar el peróxido de hidrógeno como oxidante, se convierte al cianuro libre y a los complejos débiles de cianuro en amonio y carbonato, los cianuros de hierro no logran ser oxidados, pero precipitan como sólidos insolubles y estables. En este caso no es posible aplicarse el tratamiento a los lodos debido a que los requerimientos de peróxido de hidrógeno cuando hay sólidos presentes son irregulares (Logsdon y col., 2001).

Precipitación (coagulación-floculación)

El proceso de coagulación-floculación desestabiliza los coloides del agua, al neutralizar las cargas eléctricas de la superficie de éstos, permitiendo así que las partículas coloidales se aglomeren formando flóculos y estos a su vez sean capaces de sedimentar (García-Mendoza, 2017); generalmente se usan sales de Al o Fe como coagulantes (Letterman, 2002), mientras que la precipitación de cianuros estables es llevada a cabo mediante la adición de complejos de hierro, como el cloruro férrico (FeCl_3) (Ramírez-Cardoso, 2015 y Zhe-Hao y col., 2013), lo cual además de precipitar cianuros ayuda a controlar otros metales que puedan estar presentes (Logsdon y col., 2001). Al trabajar con cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), la coagulación ocurre de tres maneras distintas dependiendo el pH al que se trabaje, de acuerdo con Di (1993) con un pH de 6-9 unidades ocurre un mecanismo de barrido, a un pH de 4.5-6 el mecanismo de coagulación es por adsorción y neutralización de carga, mientras que valores inferiores a las 4.5 unidades ocurre la re-estabilización.

Los principales factores que influyen en el proceso de coagulación son el pH, turbiedad, potencial Z, sales disueltas, temperatura, tipo y dosificación del coagulante utilizado, condiciones de mezcla, sistemas de aplicación de coagulantes, tipos de mezcla y color (Andía-Cárdenas, 2000). A su vez, es conveniente el tratar los lodos generados y reducirlos (eliminando el agua contenida) evaluando si son sólidos, semi-sólidos o líquidos (Crisanto-Perrazo, 2012) y disminuyendo la resistencia específica a la filtración (compresibilidad) (Barraqué, 1979), lo cual se lleva a cabo mediante la dosificación correcta de los químicos y encontrando las condiciones óptimas de espesamiento, acondicionamiento y deshidratación (García-Mendoza, 2017), adicionalmente es primordial evaluar las macropropiedades (tasas de sedimentación, resistencia específica a la filtración y concentración de sólidos en la torta) y las micropropiedades (distribución de tamaño de partícula y densidad) de los lodos (Cornwell y col., 1987).

Tratamiento de lodos producidos de la coagulación-floculación

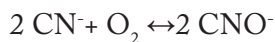
El espesamiento, es un proceso donde el lodo se sedimenta para producir un material más concentrado y una fracción líquida relativamente libre de partículas, existen dos tipo de espesamiento, el primero de ellos es por gravedad, el cual se basa en la separación de estados sólido-líquidos, y el segundo por flotación, el cual consiste en el arrastre hacia la superficie de las partículas sólidas a través de pequeñas burbujas de aire con diámetros entre 50 y 100 μm (Fernández-Acuña, 2015); en el acondicionamiento de lodos se utilizan químicos como lo son inorgánicos (Sulfato de aluminio ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3$), cloruro férrico (FeCl_3), cal), polímeros

(polielectrolitos: aniónico, catiónico y no iónico) o ambos, para obtener valores del 20-30% de lodos en la torta, y se basa en la modificación de sus características mediante su adición (Hendricks, 2006); y la deshidratación tiene como objetivo el incrementar de un 30-35% de lodos en la torta, mediante métodos naturales o mecánicos (filtración, como lo son filtros prensa, banda y al vacío, y centrifugación, mediante la tecnología básquet o solid bowl) (Syed, 2000).

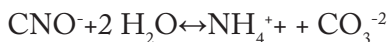
Biodegradación

De acuerdo con Abdoul-Raimi y col. (2013), Akcil (2003) y Akcil y col. (2003), la degradación biológica del cianuro se realiza en dos pasos, el primero de ellos es la oxidación del cianuro a amoníaco, carbonatos y sulfatos, mientras que en el segundo paso el amoníaco es convertido a nitrato y nitrito. Las vías involucradas en la biodegradación microbiana del cianuro incluyen reacciones de hidrólisis, oxidación, reducción, sustitución y transferencia correspondiente a genes codificantes para varias enzimas; su degradación se lleva a cabo en las bacterias por las enzimas cianuro-oxigenasas, cianuro-dihidratas y nitrogenasas, mientras que, en los hongos, la enzima involucrada en la degradación del cianuro es la cianuro-hidratasa (Cornejo, 2016). Las condiciones aerobias son más favorables para la degradación del cianuro que las condiciones anaerobias, sin embargo, si las concentraciones son muy elevadas, los organismos anaerobios pueden ser más eficientes que los aerobios. En este caso, los microorganismos utilizan el oxígeno para transformar el cianuro en nitratos, bicarbonatos y sulfatos, este proceso microbiano es capaz de oxidar los complejos de cianuro metálicos, los iones metálicos de los complejos débiles y los subproductos intermedios de la oxidación de cianuro (Logsdon y col., 2001). De acuerdo con Akcil (2003) existen diversos mecanismos de degradación biológica del cianuro, estos incluyen discos biológicos rotativos, lechos empacados, filtros biológicos, reactores discontinuos de secuenciación, lagunas facultativas y sistemas de lodos activados.

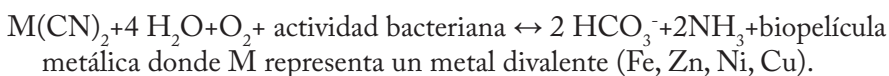
El fundamento de la técnica es la consecución de una elevada relación de conversión metabólica de cianuro a cianato (bio-oxidación) mediante la actividad bacteriana, teniendo en cuenta que, tanto el carbono como el nitrógeno son nutrientes:



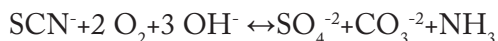
El cianato producido es entonces hidrolizado para producir ión amonio e ión carbonato:



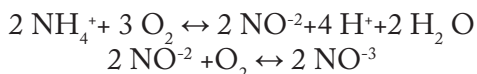
La mayoría de los cianuros metálicos son también eficazmente oxidados, y los metales adsorbidos, ingeridos y/o precipitados por la acción de las bacterias, mediante el siguiente proceso:



El régimen de degradación de los complejos de cianuro metálicos decrece en el siguiente orden (Marsden y House, 1993): Zn > Ni > Cu > Fe, aunque incluso los ferricianuros más estables llegan a ser degradados por esta vía. A su vez, el tio-cianato que pueda haber en la solución también se oxidará de forma instantánea según la siguiente expresión:



Posteriormente se genera ion nitrito e ion nitrato, lo cual se denomina “nitrificación”, y se logra mediante la actividad de ciertas bacterias aerobias. Las reacciones más relevantes de la descomposición son:



Estudios realizados por los autores

Ramírez-Cardoso (2015), llevó a cabo el tratamiento de cianuro mediante dos procesos acoplados de ozonación-coagulación y de coagulación-ozonación. Para la parte de ozonación el experimento consistió en un generador de O_3 conectado en paralelo a dos frascos lavadores de gases de 0.5 L. Para evitar la volatilización del O_3 , los frascos lavadores de gases se acoplaron a un catalizador granular (CARULITE 200) para destruir el O_3 residual. Para la determinación de la concentración de ozono en la fase líquida (residual), se utilizó el método colorimétrico de índigo.

El pH fue ajustado a 10.5 ± 2 unidades, utilizando una solución de NaOH (1N) para evitar con ello la formación de HCN (Cui et al., 2014). Se realizaron pruebas con distintas concentraciones de NaCN (200 y 800 mg L^{-1}) y dosis de

ozono (3.9 y 5.3 g O₃ h⁻¹, lo que equivale a un flujo de oxígeno de 1 y 2 L min⁻¹ respectivamente). Los tiempos de inyección fueron 5, 10 y 20 min al trabajar con una concentración de 200 mg L⁻¹ de cianuro y de 20, 55 y 75 min con una concentración de 800 mg L⁻¹.

También se estudió el efecto del FeCl₃ al 2.5% en la remoción de cianuro mediante la coagulación-floculación-sedimentación. Para ello, llevó a cabo pruebas de jarras de 2 L de capacidad, manejando dosis de 5, 25, 40, 50 y 70 mg L⁻¹. La coagulación se realizó a una velocidad de 300 rpm durante 10 segundos. Consecutivamente, se realizaron pruebas para determinar la dosis óptima de floculante (POLIFLOCK al 0.1%), siendo éstas de 1, 2 y 3 mg L⁻¹ (utilizando 50 mg L⁻¹ de FeCl₃ al 2.5% como coagulante). La floculación se realizó a una velocidad de agitación de 80, 60, 40 y 20 rpm durante 5 minutos cada una y la etapa de sedimentación por 20 minutos.

Para las pruebas de ozonación, aplicando una dosis de ozono de 5.3 g h⁻¹ al utilizar concentraciones iniciales de 200 mg L⁻¹ de cianuro se lograron remociones de cianuro del 99.9% durante 20 min, mientras que al utilizar 800 mg L⁻¹ como concentración inicial de cianuro, la remoción fue de 98.6% después de 75 min.

Las pruebas de coagulación-floculación-sedimentación presentaron disminución en el pH, en la conductividad, en los SDT, SS y turbiedad. La mayor remoción (91%) de cianuro se obtuvo al trabajar con 50 mg FeCl₃ L⁻¹. Mientras que, al adicionar 1 mg L⁻¹ de floculante (dosis óptima) se obtuvieron remociones del 93% de cianuro.

Al acoplar el proceso de ozonación (5.3 g O₃ h⁻¹ por 20 min) y coagulación-floculación-sedimentación (2.5 mg FeCl₃ L⁻¹) la remoción fue del 99.6%. Mientras que al invertir el tratamiento (coagulación-floculación-sedimentación: 50 mg FeCl₃ L⁻¹ y ozonación: 5.3 g O₃ h⁻¹ durante 5 min) la remoción de cianuro fue de 99.3%. Las ventajas del primer tratamiento es la formación de una menor cantidad de SS y la transformación de cianuro a compuestos menos tóxicos (NH₃, HCO₃⁻, NO₃⁻ y CO₃²⁻), sin embargo, la coagulación reduce los SST con lo cual se disminuye la dosis de ozono requerida en el segundo tratamiento y permite la formación de compuestos de cianuro estables (ferricianuros y ferrocianuros). Otro factor primordial a tomar en cuenta es el costo operativo del sistema, para el primer tratamiento (ozonación-coagulación-floculación-sedimentación) este es de 2.00 USD m⁻³, mientras que para el segundo (coagulación-floculación-sedimentación-ozonación) es de 5.22 USD m⁻³.

El análisis semicuantitativo realizado del precipitado mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB), mostró que los elementos presentes y su correspondiente composición en % peso es de sodio, 14.82; magnesio, 2.18; silicio, 2.25;

calcio, 16.68; hierro, 3.08; cobre, 3.68, potasio, 1.03 y carbono, oxígeno, azufre y cloro con un 56.29.

Carrillo-Flores (2018) también estudió el acoplamiento de la ozonación y la coagulación. En la etapa de ozonación se evaluaron tres concentraciones de cianuro (200, 400 y 600 mg L⁻¹) con un flujo de aire de 2 L min⁻¹ (5.3 g O₃ h⁻¹), dos tiempos de contacto (5 y 5.5 min) y un pretratamiento (sedimentación). Se analizó la turbiedad, SS, sólidos totales (ST), sólidos sedimentables (SSed), pH, CE, color, potencial Z, ORP, OD, Fe, materia orgánica (mediante correlación con ácidos húmicos). Mientras que para la coagulación se utilizó el FeCl₃ como coagulante y el SUPERFLOC C-496 como floculante. Se trabajó a un pH de 12 unidades, la mezcla rápida fue durante 10 segundos a 300 rpm, la mezcla lenta con un gradiente de velocidad de 80, 60, 40 y 20 rpm durante 5 min cada etapa y 20 min de sedimentación. Se utilizó un diseño central compuesto 2² + 2 puntos centrales + puntos estrella, donde los factores y niveles fueron [CN⁻] (mg L⁻¹): 13.84 y 98.3 y [FeCl₃] (mg L⁻¹): 100 y 250.

Los resultados de la ozonación mostraron que la concentración de cianuro disminuye al aumentar el tiempo de contacto con ozono (al trabajar con 400 mg L⁻¹: 5 min, 7.1 mg L⁻¹; 5.5 min, 40.23 mg L⁻¹; y 5.5 con previa sedimentación, 5.54 mg L⁻¹), además el hecho de aplicar una sedimentación previa al tratamiento, contribuye a disminuir la dosis de ozono aplicada, puesto que parte del cianuro presente se precipita. La coagulación-floculación-sedimentación fue aplicada como un tratamiento secundario y los resultados mostraron que la concentración de cianuro inicial tiene un efecto estadísticamente significativo, mientras que el del FeCl₃, eligiéndose 16.36 mg CN⁻ L⁻¹ y 200 mg FeCl₃ L⁻¹ como los valores óptimos, logrando remociones de cianuro del 98%.

Para la biodegradación de cianuro Ortiz-Sayavedra y Tejeda-Gil (2018), realizaron en primera instancia una serie de pruebas a un pH controlado de 9 unidades, una temperatura de 25-30 °C y una velocidad de agitación orbital de 200 rpm, variando la concentración de cianuro (10 y 20 mg L⁻¹). Los resultados mostraron que al trabajar con ambas concentraciones de cianuro el OD se mantuvo por encima de los 2.5 mg L⁻¹, lo que propició un ambiente aerobio. El monitoreo de la densidad óptica (540 nm) mostró un aumento en la cantidad de la biomasa en ambos reactores, para la concentración de 10 mg L⁻¹ de cianuro la máxima absorbancia (0.521) se reportó una vez transcurridas 144 horas, mientras que al trabajar con 20 mg CN⁻ L⁻¹, ésta fue de 0.481 ABS después de 96 horas. Lográndose remociones máximas del 88% al trabajar con ambas concentraciones. Después del día 600 se pudo observar una correlación inversamente proporcional entre el cianuro y el amoníaco. Es decir, mientras menor fue la concentración de cianuro, mayor fue la generación de amoníaco. Adicionalmente, se realizó un análisis mo-

lecular de las muestras obtenidas, para la identificación de las clases de bacterias presentes durante la experimentación, esto mediante un PCR del gen 16S, entre las que se encontraron *Gammaproteobacteria*, *Alfaproteobacteria*, *Actinobacteria* y *Bacilli*.

Conclusiones

Debido a la problemática que representa el uso de cianuro para la extracción de metales preciosos y a la cada vez más estricta normatividad, se continúa trabajando en la propuesta de tratamientos de oxidación avanzada, físico-químicos y biológicos como lo realizado por Ramírez-Cardoso (2015), quien logró la remoción de 99.6% ($[CN^-]_{\text{inicial}}=200 \text{ mg L}^{-1}$), a un costo de 2.00 USD m^{-3} mediante la ozonación-coagulación-floculación-sedimentación. Por otra parte, Carrillo-Flores (2018), al aplicar la etapa de sedimentación previamente a la de ozonación-coagulación-floculación, logró remociones de cianuro del 98.6% ($[CN^-]_{\text{inicial}}=400 \text{ mg L}^{-1}$). Mientras que Ortiz-Sayavedra y Tejeda-Gil (2018), demostraron la capacidad de tolerancia de las bacterias a este tipo de contaminante, debido a la biodegradación del 88% de cianuro ($[CN^-]_{\text{inicial}}=20 \text{ mg L}^{-1}$).

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al M. Iván Emmanuel Villegas Mendoza por su valiosa colaboración en la revisión del presente trabajo.

Referencias

- Abdoul-Raimi, B.; Shamim, A.; Ynoussa, M.; Nosa, O. (2013); *Biodegradation of Cyanide Complex Compounds in Aqueous Media by Pseudomonas resinovorans*. Environmental Engineering Science. 30 (12): 757-764. DOI: 10.1089/ees.2013.0254.
- Akcil, A. (2003); *Destruction of cyanide in gold mill effluents: Biological versus chemical treatments*. Biotechnology Adv. 21, 501.
- Akcil, A.; Karahan, H.; Ciftci, H.; Sagdic, O. (2003); *Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (Pseudomonas sp.)*. Minerals Engineering. 16: 643-649.
- Andía-Cárdenas, Y. 2000; Tratamiento de aguas Coagulación y floculación. Evaluación de Plantas y Desarrollo Tecnológico. SEDAPAL. Lima, Perú.
- Anónimo (2018). Accidentes y afectaciones ambientales minas. Dirección electrónica: <http://defiendelasierra.org/accidentes-mineros/>

- Alvares, A.; Parsons, S.; Diaper, C. (2001); *Partial oxidation by ozone to remove recalcitrant from wastewaters*. Environmental Technology. 22: 409-427.
- Barraqué, C. 1979. *Manual técnico de agua*. Degremont SA. Cuarta Edición. P. 1216. Francia.
- Beltrán, J. F.; González, M.; Álvarez, P. (1997); Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada. Revista de Ingeniería Química. 161-164
- Beltrán, F.J.; García-Araya, J.F.; Frades, J.; A' Álvarez, P.; Gimeno, O. (1999); *Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters*. Water Research. 3: 723-732
- Carillo-Flores, L. I. 2018. Estudio del efecto de ozonación y coagulación-floculación en la estabilización del cianuro presente en relaves de la industria minera de Au y Ag. Tesis maestría. Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla. Puebla. México.
- Cornejo, M. 2016. Bioremediación de relaves mineros con un consorcio microbio-nativo caracterizado molecularmente y productor de enzimas degradadoras de cianuro y derivados. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Tumbes. Tumbes, Perú.
- Cornwell, D. A.; Bishop, M. M.; Gould, R. G. 1987; *Water Treatment Plant Waste Management. Handbook of Practice*. American Water Works Association Research Foundation. P. 431.
- Crisanto-Perrazo, T. 2012. Caracterización de los residuos generados en el tratamiento de aguas arsenicales por el método de coagulación-adsorción. Tesis de maestría. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires. Buenos Aires, Argentina.
- Cui, J.; Wang, X.; Yuan, Y.; Guo, X.; Gu, X.; Jian, L. (2014); *Combined ozone oxidation and biological aerated filter processes for treatment of cyanide containing electroplating wastewater*. Chemical Engineering Journal. 241: 184-189.
- Dash, R.; Balomajumder, C.; Kumar A. (2008); *Treatment of metal cyanide bearing wastewater by simultaneous adsorption and biodegradation (SAB)*. Journal of Hazardous Materials. 152: 387-396.
- Dash, R.; Gaur A.; Balomajumder, C. (2009); *Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment*. Journal of Hazardous Materials. 163: 1-11.
- Di, B. L. (1993); *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Associação*. Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, Brasil. 1: 1020.
- DOEP. 2010. Decreto Supremo No. 010-2010-MINAM. Límites máximos permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades minero-metalúrgicas. Diario Oficial El Peruano. Lima, Perú.

- DOF. 1994. Norma Oficial Mexicana. NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación. D.F., México.
- DOF. 1996. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en agua y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación. D.F., México.
- DOF. 2005. Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Diario Oficial de la Federación. D.F., México.
- DOUE. 2006. Directiva 2006/21/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de marzo de 2006 sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas. Diario Oficial de la Unión Europea.
- Dwivedi, N.; Balomajumder, C.; Mondal, P. (2016). *Comparative evaluation of cyanide removal by adsorption, biodegradation, and simultaneous adsorption and biodegradation (SAB) process using Bacillus cereus and almond Shell*. Journal of Environmental Biology. 37: 551-556.
- Fernández-Acuña, S. I. 2015. Tratamiento y disposición de aguas residuales de plantas de tratamiento de agua potable en Chile. Tesis licenciatura. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas departamento de Ingeniería Civil. Santiago de Chile, Chile.
- Fernández-Pérez, B. 2007. Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. Asturias, España.
- García-Mendoza, K. 2017 Optimización de los procesos de acondicionamiento y deshidratación de los residuos generados en la coagulación-floculación de agua que contiene arsénico. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.
- Hanela, S.; Durán, J.; Jacabo, S. (2015); *Removal of iron-cyanide complexes from wastewaters by combined UV-ozone and modified zeolite treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering. 3: 1794-1801.
- Hendricks, D. W. 2006; *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*. CRC press. Taylor y Francis. P. 1266. New York, USA.
- Informe Anual de Corpwatch (2007). Los secretos sucios de Barrick, comunidades responden a los impactos de las minas en todo el mundo. Corpwatch. Disponible en: www.corpwatch.org
- INN. 1984. Norma Chilena Oficial. Agua Potable. NCh409/1.Of84. Instituto Nacional de Normalización. Chile.

- INN. 1987. Norma Chilena Oficial. Requisitos de calidad del agua para diferentes usos. NCh1333.Of87. Instituto Nacional de Normalización. Chile.
- Kuyucak, N.; Akcil, A. (2013); *Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes*. Minerals Engineering. 50-51:13-29.
- Letterman, R. 2002; *American Water Works Association. Water quality and treatment*. McGraw Hill. Madrid, España.
- Logsdon, M.; Hagelstein, K.; Mudder, T. 2001; *El manejo del cianuro en la extracción de oro*. Primera impresión. ICME. Pp. 1-40. Ontario, Canadá.
- Lottermoser, B. 2007; *Mine Wastes: Characterization, Treatment, Environmental Impacts*. Springer. Second Edition. Pp.1-29, 153-159. ISBN-10: 3-540-4869-1.
- Mathieu, G. 1977; *Ozonation for destruction of cyanide in Canadian gold mill effluents- a preliminary evaluation*. CANMET Energy, Mines and Resources Canada. Pp. 10-42. Ottawa, Canada.
- Marsden, J., House, I. 1993. *The chemistry of gold extraction*. Ed. Ellis Horwood. Pp. 19-30. Colorado, EUA.
- Mckinley, A. 2015. *La amenaza de la minería metálica en un mundo con sed*. UCA, Editores. Pp. 27-40. San Salvador, El Salvador.
- Ministerio de Salud. 1998. Decreto Número 475 de 1998. Normas técnicas de calidad del agua potable. Diario Oficial No. 43.259. República de Colombia.
- Ministry of Environment Ontario. 2013. Safe Drinking Water Act, 2002 and Amendment in 2006. Government of Ontario. Ontario, Canadá.
- NJHealth (2017). *Hoja Informativa sobre sustancias peligrosas*. New Jersey Department of Health. Consultado en Octubre de 2017. Disponible en: <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1013sp.pdf>
- Ortiz-Sayavedra, K. y Tejeda-Gil, A. 2018. Pruebas de biodegradabilidad de relaves mineros producto de la cianuración en la extracción de Au y Ag. Tesis licenciatura. Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla. Puebla. México.
- Ramírez, A. (2010). *Toxicidad del cianuro. Investigación bibliográfica sobre los efectos en animales y en el hombre*. Anales de la Facultad de Medicina. 71 (1): 54-61.
- Ramírez-Cardoso, J. 2015. Estudio del efecto de ozonación en la estabilización del cianuro presente en relaves de la industria minera de Au y Ag. Tesis licenciatura. Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla. Puebla. México.
- Rodríguez, R.; Oldecop, L.; Linares, R.; Salvado, V. (2009); *Los grandes desastres medioambientales producidos por la actividad minero-metalúrgica a nivel mundial: causas y consecuencias ecológicas y sociales*. Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG. 12 (24): 7-25.
- Syed, R. Q. 2000; *Water Works Engineering, Planning, desing and operation*. Prentice Hall PTR Upper Saddle River. Dallas Texas, USA.

- Tuya, J. 2014. Evaluación de la capacidad degradativa de cianuro por bacterias alcalófilas aisladas de los relaves de la planta concentradora de metales mesapata cátaac-ancash. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. San Marcos. Perú.
- Young, C.A.; Jordan, T.S. (1995); *Cyanide remediation: current and past technologies*. In: *Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous. Water Research*. 104–129.
- Zhe-Hao, L., Chun-Ling, L., Xiang- Zheng, J., Qiang L. 2013. Deep treatment method for cyanide-containing waste water of tailings pond in gold industry. Patente número CN103253834A. China.

Capítulo 4.5

Uso de bio-estructuras (cáscaras de cítricos) como estrategia en la síntesis de materiales para su uso en tecnologías de remediación de aguas residuales: Estado actual y desafíos

Luis A. Romero-Cano^{1,2}
Francisco Carrasco-Marín²
Linda V. González-Gutiérrez^{1*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C. (CIDETEQ).
Parque Tecnológico Sanfandila s/n, C.P. 76703, Pedro Escobedo, Querétaro. México.

*lgonzalez@cideteq.mx

² Grupo de Investigación en Materiales de carbón. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.
Av. Fuente Nueva s/n, C.P. 18071, Granada. España.

Introducción

Uno de los principales problemas ambientales en la actualidad es la contaminación de cuerpos de agua por la presencia de metales pesados, debido a sus efectos tóxicos sobre el medio ambiente y su acumulación en toda la cadena alimenticia. Las principales fuentes de contaminación por metales pesados son las industrias de la minería y el acabado de superficies, las cuales descargan una gran variedad de metales tóxicos en el medio ambiente (Lu y col., 2009). Un ejemplo de este problema ambiental es el peor desastre natural provocado por la industria minera en la historia moderna de México. De acuerdo con la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPa), en agosto de 2012, una de las principales industrias mineras del país, derramó 40 millones de metros cúbicos de sulfato de cobre en los ríos Sonora y Bacanuchi, afectando el suministro de agua de 24,000 personas en siete comunidades aledañas a los ríos (PROFEPa, 2014; Esteves, 2014). En este sentido, se han estudiado diferentes tecnologías de tratamiento para eliminar el ion cobre de las aguas residuales, tales como precipitación química, intercambio iónico, filtración por membrana, flotación, tratamientos electroquímicos, coagu-

lación/floculación y adsorción. De todas las alternativas propuestas, la adsorción es la opción más atractiva debido a su disponibilidad, además de que se considera un tratamiento sostenible y respetuoso con el medio ambiente (Bilal y col., 2013).

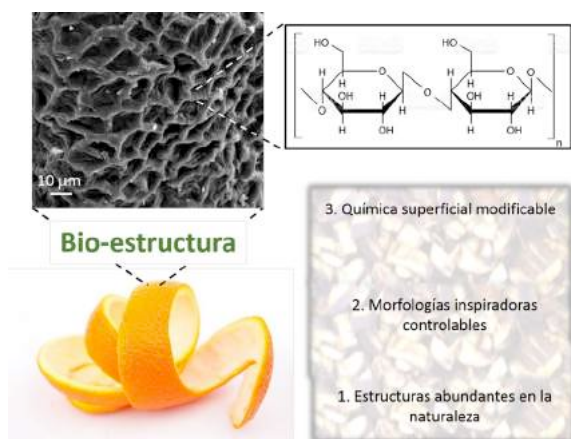
En este sentido, para considerar un adsorbente como buena alternativa para la remover contaminantes presentes en solución acuosa, estos deberán tener: (a) Una elevada capacidad de adsorción, es decir, que sea capaz de retener la mayor masa del contaminante por unidad de masa del adsorbente utilizado; (b) Poseer una cinética de adsorción rápida del contaminante y (c) Que la regeneración del adsorbente, una vez saturado, sea fácil para que pueda brindar repetidos ciclos de adsorción – desorción del contaminante de interés. Una estrategia innovadora para obtener este tipo de materiales es el uso de bioestructuras como lo son las cáscaras de cítricos, para preparar estos materiales adsorbentes.

Uso de bioestructuras en la preparación de materiales adsorbentes: Estado actual

Estudios recientes muestran excelentes capacidades de adsorción de metales pesados para materiales adsorbentes preparados empleando como precursores distintos tipos de biomásas, las cuales han sido definidas como “*bio-plantillas*” (*bio-templates en inglés*), o “*bio-superficies*” o “*bio-estructuras*” (Zhou y col., 2011). Estas bioestructuras (llamándole así tomando en cuenta la superficie y estructura en 3 dimensiones) se encuentran en la naturaleza y presentan estructuras inspiradoras que otorgan funciones asombrosas, que son claves en la síntesis de nuevos materiales; mediante estas, es posible obtener materiales con morfología controlada, especificidad estructural y química superficial única, de tal forma que todos estos factores crean una sinergia para obtener altos rendimientos de eliminación de contaminantes presentes en el agua (fig. 1). De entre los materiales utilizados como bio-estructuras, destacan residuos agro-industriales tales como las cáscaras de frutas, debido a que corresponden a un sub-producto agrícola catalogado como residuo que presenta problemas para su disposición. De entre estos residuos, han resultado de interés las cáscaras de cítricos debido a que suponen un problema para la industria alimentaria, ya que son desechos que ocupan un gran volumen y no tienen grandes utilidades en la actualidad. Se calcula que en el mundo se producen alrededor de 38.2 millones de toneladas al año de estas cáscaras, procedentes de la industria alimentaria. Debido a la estacionalidad de la producción se tiene como consecuencia que los mercados del producto fresco están saturados y por tanto existe la necesidad de encontrar una manera de aplicar una tecnología para un aprovechamiento de las cáscaras del fruto, así como para elaborar productos diferenciados que permitan llegar a nichos de mercado específicos y alcanzar una mayor competitividad en esta actividad. En la actualidad a partir de las cáscaras de

cítricos se obtienen subproductos como aceites esenciales, carotenoides, aromas y otros derivados de aplicación en las industrias alimentarias, farmacéuticas y cosméticas. Sin embargo, una vez extraídos estos componentes, las cáscaras agotadas se vuelven en un producto de nulo valor en el mercado, destinando la mayoría del residuo como alimento para ganado. Sin embargo, existen algunos estudios que detallan la caracterización de estas cáscaras, en los que muestran la presencia de grupos funcionales de tipo amino, carboxílico, hidroxilo, fosfato y tiol. Así como un contenido elevado de carbono (45 – 55 %) (Pinzón-Bedoya y col., 2009).

Fig. 1. Representación de las características inspiradoras que presenta una cáscara de naranja para ser utilizada como bio-estructuras en la preparación de materiales adsorbentes.



Estas características lo hacen ser un material de interés para evaluar sus capacidades adsorptivas, de tal forma que estos residuos puedan valorizarse y mediante una serie de tratamientos sencillos se logren obtener adsorbentes alternativos de bajo costo para ser empleados en la remoción de metales pesados presentes en solución acuosa. Realizar la carbonización de estos materiales incrementaría sus propiedades texturales, tales como área superficial y distribución de poros; sin embargo, se sacrificaría los sitios activos que posee el material debido a la descomposición de la celulosa. Por lo que se requiere un tratamiento a baja temperatura que modifique las propiedades texturales conservando estos sitios de unión.

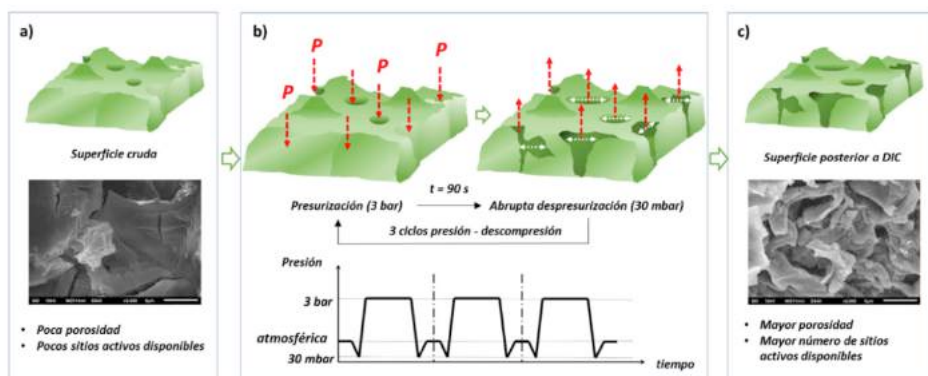
Los tratamientos realizados a estas bio-estructuras para incrementar su capacidad de adsorción se han dividido en tratamientos físicos y químicos (Feng y col., 2010; Izquierdo y col., 2013; Li y col., 2013; Liu y col., 2013). Los tratamientos físicos implican un dimensionamiento adecuado de los materiales mediante corte, trituración y/o molienda, tratamientos térmicos por microondas, irradiación ultra-sónica, liofilización, entre otras. Por otra parte, los tratamientos químicos

incluyen la modificación de los materiales con distintos tipos de agentes químicos, los cuales son empleados para incrementar los sitios activos del adsorbente y la eliminación de grupos inhibidores, así como aumentar la porosidad de los materiales e incrementar su área superficial, de tal forma que estas modificaciones otorgan nuevas propiedades a los materiales con las que se logran mejorar las capacidades de adsorción de un adsorbato específico (Patel, 2012). Entre ellos se encuentran el empleo de ácido nítrico, en el cual se realiza la protonación de la superficie, logrando eliminar el exceso de cationes como calcio y sodio presentes naturalmente en el material, los cuales interfieren en la adsorción de metales, además de que se logra un aumento en la cantidad de grupos funcionales hidroxilo y carboxilo (Lasheen y col., 2012). El uso de ácido sulfúrico para aumentar la aromaticidad, descomposición y agrietamiento de la estructura del material, así como introducir grupos $-\text{SO}_2$ en la superficie (Khaled y col., 2009). Tratamientos con anhídrido succínico y ácido tioglicólico (Hu y col., 2011) con los cuales se obtienen puntos de carga cero más negativos, lo que ayuda a mejorar la capacidad de adsorción de cationes en solución. El empleo de hidróxido de sodio (Feng y col., 2010), con el cual es posible desmetilar los grupos de ésteres metílicos logrando incrementar la cantidad de grupos carboxilo en la superficie. La combinación de tratamientos con hidróxido de sodio con ácido cítrico (Izquierdo y col., 2013; Li y col., 2007; Lu y col., 2009), ácido fosfórico (Li y col., 2008), ácido oxálico (Li y col., 2008) y ácido mercapto acético (Sha y col., 2009) logrando incrementar la introducción de grupos carboxilo posterior a la desmetilación de los grupos de ésteres metílicos. Así como el empleo de hidróxido de sodio en combinación con cloruro de calcio (Feng & Guo, 2012), cloruro de magnesio y potasio (Liang y col., 2010), para promover la adsorción de cationes metálicos por medio de un intercambio iónico. Se ha puesto en evidencia que es posible modificar la química superficial de cáscaras de cítricos empleando distintos agentes químicos, utilizando como sitios de anclaje los grupos funcionales que poseen las cáscaras debido a su naturaleza celulósica. Sin embargo, aún se encuentra en estudio alternativas que permitan modificar su textura porosa y así obtener el efecto sinérgico de estas dos propiedades, para que los materiales sean utilizados como adsorbentes alternativos con altas capacidades de adsorción de iones metálicos.

Recientemente en nuestro grupo de trabajo hemos logrado desarrollar una metodología que puede ser utilizada para este fin, empleando como bio-estructura cáscaras de naranja (*orange peels*, muestra **OP**), piña (*pineapple peels*, muestra **PP**) y toronja (*grapefruit peels*, muestra **GP**) (Romero-Cano y col., 2016; Romero-Cano y col., 2016a; Romero-Cano y col., 2016b; Romero-Cano y col., 2017). El proceso propuesto consiste en un pre-tratamiento empleando **Descompresión Instantánea Controlada** (fig. 2 a) (conocida como DIC por las siglas de su nombre en

francés, “*Détente Instantanée Contrôlée*”) y una posterior funcionalización del material para agregar sitios activos selectivos al contaminante de interés a remover. La tecnología DIC es un proceso termo mecánico del tipo HTST (*High Temperature and Short Time*) combinado con una descompresión instantánea al vacío (200 mbar). El tratamiento se realiza en una cámara (reactor DIC) mediante la inyección de vapor. La muestra a tratar es depositada en el reactor y en cuestión de segundos se alcanza la temperatura ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la presión programadas, las cuales se mantienen durante un corto espacio de tiempo, normalmente inferior a un minuto. Tras ese periodo de tiempo, y de manera casi instantánea, se induce una pérdida de presión mediante la conexión del reactor a un depósito de vacío (fig. 2b). De este modo, se provoca la pérdida de agua por evaporación y de sustancias volátiles, así como el enfriamiento del producto. Mediante el control de cada una de las etapas, el producto se puede someter a diferentes tratamientos tomando como variables del proceso la presión dentro del reactor, la presión de vacío, el tiempo del proceso, la velocidad de despresurización del reactor y el número de ciclos de presión – descompresión (Rezzoug y col., 2008). Como consecuencia de la abrupta caída de presión, se produce la evaporación súbita de agua en el interior del producto tratado, teniendo como consecuencia que el material se expanda y rompa sus paredes celulares dando lugar a modificaciones de su micro-macro estructura y además induce la descontaminación microbiológica del material (fig. 2c) (Louka y col., 2004; Louka & Allaf, 2004; Setyoprato y col., 2009).

Fig. 2. Efecto del tratamiento de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) en la bio-estructura de cáscara de naranja, utilizada durante la preparación de materiales adsorbentes. (Romero-Cano y col., 2016a).



A partir de estudios preliminares, se optó por elegir como parámetros de operación de la tecnología DIC una presión de 3 bar, 3 ciclos de 90 segundos, para la preparación de los adsorbentes empleando como bio-estructuras cáscaras de naranja (*OP-DIC*), piña (*PP-DIC*) y toronja (*GP-DIC*). Posteriormente, con el objetivo de aumentar la capacidad de adsorción de Cu(II), hemos evaluado distintas modificaciones químicas. Hemos estudiado un lavado con alcohol etílico absoluto anhidro al 20 % v/v para lograr la decoloración de las bio-estructuras, así como la extracción de la mayor cantidad de compuestos volátiles y algunas otras moléculas orgánicas pequeñas con la finalidad de incrementar la cantidad de sitios activos en los materiales. Para este lavado, se pesaron 20 g de cada una de las muestras, se depositaron en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se le adicionaron 75 mL de la solución de etanol. La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa durante 24 horas a temperatura ambiente. Terminado esto, se filtró y separó el material el cual se enjuagó con 60 mL de la solución de etanol. Dicho enjuague consistió en colocar el material filtrado en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se le adicionó la solución de etanol y la mezcla se mantuvo en agitación vigorosa durante 30 min. Al finalizar el enjuague se filtró y separó el material. Se repitió la metodología durante tres veces más hasta que el filtrado se observó incoloro. A continuación, el material se secó en un horno convencional a 105 °C durante 24 horas (Romero-Cano y col., 2017).

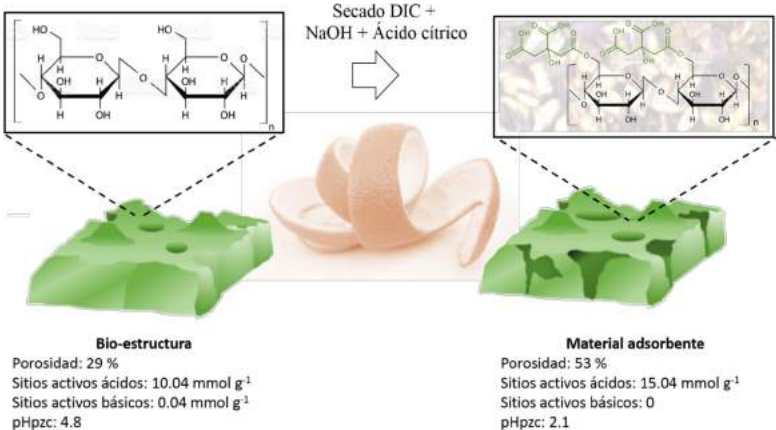
La siguiente etapa de la preparación consistió en un tratamiento con NaOH 0.1 M, debido a que el tratamiento alcalino puede causar la remoción de pigmentos y la degradación de compuestos celulares, tales como la pared celular, proteínas y componentes orgánicos complejos de las bio-estructuras, promoviendo la reacción de des-metilación del grupo $-\text{COOCH}_3$ presentes en la pectina y lignina de las cáscaras aumentando así la cantidad de grupos $-\text{COOH}$ que pueden ser utilizados como sitios de anclaje para los grupos carboxilos (fig. 3). Para realizar esta modificación química, 10 g del material seco se depositó en un matraz Erlenmeyer y se puso en contacto con 200 mL de la solución de NaOH. Esta mezcla se mantuvo en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente, se filtró y se separó el material para ser enjuagado con agua destilada hasta obtener un pH del agua de lavado constante. La preparación concluyó secando el producto a 105°C durante 12 horas (Romero-Cano y col., 2017).

Finalmente, estudiamos la modificación con ácido cítrico en la cual se utilizó calor para formar como producto de la condensación, anhídrido de ácido cítrico que se combina con los grupos hidroxilo del material para formar un enlace éster y cubrir la superficie del material con grupos carboxilo (fig. 3). La metodología consistió en tomar 5 g de la muestra anterior y colocarla en contacto con 100 mL de una solución de ácido cítrico 0.6 M. La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa durante 2 horas a una temperatura de 80 °C. Posteriormente, la mezcla

se filtró y se separó el material. Este se enjuagó con agua destilada hasta que el agua de lavado tuvo un pH constante. Los materiales se secaron a 105 °C durante 12 horas y se etiquetaron como *OP-AC*, *OP-DIC-AC*, *PP-AC*, *PP-DIC-AC*, *GP-AC*, *GP-DIC-AC*, según fuera el caso.

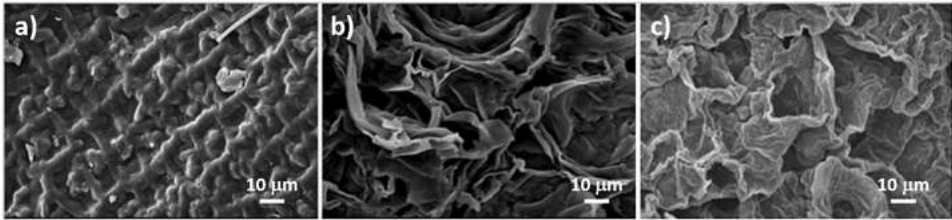
Mediante este tratamiento fue posible incrementar los grupos carboxilo en la superficie y mejorar la capacidad de adsorción. Esta mejoría se ha explicado es debida a la interacción entre los grupos oxigenados presentes en la superficie del adsorbente y el catión metálico en solución logrando obtener capacidades de adsorción de Cu(II) 10 veces mayores a las alcanzadas por carbones activados comerciales.

Fig. 3. Preparación de materiales adsorbentes funcionalizados empleando como bio-estructura cáscaras de cítricos.



Las micrografías de los adsorbentes obtenidos a partir de bio-estructuras de naranja y piña se muestran en la figura 4. En ellas se observa, que los adsorbentes preparados empleando como bio-estructura cáscaras de naranja presentan como característica principal capas de laminares bien estructuradas sin una dirección definida. Sin embargo, para los adsorbentes preparados empleando como bio-estructura cáscaras de piña, se observaron dos caras bien definidas: el exocarpio (cara externa del fruto) y el mesocarpio (cara interna del fruto). Las imágenes mostraron que el exocarpio es una estructura irregular y cerrada, ya que no tiene poros en su superficie; esto fue común para todos los adsorbentes sin importar el tipo de preparación. Lo contrario ocurrió en la cara del mesocarpio, en la cual se observó como un área macroporosa.

Fig. 4. Micrografías SEM de los adsorbentes preparados empleando como bio-estructuras cáscaras de: a) piña (exocarpio), b) piña (mesocarpio) y c) naranja. (Romero-Cano y col., 2017).



Comparando las capacidades de adsorción obtenidas contra estudios previamente reportados, se pone de manifiesto que estos nuevos adsorbentes pueden considerarse prometedores para ser utilizados en procesos de tratamiento de aguas. Existen pocos reportes sobre el uso de adsorbentes preparados empleando como bio-estructuras cáscaras de piña para la eliminación de Cu(II). Hu y col., (2011) estudiaron la modificación de estas cáscaras utilizando anhídrido succínico para mejorar su capacidad de adsorción siendo de 29.15 mg g^{-1} ; se obtuvo un resultado similar en el presente trabajo empleando el adsorbente *PP-DIC* (32.99 mg g^{-1}), logrando incrementar hasta 48.02 mg g^{-1} para el adsorbente *PP-DIC-AC*. Acerca de las cáscaras de naranja, la tabla 1 muestra una compilación de los resultados reportados en la literatura para la adsorción de Cu(II) usando diferentes tipos de preparaciones. Se observa que la modificación mediante DIC y el tratamiento químico con hidróxido de sodio y ácido cítrico, alcanzaron mayores capacidades de adsorción.

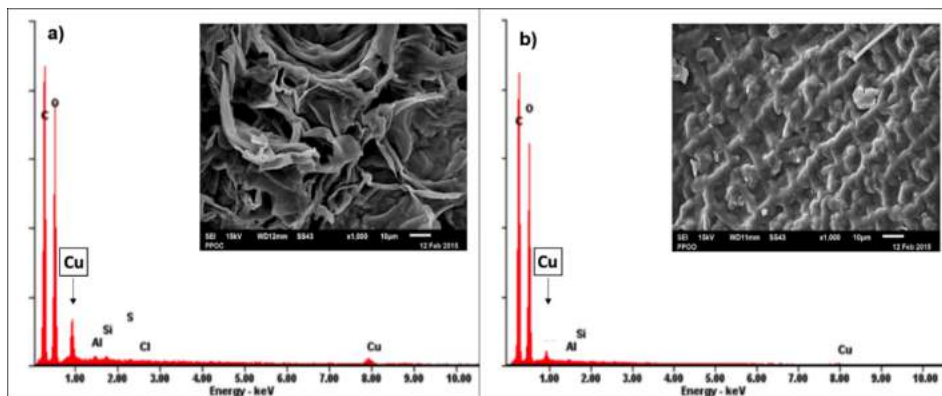
En general, los adsorbentes preparados empleando como bio-estructura cáscaras de naranja tienen una capacidad de adsorción superior a la de las cáscaras de piña. Este efecto se debe a las características superficiales y a la morfología de las cáscaras. Se realizaron estudios de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) de los adsorbentes previo y posterior a los estudios de adsorción. Para los adsorbentes preparados empleando como bio-estructura cáscaras de naranja se observaron señales intensas correspondientes a carbono, oxígeno, calcio, aluminio y magnesio debidas a la naturaleza orgánica de las cáscaras. Posterior a los estudios de adsorción de Cu(II) se observó la señal intensa correspondiente al metal adsorbido al material.

Tabla 1. Comparación de las capacidades de adsorción de Cu(II) sobre adsorbentes preparados empleando cáscaras de toronja como bio-estructura. (Romero-Cano y col., 2017)

Método de funcionalización	Máxima capacidad de adsorción, mg g ⁻¹	Referencias
Ácido nítrico	15.27	Lasheen y col., 2012
Anhídrido succínico	27.68	Hu y col., 2011
Cloruro de magnesio	40.37	Liang y col., 2010
Ácido cítrico	47.05	Izquierdo y col., 2013
Hidróxido de sodio	50.25	Feng y col., 2010
Cloruro de potasio	59.77	Liang y col., 2010
Hidróxido de sodio en combinación con ácido mercapto acético	70.67	Sha y col., 2009
Cloruro de calcio	70.73	Feng & Guo 2012
Hidróxido de sodio y ácido cítrico	86.73	Izquierdo y col., 2013
Pre-tratamiento DIC y modificación con hidróxido de sodio y ácido cítrico	163.01	Romero-Cano y col., 2017

En general, los adsorbentes preparados empleando como bio-estructura cáscaras de naranja tienen una capacidad de adsorción superior a la de las cáscaras de piña. Este efecto se debe a las características superficiales y a la morfología de las cáscaras. Se realizaron estudios de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) de los adsorbentes previo y posterior a los estudios de adsorción. Para los adsorbentes preparados empleando como bio-estructura cáscaras de naranja se observaron señales intensas correspondientes a carbón, oxígeno, calcio, aluminio y magnesio debidas a la naturaleza orgánica de las cáscaras. Posterior a los estudios de adsorción de Cu(II) se observó la señal intensa correspondiente al metal adsorbido al material.

Fig. 5. Espectro EDX: a) PP-DIC-AC + Cu(II) mesocarpio, b) PP-DIC-AC + Cu(II) exocarpio. (Romero-Cano y col., 2017).



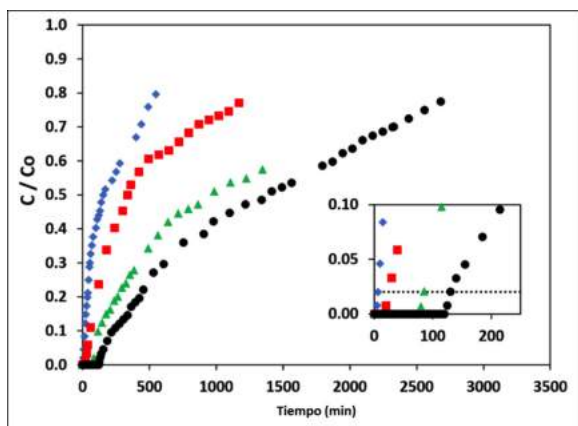
Para las muestras preparadas empleando como bio-estructura cáscaras de piña se obtuvieron espectros EDX para cada una de las caras del adsorbente (mesocarpio y exocarpio). Previo a los estudios de adsorción se observan señales correspondientes a carbón, oxígeno, sodio, magnesio, aluminio, silicio, azufre, fósforo y calcio, debido a la naturaleza de las cáscaras de frutas. Estas señales son las mismas para ambas caras del adsorbente. Para los adsorbentes preparados con el tratamiento DIC y posterior modificación química las señales predominantes son debidas a carbono y oxígeno. Posterior a los estudios de adsorción se observa la señal correspondiente al metal adsorbido. Cuando se comparan los espectros EDX de ambas caras del adsorbente posterior a los estudios de adsorción de cobre (fig. 5), se observa que la detección del metal es mayor en la cara interna del fruto, mesocarpio (fig. 5a) en comparación con la cara externa, exocarpio (fig. 5b). Este efecto puede ser debido a la morfología del adsorbente, ya que como se observa en las micrografías SEM, el área macroporosa del material se encuentra en la cara interna del adsorbente, mesocarpio, la cual es favorable para que se lleve a cabo la adsorción. Este efecto se observó para todos los adsorbentes independientemente del tipo de preparación.

La capacidad de adsorción de Cu(II) por esta nueva metodología de preparación de materiales adsorbentes, aumentó en el orden de 4.19 veces la capacidad de adsorción en comparación con las cáscaras de naranja sin modificación. Los estudios de adsorción de Cu(II) se definieron como un fenómeno de fisisorción, en el que el metal se adhiere a la superficie del adsorbente por fuerzas de atracción electrostática con energías de unión en promedio $-13.78 \pm 2.10 \text{ kJ mol}^{-1}$; además, el Cu(II) se enlaza predominantemente sobre los grupos carboxílicos sobre la superficie del adsorbente.

Con el objetivo de evaluar estos adsorbentes en un proceso de adsorción en modo continuo, empleando una columna de lecho fijo, se diseñó un sistema experimental a escala laboratorio que consistió en un recipiente de 20 L de capacidad el cual contenía la solución de Cu(II) a tratar. Mediante una bomba peristáltica se introdujo la solución a una columna de lecho fijo empacada con el material adsorbente y a la salida de la columna se colocó un auto muestreador para estudiar la remoción del metal en condiciones de flujo continuo.

Se evaluaron distintas alturas del lecho y se obtuvieron las curvas de ruptura que representan la cinética de adsorción del proceso (fig. 6), a partir de los datos experimentales se obtuvo un modelo matemático que predice el tiempo de ruptura de la columna empleando la concentración inicial del adsorbato y la altura del lecho. Con estos parámetros fue posible proyectar el uso de esta tecnología a mayor escala. Así también, se determinó la máxima capacidad de adsorción en flujo continuo del lecho empacado ($q_{m\acute{a}x} = 52.48 \text{ mg g}^{-1}$), así como la cantidad mínima de adsorbente requerida para tratar un litro de agua (24 g). A partir de los resultados obtenidos se muestra que es factible el empleo de esta tecnología para ser aplicada como filtros para la remoción de compuestos tóxicos presentes en el agua empleando un material adsorbente eficiente, de fácil preparación y amigable con el ambiente (Romero-Cano y col., 2016b).

Fig. 6. Curvas de ruptura para la adsorción de Cu(II) sobre GP-DIC-AC (adsorbente preparados empleando cáscaras de toronja como bio-estructura) en flujo continuo a distintas alturas de lecho: ◆ 4 cm, ■ 6 cm, ▲ 12 cm, ● 16 cm. (Romero-Cano y col., 2016b)



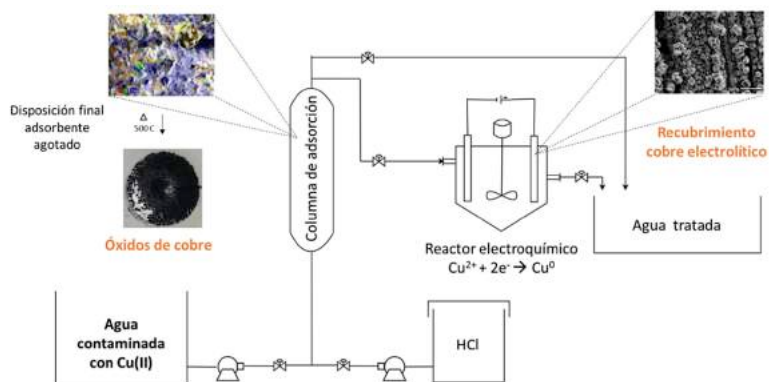
Analizando los resultados experimentales para una concentración inicial de 100 mg L^{-1} de Cu(II) puede apreciarse que el adsorbente preparado empleando como bio-estructura cáscaras de toronja, presenta un tiempo de ruptura de 145 min y

una capacidad de adsorción en el equilibrio de 41.49 mg g^{-1} de tal forma que se pone de manifiesto la utilidad del adsorbente para su posible uso para tratamiento de aguas residuales.

Una vez demostrado que es posible emplear cáscaras de frutas como bio-estructura para la preparación de materiales adsorbentes con altas capacidades de adsorción en procesos de tratamiento de aguas residuales en flujo continuo, se evaluó el uso sostenible de estos materiales en procesos de adsorción de iones metálicos, para lo cual se estudió la recuperación del metal adsorbido como un recubrimiento de cobre electrolizado de alta pureza, así como la disposición final del adsorbente empleando un proceso de degradación térmica. A partir de los resultados obtenidos se ha propuesto el siguiente proceso para recuperación de cobre en solución (fig. 7). Como primera etapa se propone el empleo de una columna de adsorción empacada con adsorbentes preparados a partir de residuos agroindustriales, cáscaras de toronja modificadas. Posterior a la saturación del adsorbente, es posible realizar una desorción química del metal haciendo pasar a través de la columna una solución de HCl 0.1 M, la solución enriquecida con cobre se recolecta en una tina de recuperación. Mediante esta práctica es posible reducir el volumen de agua con presencia de cobre hasta en un 90%; así mismo, el adsorbente ha sido regenerado y es posible su uso en repetidos ciclos de adsorción – desorción. Una vez saturado el adsorbente es necesario realizar la disposición final del material, la cuál se propone realizar antes de su último ciclo de reuso, mediante un proceso de degradación térmica a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ de tal forma que el cobre adsorbido al material funcione como catalizador para llevar a cabo la incineración del material a una temperatura más baja, y el gasto energético utilizado sea menor. Mediante esta práctica es posible realizar la disposición final del material y obtener como subproductos óxidos con una pureza de 54% de cobre que pudieran tener un valor comercial.

Como segunda etapa se propone emplear el agua enriquecida con cobre, proveniente del proceso de desorción, para recuperar el metal como un recubrimiento de cobre electrolítico sobre placas de cobre de baja pureza. Mediante esta práctica es posible recuperar hasta un 65% del metal como un recubrimiento de cobre electrolítico con una pureza superior al 96%, con alto valor comercial.

Fig. 7. Proceso de recuperación de cobre y disposición final de adsorbentes saturados empleados en la remoción de Cu(II) en solución acuosa. (Romero-Cano, 2018).



Uso de bio-estructuras en la preparación de materiales adsorbentes: Desafíos

Con el conocimiento fundamental adquirido ahora se deben realizar más esfuerzos para aplicar estos materiales en cuerpos de agua y efluentes reales. Para lograr esto es necesario una comprensión completa sobre el comportamiento de estos nuevos materiales en la matriz de agua real, además, los costos de proceso involucrados también deben ser estudiados.

La eficiencia en la remoción del contaminante está fuertemente ligada a varios parámetros, no solamente a las características del material adsorbente. Teniendo en cuenta el gran volumen y la complejidad de las aguas residuales reales, será difícil controlar el proceso para adaptarse a materiales adsorbentes específicos. Por ejemplo, muchos adsorbentes requieren un pH óptimo para lograr su máxima capacidad de adsorción. En la realidad, considerando el gran volumen de aguas residuales involucradas, no es práctico alterar el pH de la solución. Otros factores importantes incluyen la complejidad de las soluciones acuosas. Los resultados obtenidos a escala laboratorio indican que estos materiales se pueden aplicar a mayor escala, sin embargo, aún es necesario realizar un análisis en profundidad pues en un efluente real existirá una competición de distintos iones por ser adsorbidos en el material. Por lo tanto, la adsorción empleando estos materiales puede ser adecuada cuando la eliminación de iones metálicos no deba ser específica.

Por otro lado, la capacidad del proceso de adsorción empleando estos nuevos materiales para mejorar la calidad del agua con respecto a la eliminación de metales tóxicos es de nuevo un concepto difícil que no ha sido suficientemente abordado por la comunidad científica. Aún es necesario un estudio integral dirigido a la mejora general de la calidad de los efluentes tratados en estos procesos de ad-

sorción. Es bien sabido que además de la eliminación del contaminante de interés, parámetros como el pH, la conductividad y el olor son importantes a la hora de evaluar la calidad general de las aguas. La adsorción empleando materiales preparados a partir de bio-estructuras puede causar desviaciones de estos parámetros de sus valores deseados. Por ejemplo, muchos adsorbentes realizan la eliminación del contaminante a través de un mecanismo de intercambio de iones, liberando iones de metales ligeros para la adsorción de iones de metales pesados. Esto generalmente conduce a cambios indeseables en el pH, así como en la mejora de la conductividad (Vijayaraghavan & Balasubramanian, 2015). Además, dado que la mayoría de las bio-estructuras estudiadas son desechos agro-industriales, es probable que los efluentes tratados finales tengan un mal olor. Por ejemplo, las soluciones tratadas empleando materiales preparados empleando algas marinas y cáscaras de cangrejo como bio-estructuras generalmente producen efluentes de olor a pescado. Por lo tanto, se requiere un paso de tratamiento adicional para neutralizar los efluentes producidos por los tratamientos. Además, es bien sabido que la mayoría de estos materiales tienen menos afinidad hacia aniones tales como nitrato y fosfato. Estos aniones son más comunes en los efluentes y, si no se eliminan, pueden provocar eutrofización y otros efectos indeseables en el medio ambiente (Vijayaraghavan & Balasubramanian, 2015).

Los procesos que emplean estos nuevos materiales adsorbentes tiene un gran potencial para competir con los tratamientos convencionales de tratamiento de aguas, ya los adsorbentes se preparan con materiales abundantes y de bajo o nulo costo, lo que disminuye el costo del proceso y hace que el proceso sea amigable con el ambiente. Sin embargo, la mayor parte del trabajo realizado hasta ahora se ha limitado a investigaciones a escala laboratorio desde el punto de vista de la investigación básica sin abordar a profundidad los principales desafíos involucrados en el tratamiento de aguas residuales. Es bien sabido que la comprensión fundamental de los conceptos clave que afectan el desempeño de la adsorción; incluidos los mecanismos de adsorción implicados con diferentes tipos de adsorbentes, la influencia relativa de diferentes parámetros experimentales, los modos de operación y otros fenómenos relacionados ya han sido establecidos. Con este conocimiento, se necesitan más avances para transformar esta técnica altamente efectiva en aplicaciones prácticas. En particular, está en el horizonte la ampliación de los procesos de adsorción a varios tipos de aguas residuales en una operación continua a gran escala.

Los procesos de adsorción que emplean este tipo de materiales preparados a partir de bio-estructuras pueden encontrar aplicaciones potenciales en áreas donde los metales pesados deben ser extraídos de soluciones relativamente concentradas como efluentes de laboratorio o efluentes de la minería. Por lo tanto,

más investigación debe enfocarse en la comercialización de estos adsorbentes en varios campos. Específicamente, los aportes interdisciplinarios de investigadores de adsorción, ingenieros profesionales de tratamiento de aguas residuales, ingenieros de materiales y comunidades industriales mejorarán el alcance de los esfuerzos de investigación en curso sobre estos procesos y conducirán al desarrollo de las tecnologías de tratamiento basadas en adsorbentes preparados a partir de bio-estructuras de próxima generación de una manera rentable mirando hacia su comercialización.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero recibido a través del proyecto No. 256943 del Fondo de Investigación Científica Básica Convocatoria 2015.

Referencias

- Bilal, M., Shah, J.A., Ashfaq, T., Gardazi, S.M.H., Tahir, A.A., Pervez, A., Haroon, H., Mahmood, Q., (2013). *Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—A review*. J. Hazard. Mater. (263): 322–333.
- Estevez, D., (2014). *No apology from mining tycoon German Larrea for worst ecological disaster in Mexico's history*. Forbes. URL: <http://www.forbes.com/site/s/doliaest>.
- Feng, N.C., Guo, X.Y., (2012). *Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel*. Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. 22): 1224–1231.
- Feng, N.C., Guo, X.Y., Liang, S., (2010). *Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide*. Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. 20): s146–s152.
- Hu, X., Zhao, M., Song, G., Huang, H., (2011). *Modification of pineapple peel fibre with succinic anhydride for Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ removal from aqueous solutions*. Environ. Technol. (32): 739–746.
- Izquierdo, M., Marzal, P., Lens, P.N.L., (2013). *Effect of Organic Ligands on Copper(II) Removal from Metal Plating Wastewater by Orange Peel-based Biosorbents*. Water, Air, Soil Pollut. (224): 1507–1522
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O., (2009). *Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon*. Desalination (238): 210–232.

- Lasheen, M.R., Ammar, N.S., Ibrahim, H.S., (2012). *Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies*. Solid State Sci. (14) 202–210.
- Li, X., Tang, Y., Cao, X., Lu, D., Luo, F., Shao, W., (2008). *Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel*. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. (317): 512–521.
- Li, X., Tang, Y., Xuan, Z., Liu, Y., Luo, F., (2007). *Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution*. Sep. Purif. Technol. (55) 69–75.
- Liang, S., Guo, X., Feng, N., Tian, Q., (2010). *Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents*. J. Hazard. Mater. (174) 756–762.
- Liu, M., Yuan, Q., Jia, H., Li, S., Wang, X., Wang, C., (2013). *Cysteine-modified orange peel for removal of Cu(II) from aqueous solutions*. Water Sci. Technol. (67): 2444
- Louka, N., Allaf, K., (2004). *Expansion ratio and color improvement of dried vegetables texturized by a new process “Controlled Sudden Decompression to the vacuum”:* Application to potatoes, carrots and onions. J. Food Eng. (65): 233–243.
- Louka, N., Juhel, F., Allaf, K., (2004). *Quality studies on various types of partially dried vegetables texturized by Controlled Sudden Decompression general patterns for the variation of the expansion ratio*. J. Food Eng. (65): 245–253.
- Lu, D., Cao, Q., Li, X., Cao, X., Luo, F., Shao, W., (2009). *Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents*. Hydrometallurgy (95): 145–152.
- Patel, S., (2012). *Potential of fruit and vegetable wastes as novel biosorbents: Summarizing the recent studies*. Rev. Environ. Sci. Biotechnol. (11): 365–380.
- Pinzón-bedoya, M.L., Estella, L.U.Z., Villamizar, V., (2009). *Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr(III) usando cáscaras de naranja*. Dyna (160): 95-106
- PROFEPA (2014). *Presenta PROFEPA denuncia penal contra responsables de derrame en río Bacanuchi*. Consultado: 14-07-2018. URL: http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/6230/1/mx.wap/presenta_profepa_denuncia_penal_contra_responsables_de_derrame_en_rio_bacanuchi.html
- Rezzoug, S.-A., Maache-Rezzoug, Z., Sannier, F., Allaf, K., (2008). *A Thermomechanical Preprocessing for Pectin Isolation from Orange Peel with Optimisation by Response Surface Methodology*. Int. J. Food Eng. (4): artículo 10, 1-23
- Romero-Cano, L.A., 2018. *Preparación y caracterización de materiales adsorbentes a partir de cáscaras de frutas para su uso en la remoción de metales y aplicación a procesos ambientales*. Tesis Doctoral CIDETEQ-UGR

- Romero-Cano, L.A., García-Rosero, H., Gonzalez-Gutierrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L.A., Carrasco-Marín, F., 2017. *Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution*. J. Clean. Prod. (162): 195–204.
- Romero-Cano, L.A., Gonzalez-Gutierrez, L.V., Baldenegro-Perez, L.A., Medina-Montes, M.I., (2016). *Preparation of orange peels by instant controlled pressure drop (DIC) and chemical modification for its use as biosorbent of organic pollutants*. Rev. Mex. Ing. Quim. (15): 481-491
- Romero-Cano, L.A., Gonzalez-Gutierrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L.A., (2016a). *Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu(II) and Phenol removal*. Ind. Crops Prod. (84): 344-349
- Romero-Cano, L.A., González-Gutiérrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L.A., Marín, F.C., (2016b). *Grapefruit peels as biosorbent: characterization and use in batch and fixed bed column for Cu(II) uptake from wastewater*. J. Chem. Technol. Biotechnol. (92): 1650-1658
- Ronda, A., Martín-Lara, M. A., Dionisio, E., Blázquez, G., Calero, M., (2013). *Effect of lead in biosorption of copper by almond shell*. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. (44) 466–473.
- Setyoprato, P., Fatmawati, A., Allaf, K., (2009). *Texturing by Instant Controlled Pressure Drop DIC in the Production of Cassava Flour : Impact on Dehydration Kinetics , Product Physical Properties and Microbial Decontamination*. Proc. World Congr. Eng. Comput. Sci. I.
- Sha, L., Xueyi, G., Ningchuan, F., Qinghua, T., (2009). *Adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel*. Colloids Surfaces B Biointerfaces (73) 10–14.
- Vijayaraghavan, K., Balasubramanian, R., (2015). *Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state of the art of biosorption processes and future directions*. J. Environ. Manage. (160): 283–96.
- Zhou, H., Fan, T., Zhang, D., (2011). *Biotemplated materials for sustainable energy and environment: Current status and challenges*. ChemSusChem 4, 1344–1387.

Capítulo 4.6

Tecnologías para la remoción de antibióticos presentes en agua residual

Ángeles Martínez Orgániz¹
*Giovanni Hernández-Flores²
Jeiry Toribio-Jiménez³
José Elías Becerril Bravo⁴
María Laura Sampedro Rosas¹
Juan Ernesto Mendoza-Ramos¹

¹ Unidad de Ciencias de Desarrollo Regional. Universidad Autónoma de Guerrero. Los Pinos s/n, Col. El Roble. CP. 39640, Acapulco, Gro.

² CONACYT-Escuela Superior de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Guerrero. Ex hacienda San Juan Bautista s/n, Taxco el Viejo, Guerrero, CP 40323, México. ghernandez@conacyt.mx

³ Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Guerrero. C.U. Col. Haciendita, CP. 39074 Chilpancingo, Gro.

⁴ Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México. CP 04510.

Introducción

El agua es un recurso natural esencial para toda forma de vida. La mayor cantidad del agua en el planeta no está disponible para uso humano. Se concentra en los océanos (*ca.* 97.2%) y secuestrada en capas de hielo y glaciares (*ca.* 2.15%) (Oki y Kanae, 2006). Mientras que <1% está accesible para la humanidad. Además, la calidad del agua disponible, proveniente de ríos, lagos y acuíferos, se ha visto afectada por la presencia de una gran diversidad de contaminantes que alteran sus propiedades fisicoquímicas y dificultan su tratamiento y reúso. Los contaminantes emergentes (*CE*) representan un tipo de contaminantes altamente riesgosos y no regulados que forman parte la contaminación que afecta el agua. El término “contaminantes emergentes” se refiere a compuestos de distinto origen y naturaleza química cuya presencia en el ambiente no es necesariamente nueva. Sin embargo, sus posibles consecuencias han pasado inadvertidas durante muchos años. Debido al riesgo que representa su presencia en el suelo o agua, podrían ser incluidos en futuras reglamentaciones para prevenir los efectos que pudieran generar a la

salud humana y al ecosistema (Albero y col., 2015; Subedi y col., 2015; Álvarez y col., 2017). Existe una amplia gama de *CE*, entre los que destacan: productos farmacéuticos (e.g. antibióticos, analgésicos, antiepilépticos, hormonas), productos de cuidado personal, plastificantes, retardantes de llama, plaguicidas, jabones y detergentes, surfactantes, antisépticos, aditivos para gasolina, entre otros (Sauvé y Desrosiers, 2014). Los productos farmacéuticos son los *CE* que causan mayor preocupación. Por su variedad (ca. 3,000 sustancias diferentes), alto consumo, grado de persistencia y por su transformación en moléculas más tóxicas, su presencia e incidencia en el ambiente acuático dificulta predecir sus efectos en la salud humana y en los organismos acuáticos (Petrović y col., 2003). Kümmerer (2010) menciona una clasificación sobre fármacos comúnmente empleados (tabla 1). Desafortunadamente, debido a diversos factores los fármacos llegan a los sistemas de alcantarillado para formar parte del agua residual (*AR*).

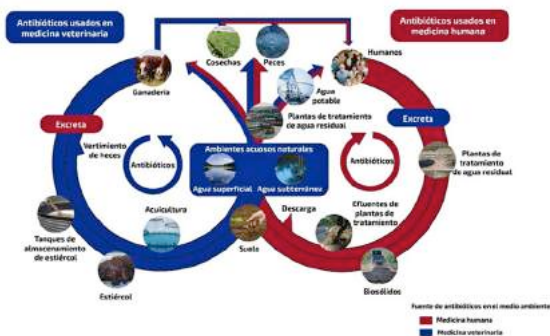
En México, se estima que un 43% del *AR* generada no recibe tratamiento alguno. El resto (57%) recibe un tratamiento por medio de plantas de tratamiento de agua residual (*PTAR*) (CONAGUA, 2016). Sin embargo, de acuerdo con Carvalho y Santos (2016) el tratamiento efectuado por las *PTAR* no garantiza la eliminación de fármacos debido a que los procesos no están diseñados para eliminar este tipo de contaminantes. Esto significa que los fármacos ingresan a la *PTAR* y son descargados como parte de los efluentes a los ecosistemas acuáticos sin recibir ningún tipo de tratamiento específico (figura 1).

Tabla 1. Clasificación de los productos farmacéuticos.

Fármacos	Ejemplos
Antiinflamatorios y analgésicos	Paracetamol, ibuprofeno, diclofenaco y ácido acetilsalicílico
Antidepresivos	Benzodiazepinas
Antiepilépticos	Carbamazepina
Antineoplásicos	Bisulfán
Antilipemiantes	Fibratos y estatinas
Betabloqueantes	Atenolol
Antiulcerosos y antihistamínicos	Ranitidina y famotidina-láctamicos, tetraciclinas, macrólidos, Sulfamidas, cloranfenicol y fluoroquinolonas
Antibióticos	

Una diversidad de productos farmacéuticos ha sido detectada en aguas superficiales y subterráneas empleadas como fuente de agua potable para la sociedad. La presencia de fármacos en el agua se asocia con una eliminación incompleta en las *PTAR* así como consecuencia del vertido directo de *AR* a cuerpos receptores (Watkinson y col., 2007; Kümmerer, 2009a). Los fármacos más estudiados por sus posibles efectos en los organismos acuáticos y su retorno a los sistemas de agua potable son los antibióticos (uso humanos y/o veterinario). Estos son incorporados al ambiente acuático a través de excretas debido a que no son completamente metabolizados dentro del organismo y por la eliminación de productos no utilizados o caducos (Kümmerer, 2009b).

Figura 1. Rutas principales de incorporación al ambiente acuático por antibióticos. Adaptada: Carvalho y Santos (2016).



Antibióticos en el medio acuático

Los antibióticos son fármacos que presentan dos mecanismos diferentes de acción contra los microorganismos: eliminan o inhiben la actividad de las bacterias, hongos y virus (Kümmerer, 2009b). Se pueden obtener de origen natural, por síntesis química o por la modificación de compuestos de origen natural. Son ampliamente utilizados para prevenir o tratar enfermedades infecciosas. Actualmente existen cerca de 250 productos químicos registrados como antibióticos (Kümmerer, 2009a). Se han agrupado de acuerdo con su mecanismo de acción o por su estructura (tabla 2).

Tabla 2. Clasificación de los antibióticos.

Clase	Grupo	Ejemplo
□-lactámicos	Penicilinas	Amoxicilina Cefuroxamina Meropenem
Quinolonas Macrólidos Tetraciclinas	Cefalosporinas	Ciprofloxacino Eritromicina Doxiciclina
Sulfamidas Glicopéptidos	Carbapenémicos	Sulfametoxazol Vancomicina

Plantas de tratamiento de agua residual (PTAR)

Las *PTAR* han ido progresando a lo largo del tiempo para solucionar los problemas que se generan a consecuencia de sus descargas. Las *PTAR* convencionales fueron diseñadas y desarrolladas para remover materia orgánica, nitrógeno, fósforo y microorganismos sin considerar otros compuestos presentes en el *AR* como los antibióticos. En general las *PTAR* constan de tres etapas de tratamiento: primario, secundario y terciario.

El tratamiento primario consiste en reducir el contenido de sólidos en el *AR* mediante procesos de filtración y sedimentación. Por otro lado, el tratamiento secundario consiste generalmente en un tratamiento biológico con el cual se remueven la materia orgánica y los nutrientes usando sistemas aerobios y anaerobios. El tratamiento biológico comúnmente usado es el método convencional de lodos activados. Las *PTAR* con sistema biológico por lodos activados usan oxígeno disuelto para promover el crecimiento de los microorganismos que se encargan de remover la materia orgánica y el nitrógeno. Finalmente, el tratamiento terciario consiste en un proceso de precipitación y filtrado para remover el fósforo y partículas restantes. El efluente de la *PTAR* puede ser desinfectado antes de su descarga mediante procesos de cloración o radiación ultravioleta. La figura 2 muestra un esquema de las etapas de una *PTAR* convencional.

Figura 2. Esquema de las etapas de una PTAR convencional (Noyola y col., 2013).



Diversos estudios han reportado contaminación por productos antibióticos en efluentes de las *PTAR* (Brown y col, 2006; Watkinson y col., 2007; Le-Minh y col., 2010; Michael y col., 2013). Uno de los primeros reportes lo realizaron Hignite y Azarnoff (1977) en Kansas City. Los resultados fueron ignorados durante la primera década de su publicación. Sin embargo, hoy en día se están desarrollando e incorporando nuevas tecnologías con la finalidad de conseguir la eliminación de antibióticos presentes en el *AR*.

Presencia de antibióticos en el medio acuático

A medida que creció el interés y preocupación por estudiar la calidad y conservación del agua, y como resultando de los avances científicos en los últimos años, se desarrollaron nuevas técnicas analíticas para la detección y cuantificación de antibióticos en matrices muy complejas, como el *AR* (Agüera y col., 2013). Los avances en la extracción en fase sólida (*SPE*) y la cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tandem (*LC-MS/MS*) han permitido la detección de antibióticos en matrices acuosas en concentraciones de hasta ng/L (Zrnčić y col., 2014; Homem y Santos, 2011). Actualmente, varios estudios han reportado la presencia de residuos de antibióticos en los todos los ecosistemas acuáticos: agua superficial, agua subterránea, agua marina, agua potable y efluentes de *PTAR* (Brown y col., 2006; Watkinson y col., 2007).

Degradación

Existen procesos naturales de degradación de los antibióticos en el agua, tanto bióticos como abióticos, que mitigan su posible impacto ambiental. La hidrólisis y la fotodegradación se consideran degradaciones abiótica y biótica más importantes, respectivamente, influyendo en el destino ambiental de los antibióticos. En estos procesos de degradación, los parámetros como la fuente de luz, el pH, la temperatura, el tiempo, el tipo de matriz y la cantidad de impurezas en la matriz

(sales, compuestos orgánicos, suelos, etc.) son importantes, lo que puede originar estabilidad y compuestos aún más tóxicos o viceversa que los originales (Kümmerer, 2009a). Debido a su estructura y diferentes propiedades físicas-químicas, no todos los antibióticos sufren degradación de manera natural (Manzetti y Ghisi, 2014).

Por lo otro lado, los antibióticos en los ecosistemas acuáticos pueden ser ingeridos por los organismos acuáticos, quienes lo pueden bioacumular y posteriormente biomagnificarse en la cadena trófica, causando toxicidad por la afectación que pueden sufrir las bacterias que tienen un rol en la vida de los organismos acuáticos. También se ha reportado que los antibióticos en el medio ambiente están contribuyendo en la modificación genética de los microorganismos originando resistencia bacteriana y que sin duda, causa efectos en la salud humana, (Thiele-Bruhn, 2003; Manzetti y Ghisi, 2014).

Resistencia bacteriana

La presencia de antibióticos en los ambientes acuáticos ha causado gran preocupación en las instituciones de salud pública. La exposición prolongada a concentraciones de antibióticos puede favorecer el desarrollo de bacterias resistentes (Gao y col., 2012; Bouki y col., 2013). Además, algunos antibióticos no son específicos para bacterias, es decir, su mecanismo de acción afecta a especies que no son el objetivo para lo que fueron diseñados (e.g. microalgas) ocasionando un desequilibrio en el ecosistema.

La resistencia bacteriana es considerada un problema de salud pública a nivel mundial, debido, a que la propagación de bacterias patógenas resistentes amenazan la salud de la población mundial, requiriendo el desarrollo de más antibióticos que posteriormente resultan ser ineficaces (Kim, 2007; Kümmerer, 2009b; Martínez, 2009). La presencia de antibióticos en el intestino de humanos y animales conduce al desarrollo de resistencia en las poblaciones bacterianas y a la diseminación de sus genes de resistencia. Los genes de resistencia también pueden desarrollarse en el ambiente si hay presencia de residuos de antibióticos, estos genes pueden transferirse a las bacterias patógenas por conjugación, transformación y transducción, diseminándose rápidamente entre las especies como una estrategia de sobrevivencia. En el *AR*, el tratamiento biológico utilizado por las *PTAR* crea un entorno adecuado para el desarrollo y la diseminación de la resistencia entre las bacterias patógenas incrementando un riesgo para la salud humana y el ambiente (Davies y col., 2006; Auerbach y col., 2007).

Tecnologías convencionales para la remoción de antibióticos del agua residual

Filtración

La filtración es la eliminación de los sólidos, especialmente los sólidos suspendidos, pasando el *AR* a través de un medio granular (arena, carbón, tierra de diatomeas, carbón activado granular). Las partículas pueden ser eliminadas por fuerza intersticial, pero las más pequeñas deben ser transportadas a las superficies de los medios, donde un mecanismo adjunto como, la atracción electrostática, un enlace químico o la adsorción, retiene las partículas (Eckenfelder, 2007). Göbel y col. (2007) determinaron baja remoción de macrólidos, sulfamidas y trimetoprima en una *PTAR* con un tratamiento primario mediante filtración (ca. 20%).

Coagulación-floculación-sedimentación

Es una operación que se utiliza comúnmente en las *PTAR*. Es una forma de mejorar la eficiencia de los sistemas de eliminación de materia en suspensión es la adición de ciertos reactivos químicos que, en primer lugar, desequilibre la suspensión coloidal (coagulación) y posteriormente favorezca la floculación para poder obtener partículas fácilmente sedimentables (Bendz y col., 2005; Lindberg y col., 2005). Los coagulantes suelen ser productos químicos que en solución aportan carga eléctrica contraria a la del coloide. Habitualmente se utilizan sales con cationes de alta relación carga/masa (Fe^{3+} , Al^{3+}) junto con polielectrolitos orgánicos, cuyo objetivo también debe ser favorecer la floculación, las sales de Fe^{3+} pueden ser FeCl_3 o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Se pueden utilizar tanto en estado sólido como en disoluciones. La utilización de una u otra está en función del anión, si no se desea la presencia de cloruros o sulfatos. Las sales de Al^{3+} suelen ser $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ o policloruro de aluminio. En el primer caso es más manejable en disolución, mientras que en el segundo presenta la ventaja de mayor porcentaje en peso de aluminio por kg dosificado. Los polielectrolitos, pueden ser polímeros naturales o sintéticos, no iónicos (poliacrilamidas) aniónicos (ácidos poliacrílicos) o catiónicos (polivinilaminas). Las cantidades a dosificar son mucho menores que para las sales, pero tanto la eficacia como el coste es mucho mayor. De acuerdo con Saitoh y col. (2014) la tetraciclina es removida en un 99% con el método de coagulación-sedimentación asistida con tensoactivo.

Sedimentación

También conocida como decantación. Es una operación que aprovecha la fuerza de gravedad. Partículas más densas que el agua presentan una trayectoria des-

cidente, sin embargo, es más eficaz cuanto mayor sea el tamaño y la densidad de las partículas a separar del agua (Homem y Santos, 2011). Habitualmente se presentan sólidos de baja densidad, por esta razón es necesario para aumentar la eficacia la operación, llevar a cabo una coagulación-floculación previa. La forma de los equipos donde llevar a cabo la sedimentación es variable, en función de las características de las partículas a sedimentar (tamaño, forma, concentración, densidad, etc.).

Existen varios tipos de sedimentadores:

Sedimentadores rectangulares: la velocidad de desplazamiento horizontal del agua es constante y se suelen utilizar para separar partículas densas y grandes (arenas). Este tipo de sedimentación se denomina discreta, dado que las partículas no varían sus propiedades físicas a lo largo del desplazamiento hacia el fondo del sedimentador. Suelen ser equipos poco profundos, dado que, al menos teóricamente, este parámetro no influye en la eficacia de la separación, siendo el principal parámetro el área horizontal del mismo.

Sedimentadores circulares: el flujo de agua suele ser radial desde el centro hacia el exterior, por lo que la velocidad de desplazamiento del agua disminuye al alejarse del centro del sedimentador. Esta forma de operar es adecuada cuando la sedimentación va acompañada de una floculación de las partículas, en las que el tamaño de floculo aumenta al descender las partículas, y por lo tanto aumenta su velocidad de sedimentación.

Sedimentadores lamelares: han surgido como alternativa a los sedimentadores poco profundos, al conseguirse una mayor área de sedimentación en el mismo espacio. Consisten en tanques de poca profundidad que contienen paquetes de placas (lamelas) o tubos inclinados respecto a la base, y por cuyo interior se hace fluir el agua de manera ascendente. En la superficie inferior se van acumulando las partículas, desplazándose de forma descendente y recogiendo en el fondo del sedimentador. Las partículas depositadas en el fondo de los equipos se arrastran mediante rasquetas desde fondo donde se “empujan” hacia la salida. Estos fangos, en muchas ocasiones y en la misma planta de tratamiento, se someten a distintas operaciones para reducir su volumen y darles un destino final.

Remoción de antibióticos por procesos biológicos

El tratamiento biológico por tecnología convencional de lodos activados (*CAS*, por sus siglas en inglés) es extensamente utilizado (Gao y col., 2012) en el tratamiento de agua. En el *CAS*, una suspensión de biomasa bacteriana (lodos activados) degrada los compuestos orgánicos en tanques con sistemas aeróbicos o anaeróbicos, monitoreando continuamente los parámetros de temperatura y la demanda química de oxígeno (*DQO*). Los diferentes procesos de remoción o eliminación de antibióticos que ocurren en este tratamiento pueden ser por la acción de bacterias u hongos (procesos bióticos) y por procesos de sorción, hidrólisis y fotólisis (procesos abióticos) (Adams y col., 2002). La remoción de antibióticos en este tratamiento depende principalmente de su sorción en los lodos activados, así como de otros procesos, como lo menciona Islas-García y col. (2017) que reportaron evidencias de mineralización completa de ampicilina. La mayoría de los antibióticos son hidrofílicos y están diseñados para ser biológicamente resistentes, se espera que continúen en la fase acuosa después de este tratamiento. Los antibióticos sorbidos en los flóculos, sólidos suspendidos y lodos activados, mediante un tratamiento terciario se sedimentan y son retirados para su posterior disposición. Las condiciones de operación que influyen en la remoción de antibióticos en este tratamiento son: la *DQO*, el tamaño y número de compartimentos anaerobios, la cantidad de sólidos suspendidos, el tiempo de retención hidráulico, el tiempo de retención medio celular, la relación alimento-microorganismo, pH y temperatura (Michael y col., 2013). El porcentaje de remoción de antibióticos en el proceso biológico de una *PTAR* varía dependiendo del grupo de antibióticos. Los antibióticos β -lactámicos no son muy estables a la hidrólisis, siendo reducidos significativamente (remociones mayores a 90%) durante el tratamiento biológico por lodos activados, en cambio, la eficiencia de remoción del sulfametoxazol (sulfamida) es baja (20%), mientras que para la trimetoprima y el ofloxacino (fluroquinolona) es alta (69% y 77 %, respectivamente) (Watkinson y col., 2007).

Tecnologías no convencionales para la remoción de antibióticos del agua residual

La amplia detección de antibióticos en los efluentes de las *PTAR* convencionales en diferentes partes del mundo ha demostrado que su remoción del *AR* es ineficaz con los tratamientos actuales. Esto ha llevado a establecer otro tipo de procesos que ayuden a evitar que este tipo de contaminantes lleguen a las aguas superficiales y subterráneas (Li y col., 2013). Las tecnologías no convencionales para el tratamiento de *AR* están cambiando conforme se desarrollan nuevos procesos producto de las investigaciones en los últimos años. Las tecnologías avanzadas

para la remoción de antibióticos en *AR* pueden dividirse en tecnologías de cambio de fase, tratamientos biológicos y procesos de oxidación avanzados.

Procesos de oxidación

Procesos de oxidación avanzada: (*AOP*, por sus siglas en inglés) son procesos que se basan en la generación de radicales hidroxilos (OH^\cdot), el cuál es extremadamente reactivo y menos oxidante que el cloro o el ozono molecular. Estos radicales son producidos a partir de agentes de oxidación como el ozono (O_3) o el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Los *AOP* son todos los métodos en los que se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos que utilizan la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo y que se diferencian entre sí en la forma en la que generan dicho radical (Glaze y col., 1987). En general, estos procesos utilizan reactivos costosos (H_2O_2 , O_3) por lo que, su utilización se restringe a el tratamiento de efluentes con valores de *DQO* inferiores a 5 g/L. Son métodos recomendados cuando se trata de pequeñas cantidades de aguas con una concentración elevada de contaminantes oxidables. Por otro lado, para concentraciones elevadas se eleva el consumo de agente oxidante, pero mejora el proceso en el balance energético. La tecnología está bien establecida, aunque los costos son elevados, sin embargo, puede ser una buena elección tecnológica se obtienen eliminaciones superiores al 90% cuando se utiliza en combinación con una operación de separación previa que concentre el contaminante, por ejemplo una ultrafiltración (Homem y Santos, 2011).

Ozonización: El ozono es un poderoso oxidante que ha sido tradicionalmente empleado en el tratamiento de agua potable y que se ha incrementado su uso en el tratamiento de *AR*, logra una mineralización muy limitada de compuestos debido a la solubilidad y estabilidad relativamente bajas del ozono en el agua y la reacción lenta de algunos compuestos (Kasprzyk-Hordern y col., 2003), sin embargo, se ha puesto mucha atención en la investigación en los procesos de ozonización catalítica y los procesos híbridos para mejorar la producción de OH^\cdot y la eficiencia de degradación. A pesar de que mediante este proceso se alcanzan remociones de antibióticos β -lactámicos >50%, el grado de mineralización es bajo, <20% (Andreozzi y col., 2005). Para otras clases de antibióticos, tales como macrólidos, sulfamidas, quinolonas y tetraciclinas y licosamidas se ha obtenido degradaciones superior al 76% (Lin y col., 2009; Rosal y col. 2010).

Fenton y foto-Fenton: Es un proceso de oxidación homogénea, en la cual el Hierro (Fe) actúa como catalizador de la reacción. Debido a que el Fe precipita a pH

alto, el proceso requiere un pH bajo, lo cual se convierte en su principal desventaja. La degradación Fenton consigue resultados notables, con una media de degradación superior al 53%, una eliminación de $DQO > 44\%$ y eliminación de carbono orgánico total ($COT > 20\%$). Por otro lado, la degradación foto-Fenton la eficacia de degradación es por lo general $>74\%$ y eliminaciones de DQO y $COT > 56$ y 50% , respectivamente (Homem y Santos, 2011).

Radiación ultravioleta (UV): Es un método frecuentemente utilizado para desinfectar el *AR* en las *PTAR*. Es una alternativa al tratamiento convencional con cloro. Sin embargo, la luz *UV* directa no siempre es efectiva en la remoción de antibióticos, ya que algunos antibióticos como las quinolonas y las tetraciclinas son degradadas por la luz *UV* (Vogna y col., 2004). Los mecanismos de la fotólisis *UV* implican la destrucción de los enlaces químicos de los contaminantes, de manera directa, formando moléculas inestables que se descomponen, o de manera indirecta formando compuestos que pueden reaccionar con compuestos orgánicos. Se han hecho investigaciones donde se ha introducido la combinación de *UV* con peróxido de hidrógeno llamada “oxidación avanzada”. Los estudios han demostrado que este proceso de combinación es eficaz para la degradación de contaminantes (Yuan y col., 2011). El proceso de peróxido de hidrógeno / *UV* se basa en los radicales de hidrógeno generados como resultado de la absorción de luz *UV* por peróxido de hidrógeno. Es una tecnología prometedora para eliminar contaminantes. Sin embargo, se necesitan más estudios para investigar su efectividad.

Fotocatálisis por semiconductor: En la fotocatalisis por semiconductor, la reacción de oxidación-degradación necesita la presencia de una superficie catalítica fotosensible (semiconductor, *e.g.* TiO_2), una fuente de energía fotónica y un adecuado agente oxidante. El principio de este tecnología envuelve la activación del semiconductor artificialmente o por la luz del sol. El proceso global puede dividirse en: la transferencia de reactivos de la fase líquida a la superficie, la adsorción de los reactivos, reacción en la fase adsorbida, desorción de los productos y la remoción de los productos de la región de interfase. La aplicación experimental de este método a diferentes clases de antibióticos es muy eficiente, sin embargo, no existen aplicaciones prácticas en el tratamiento de *AR*.

Procesos electroquímicos: En los procesos electroquímicos la oxidación ocurre sobre los ánodos (grafito, TiO_2 , aleaciones a base de Ti, Ru u óxidos de Ir) en presencia de un electrolito. De las tecnologías, la electro-oxidación usando Ti/IrO₂, el cual cataliza la producción de cloro activo, es uno de los métodos más prometedores.

Esta tecnología es adecuada para tratar *AR* con alta concentración de antibióticos, sin embargo, su aplicabilidad por el momento está limitada a flujos bajos, además, a los altos costos de operación del reactor (Rodríguez-Narváez y col., 2017)

Procesos de adsorción: La adsorción es un fenómeno de superficie que implica el aumento de la concentración de un determinado compuesto en la superficie de un sólido. Las propiedades del sólido, la naturaleza del compuesto y las características de la fase líquida, son los factores que influyen en la adsorción de un determinado compuesto. La eficiencia de este proceso se basa en el desarrollo de adsorbentes eficientes (área, porosidad, diámetro de poro). Los materiales desarrollados como adsorbentes pueden ser de tipo carbonosos (carbón activado, nanofibras, nanotubos, xerogeles, carbones mesoporosos), inorgánicos (arcillas, óxidos metálicos, aluminosilicatos, Zeolitas) y otros, (como el quitosan) (Kimura y col., 2004). Es una de las técnicas más estudiadas para el tratamiento de *AR*, su principal ventaja es que no produce subproductos tóxicos y poseen una capacidad elevada de adsorción (Estevinho y col., 2007). Estos procesos tienen la desventaja de la disposición final del material usado para la remoción.

Adsorción usando carbón activado: El carbón activado es un adsorbente ampliamente utilizado para el tratamiento de agua potable debido su efectividad en la eliminación de olores y sabores, comercialmente se encuentra como carbón activado en polvo (*CAP*) o carbón activado granular (*CAG*). En el tratamiento de *AR*, se utiliza al final del tratamiento, especialmente después del tratamiento biológico (tratamiento terciario). Su principal ventaja para eliminar fármacos del *AR* (después de su bajo costo comparado con otros adsorbentes) es que no forma subproductos farmacológicamente activos o tóxicos (Rivera-Utrilla y col., 2013). La capacidad de adsorción por carbón activado depende principalmente de las características del antibiótico (estructura química, tamaño, hidrofobicidad y carga) (Rodríguez-Narváez y col., 2017) la eficiencia de adsorción dependerá de la concentración inicial del antibiótico, el pH, la temperatura y la presencia de otros compuestos, como la materia disuelta.

Los tratamientos con *CAG* requieren de una columna o cama fija, para permitir el contacto con el *AR* mediante un proceso de percolación. Para la reactivación y reutilización del *CAG* se utiliza un horno (~700 °C) en el cual oxida y se elimina la materia orgánica. Los procesos con *CAP* normalmente son discontinuos, se añade el *CAP* al agua a residual, se dejan un tiempo en contacto en un tanque con agitación continua, para posteriormente separar el carbón por floculación-sedimentación y/o filtración, usando un filtro prensa. La factibilidad económica del tratamiento con carbón activado está en función de su regeneración, una vez que

se agota su capacidad de adsorción. El *CAP* es más fácil de producir, pero es más difícil de regenerar y en comparación con el *CAG* debido a que requiere procesos adicionales para separarlo del *AR*.

Procesos de membrana

Ósmosis inversa, nanofiltración y ultrafiltración: La ósmosis inversa (*RO*, por sus siglas en inglés) es comúnmente usada para remover moléculas e iones grandes de efluentes líquidos, pasándolos mediante presión a través de una membrana selectiva. Algunas de sus desventajas son el ensuciamiento o daño de la membrana, además de que es un proceso lento comparado con otras técnicas. Esta tecnología es eficiente para remover sales disueltas, pero tiene limitaciones al remover compuestos orgánicos. La nanofiltración (*NF*) y la ultrafiltración (*UF*) son procesos en los cuales la filtración se realiza por flujo cruzado, en las que el proceso tiene lugar en una capa de separación selectiva formada por una membrana orgánica semipermeable, usualmente cargada con grupos carboxílicos y/o sulfónicos. La diferencia entre la nanofiltración y la ultrafiltración es el tamaño del poro. Mientras que los poros en la *UF* son muy grandes para rechazar microcontaminantes, el bajo tamaño de poro de la membrana usada en la *NF* y *RO* ($<0.001 \mu\text{m}$) ha demostrado la efectividad de esta tecnología al combinarse con otras, para remover antibióticos de bajo peso molecular del *AR* en los últimos años (Košutić y col., 2007; Michael y col., 2013).

Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso en el cual los cationes o aniones en un líquido son intercambiados con otros cationes o aniones en un sorbente sólido. Esta tecnología ha sido probada para la remoción de antibióticos en sistemas de agua potable, pero debido a su ineficiencia y al alto costo de las membranas, su uso en la remoción de antibióticos en agua residual es prácticamente nulo (Adams y col., 2002).

Procesos combinados

El alto contenido de materia orgánica en el *AR* urbana, no permite que la aplicación de una tecnología por sí sola tenga una alta eficiencia para la variedad de antibióticos normalmente detectados en el influente, por lo que, la combinación de tecnologías es una alternativa muy poderosa, aunque muy poco usada por el costo de diseño, infraestructura y consumibles (Homem y Santos, 2011). En las tablas 3, 4, 5 y 6, se presentan los porcentajes de remoción para algunos grupos de antibióticos, utilizando tratamientos convencionales como de tratamientos combinados.

Tabla 3. Eficiencia de remoción de sulfamidas en AR mediante diferentes procesos de tratamiento.

Antibiótico	Tipo de tratamiento	Remoción (%)	Referencia
Sulfamethoxazo-le	AS ^a	>93	(Choi y col., 2007)
		33	(Gros y col., 2006)
		20	(Brown y col., 2006)
		18 - 100	(Karthikeyan y Meyer, 2006)
		67	(Carballa y col., 2004)
	57	(Carballa y col., 2005)	
	AS/Cloración	81	Yang y col., 2005)
	AS/Coagulación-floculación química	42	(Lindberg y col., 2005)
	AS/Filtración/Cloración	>98	(Peng y col., 2006)
	AS o Coagulación-floculación química mejorada/UV ^b o cloración	34 - 63	(Xu y col., 2007)
	Tratamientos secundarios/ o UV cloración	26 - 88	(Lin y col., 2009)
Sulfathiazole	AS	98	(Choi y col., 2007)
Sulfamethazine	AS	>99	(Choi y col., 2007)
	AS/cloración	>80	(Yang y col., 2005)
Sulfadimethoxine	AS	>93	(Choi y col., 2007)
	AS/cloración	>57	(Yang y col., 2005)
Sulfadiazine	AS/Cloración/Filtración	>97	(Peng y col., 2006)
	AS o Coagulación-floculación química mejorada/UV o cloración	50	(Xu y col., 2007)
Sulfamerazine	AS	98	(Choi y col., 2007)

Notas: ^aLodos activados, por sus siglas en inglés; ^bultravioleta

Tabla 4. Eficiencia de remoción de fluoroquinolonas en *AR* mediante diferentes procesos de tratamiento.

Antibiótico	Tipo de tratamiento	Remoción (%)	Referencia
Ciprofloxacino	AS ^a	22 - 100	(Karthikeyan y Meyer, 2006)
	Coagulación-floculación química/AS	87	(Lindberg y col., 2005)
	AS/Floculación con Fe	83	(Golet y col., 2003)
	AS/Coagulación-floculación química/Filtración con arena	90	(Zorita y col., 2009)
	Tratamiento secundario	66	(Xiao y col., 2008)
	AS	77	(Brown y col., 2006)
Ofloxacino	Coagulación-floculación química/AS	86	(Lindberg y col., 2005)
	AS/Coagulación-floculación química /Filtración	56	(Zorita y col., 2009)
	AS/Filtración/Cloración	>85	(Peng y col., 2006)
	AS/Coagulación-floculación química mejorada/UV ^b o cloración	40 -70	(Xu y col., 2007)
Norfloxacino	Tratamiento secundario/UV o cloración	<88	(Lin y col., 2009)
	Tratamiento secundario	58	(Xiao y col., 2008)
	AS/Floculación con Fe	88	(Golet y col., 2003)
	Coagulación-floculación química/AS/Coagulación	87	(Lindberg y col., 2005)
	Floculación/ Filtración con arena	>70	(Zorita y col., 2009)
	AS o Coagulación-floculación química mejorada/UV o cloración	50 - 82	(Xu y col., 2007)
Tratamiento secundario	75	(Xiao y col., 2008)	

Notas: ^aLodos activados, por sus siglas en inglés; ^bultravioleta

Tabla 5. Eficiencia de remoción de cefalexina en *AR* en diferentes procesos de tratamiento.

Antibiótico	Tipo de tratamiento	Remoción (%)	Referencia
Cefalexina	AS ^a	96	(Costanzo y col., 2005)
	Coagulación-floculación química mejorada/Tratamiento secundario	9 – 89	(Gulkowska y col., 20008)
	Tratamiento secundario/UV ^b o cloración	36 - 99	(Lin y col., 2009)

Notas: ^aLodos activados, por sus siglas en inglés; ^bultravioleta

Tabla 6. Eficiencia de remoción de trimetoprima en *AR* en diferentes procesos de tratamiento.

Antibiótico	Tipo de tratamiento	Remoción (%)	Referencia
Trimetoprima	AS ^a	75	(Gros y col., 2006)
		64	(Göbel y col., 2005)
		70	(Brown y col., 2006)
	Coagulación-floculación química mejorada/AS	3	(Lindberg y col., 2005)
	Tratamiento secundario/UV ^b o cloración	22 - 56	(Lin y col., 2009)

Notas: ^aLodos activados, por sus siglas en inglés; ^bultravioleta

Conclusiones

Los resultados de las investigaciones científicas para disminuir las cantidades de antibióticos que se descargan al ambiente a través de las *PTAR* se deben llevar a la práctica y comprobar su factibilidad desde el punto de vista económico. Por ejemplo, el intercambio iónico, que debido a su ineficiencia y al alto costo de las membranas, su uso en la remoción de antibióticos en *AR* es prácticamente nulo. En cada país o región se consumen distintas clases y cantidades de antibióticos, por lo que la elección de la tecnología a utilizar dependerá de la composición y concentración de antibióticos en el influente. De acuerdo con los resultados de las últimas investigaciones, un proceso combinado es la mejor opción desde el punto de vista práctico, para la remoción de antibióticos del *AR*. En general, utilizando un tratamiento convencional (filtración, sedimentación, *CAS* y clarificador), combinado con un tratamiento avanzado de MF/RO se pueden alcanzar porcentajes de remoción mayores a 95% para antibióticos β -lactámicos y mayores a 80% para

quinolonas, mientras que para las sulfamidas la remoción alcanzaría menos del 25% y para licosamidas alrededor del 10%. La adsorción con carbón activado tiene una alta eficiencia de remoción para todas las clases de antibióticos (>80%), sin embargo, tiene la desventaja de la disposición de un nuevo residuo. Las tecnologías de oxidación avanzada de Fenton y foto-Fenton son las más prometedoras a futuro, pero aún están siendo investigadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen y reconocen las observaciones y sugerencias realizadas por la Dra. Edith R. Salcedo Sánchez especialista en tratamiento y calidad del agua. Esto permitió mejorar significativamente la calidad del capítulo.

Referencias

- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., & Meyer, M. (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering*, 128(3), 253-260.
- Agüera, A., Bueno, M. J. M., & Fernández-Alba, A. R. (2013). New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(6), 3496-3515.
- Albero, B., Sánchez-Brunete, C., García-Valcárcel, A. I., Pérez, R. A., & Tadeo, J. L. (2015). Ultrasound-assisted extraction of emerging contaminants from environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 71, 110-118.
- Álvarez, S., Escudero, G. O., & García, J. (2017). Panorama. Eliminación de contaminantes emergentes de las aguas residuales. *Investigación y Ciencia*, (485), 10-16.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., & Paxeus, N. (2005). Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*, 122(3), 243-250.
- Auerbach, E. A., Seyfried, E. E., & McMahon, K. D. (2007). Tetracycline resistance genes in activated sludge wastewater treatment plants. *Water Research*, 41(5), 1143-1151.
- Bendz, D., Paxéus, N. A., Ginn, T. R., & Loge, F. J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, 122(3), 195-204.
- Bouki, C., Venieri, D., & Diamadopoulos, E. (2013). Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 91, 1-9.

- Brown, K. D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T. H., & Mawhinney, D. B. (2006). Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, 366(2-3), 772-783.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llompert, M., Garcia, C., Rodriguez, I., & Ternes, T. (2005). Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain. *Water Science and Technology*, 2(8), 29-35.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llompert, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez M. & Ternes, T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38(12), 2918-2926.
- Carvalho, I. T., & Santos, L. (2016). Antibiotics in the aquatic environments: a review of the European scenario. *Environment International*, 94, 736-757.
- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., & Kim, S. H. (2007). Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD. *Chemosphere*, 66(6), 977-984.
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua) (2016). Situación del Subsector Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. Edición 2016 1ra. Parte Obtenido de: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/184667/DSA-PAS_2016_web_Parte1.pdf
- Costanzo, S. D., Murby, J., & Bates, J. (2005). Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Marine Pollution Bulletin*, 51(1-4), 218-223.
- Davies, J., Spiegelman, G. B., & Yim, G. (2006). The world of subinhibitory antibiotic concentrations. *Current Opinion in Microbiology*, 9(5), 445-453.
- Eckenfelder, W.W., 2007. Wastewater treatment. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), Kirke Othmer Encyclopedia Chemical Technology. John Wiley & Sons, New York.
- Estevinho, B. N., Martins, I., Ratola, N., Alves, A., & Santos, L. (2007). *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 535-540.
- Gao, P., Munir, M., & Xagorarakis, I. (2012). Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 421, 173-183.
- Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), 335-352
- Göbel, A., Thomsen, A., Mc Ardell, C. S., Joss, A., & Giger, W. (2005). Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environmental Science & Technology*, 39(11), 3981-3989.

- Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H., & Giger, W. (2007). Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 372(2-3), 361-371.
- Golet, E. M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A. C., & Giger, W. (2003). Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environmental Science & Technology*, 37(15), 3243-3249.
- Gros, M., Petrović, M., & Barceló, D. (2006). Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta*, 70(4), 678-690.
- Gulkowska, A., Leung, H. W., So, M. K., Taniyasu, S., Yamashita, N., Yeung, L. W. & Lam, P. K. (2008). Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Research*, 42(1-2), 395-403.
- Hignite, C., & Azarnoff, D. L. (1977). Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, 20(2), 337-341.
- Homem, V., & Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2304-2347.
- Islas-García, I., Romo-Gómez, C., & de María Cuervo-López, F. (2017). Ampicillin mineralization by denitrifying process: kinetic and metabolic effects. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 183(3), 1049-1061
- Karthikeyan, K. G., & Meyer, M. T. (2006). Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. *Science of the Total Environment*, 361(1-3), 196-207.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziółek, M., & Nawrocki, J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(4), 639-669.
- Kim, S., & Aga, D. S. (2007). Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from wastewater treatment plants. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 10(8), 559-573.
- Kimura, K., Toshima, S., Amy, G., & Watanabe, Y. (2004). Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 245(1-2), 71-78.
- Košutić, K., Dolar, D., Ašperger, D., & Kunst, B. (2007). Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes *Separation and Purification Technology*, 53(3), 244-249.

- Kümmerer, K. (2009a). Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434.
- Kümmerer, K. (2009b). Antibiotics in the aquatic environment—a review—part II. *Chemosphere*, 75(4), 435-441.
- Kümmerer, K. (2010). Pharmaceuticals in the environment. *Annual Review of Environment and Resources*, 35, 57-75.
- Le-Minh, N., Khan, S. J., Drewes, J. E., & Stuetz, R. M. (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research*, 44(15), 4295-4323.
- Li, W., Shi, Y., Gao, L., Liu, J., & Cai, Y. (2013). Occurrence and removal of antibiotics in a municipal wastewater reclamation plant in Beijing, China. *Chemosphere*, 92(4), 435-444.
- Lin, A. Y. C., Yu, T. H., & Lateef, S. K. (2009). Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 1163-1169.
- Lindberg, R. H., Wennberg, P., Johansson, M. I., Tysklind, M., & Andersson, B. A. (2005). Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden. *Environmental Science & Technology*, 39(10), 3421-3429.
- Manzetti, S., & Ghisi, R. (2014). The environmental release and fate of antibiotics. *Marine Pollution Bulletin*, 79(1-2), 7-15.
- Martínez, J. L. (2009). Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environmental Pollution*, 157(11), 2893-2902.
- Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C. S., Manaia, C. M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C. & Fatta-Kassinos, D. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review. *Water Research* 47(3), 957-995.
- Noyola, A., Morgan-Sagastume, J. M., & Güereca, L. P. (2013). Selección de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales municipales. *Guía de apoyo para ciudades pequeñas y medianas. Primera edición. México DF. Universidad Nacional Autónoma de México*, 140.
- Oki, T., & Kanae, S. (2006). Global hydrological cycles and world water resources. *Science*, 313(5790), 1068-1072.
- Peng, X., Wang, Z., Kuang, W., Tan, J., & Li, K. (2006). A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China. *Science of the Total Environment*, 371(1-3), 314-322.

- Petrović, M., Gonzalez, S., & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 685-696.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287.
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361-380.
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. 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(2), 578-588.
- Saitoh, T., Shibata, K., & Hiraide, M. (2014). Rapid removal and photodegradation of tetracycline in water by surfactant-assisted coagulation-sedimentation method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1852-1858.
- Sauvé, S., & Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 15.
- Subedi, B., Aguilar, L., Robinson, E. M., Hageman, K. J., Björklund, E., Sheesley, R. J., & Usenko, S. (2015). Selective pressurized liquid extraction as a sample-preparation technique for persistent organic pollutants and contaminants of emerging concern. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 68, 119-132.
- Thiele-Bruhn, S. (2003). Pharmaceutical antibiotic compounds in soils—a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(2), 145-167.
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., & d'Ischia, M. (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Research*, 38(2), 414-422.
- Watkinson, A. J., Murby, E. J., & Costanzo, S. D. (2007). Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 41(18), 4164-4176.
- Xiao, Y., Chang, H., Jia, A., & Hu, J. (2008). Trace analysis of quinolone and fluoroquinolone antibiotics from wastewaters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1214(1-2), 100-108.
- Xu, W., Zhang, G., Li, X., Zou, S., Li, P., Hu, Z., & Li, J. (2007). Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. *Water Research*, 41(19), 4526-4534.

- Yang, S., Cha, J., & Carlson, K. (2005). Simultaneous extraction and analysis of 11 tetracycline and sulfonamide antibiotics in influent and effluent domestic wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1097(1-2), 40-53.
- Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Wei, D., Chen, Y., & Qu, J. (2011). Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 1256-1263.
- Zorita, S., Mårtensson, L., & Mathiasson, L. (2009). Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the Total Environment*, 407(8), 2760-2770.
- Zrnčić, M., Gros, M., Babić, S., Kaštelan-Macan, M., Barcelo, D., & Petrović, M. (2014). Analysis of anthelmintics in surface water by ultrahigh performance liquid chromatography coupled to quadrupole linear ion trap tandem mass spectrometry. *Chemosphere*, 99, 224-232.

Capítulo 4.7

Procesos combinados para la eliminación de colorantes textiles en agua

Gabriela Pérez Osorio
María Eugenia Ortega Sánchez
Maribel Castillo Morales
Janette Arriola Morales
José Carlos Mendoza Hernández*

Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 18 sur Jardines de San Manuel, Puebla, Puebla, México. C.P. 72570, Tel. (222) 2 29 55 00 ext. 2973,
*Autor de correspondencia: josecarlos.mendozahdez@gmail.com

Introducción

Un colorante es un compuesto orgánico que al aplicarse a una fibra le confiere a ésta color. En la actualidad los colorantes son fabricados químicamente y son ocupados en la industria textil ya que son superiores a los naturales por sus propiedades fisicoquímicas, el costo y la capacidad de producción. Los colorantes están formados por un grupo de átomos responsables del color (cromóforos); los grupos cromóforos más comunes son los azo ($-N=N-$), carbonilo ($C=O$), metilo ($-CH_3$), nitro y grupos quinoides (Cortazar et al., 2012). Los dos tipos de colorantes más importantes para la industria textil son de tipo azoicos y los antraquinónico.

Los colorantes se pueden clasificar en términos de estructura, color y métodos de aplicación. Sin embargo, la clasificación basada en la estructura química de los colorantes son azo, antraquinónico, índigo, nitroso, nitro, triarilmetano (tabla1). Su clasificación de acuerdo con su aplicación es ácido, básico, directo, disperso, reactivo. Además de los anteriores, los colorantes también suelen clasificarse según su carga de partículas tras la disolución en un medio de aplicación acuoso, como los catiónicos (todos los colorantes básicos), los aniónicos (colorantes directos, ácidos y reactivos) y los no iónicos (colorantes dispersos). (Yagub et.al. 2014).

Estos colorantes están diseñados para resistir la luz, altas temperaturas, lavado, los detergentes y otros procesos a los que los humanos los sometemos. Estos químicos se quedan en el agua debido al proceso de teñido. Las emisiones de aguas

residuales textiles altamente coloreadas y cargadas con contaminantes orgánicos y químicos pueden causar problemas para el medio ambiente. Dependiendo del tipo de colorante que se use, se puede estimar que del 2 al 50 % de estos compuestos se desechan en las aguas residuales y se consideran como contaminantes persistentes (Cortazar et al., 2012). Los colorantes contaminan el medio acuático al reducir la penetración de la luz y la solubilidad de los gases, lo que interfiere con el potencial fotosintético del fitoplancton, altera el pH, aumenta la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO). (Fatima et al, 2017).

Algunos colorantes y sus subproductos de degradación como las aminas aromáticas son potencialmente tóxicos, cancerígenos y mutagénicos. Pueden absorber y dispersar la luz solar, que es esencial para el crecimiento de las algas, favoreciendo la eutrofización e induciendo perturbaciones en la vida acuática, exhibiendo una alta resistencia a la degradación microbiana en los sistemas de tratamiento de aguas residuales (Fatima et al, 2017).

En la industria textil los colorantes tienen un efecto negativo sobre el medio ambiente y la salud de las personas convirtiéndose en una problemática global, es la segunda que contribuye a la contaminación del agua después del sector agrícola. En la actualidad se producen 3600 colorantes con más de 8000 productos químicos, siendo los principales contaminantes que aparecen en la descarga de aguas residuales. (Kant R et al, 2012).

El volumen de la producción textil crece aproximadamente 1.2% en el mundo, frente a un 2.7% en los países en desarrollo y hasta un 3.6% en los países asiáticos en desarrollo. La mayoría de los procesos de producción en la industria textil consumen grandes volúmenes de agua dulce y los efluentes generados son tóxicos, los cuales si no son tratados tienen un efecto severo en la calidad del agua subterránea (Kasthuri et al., 2007; Hossain et al., 2018); además, estos efluentes causan aguas grises y aumentan el estrés hídrico, lo que puede provocar rápidos cambios en los ecosistemas acuáticos.

La población mundial incrementará en un 35% para el 2050 (ONU /DESA, 2012). Este crecimiento en los países en desarrollo generará aumentos significativos en la producción y el consumo, debido a esto los cargos por el suministro de agua y la descarga de efluentes tendrá un incremento considerable (Hasanbeigi and Price, 2015). La industria textil constituye el primer sector económico en muchos países que se encuentran en vías de desarrollo, especialmente el subsector del teñido, el cual ocupa la sexta posición más contaminante del planeta. China es el segundo exportador mundial de ropa (Lizhu et al., 2017). Las industrias textiles tienen un ingreso anual de casi 28 mil millones de dólares, por tanto, las compañías deben asegurar seguir siendo competitivas disminuyendo costos, para lo cual necesitan ahorrar agua y abordar cuestiones relacionadas con la eliminación de

aguas residuales, tomando en cuenta los impactos ambientales generados actuales para lo cual es primordial indicar la tasa de crecimiento y las proyecciones futuras de las industrias textiles para abordar los problemas ambientales.

Parte central de estos problemas ambientales se relacionan con el tipo de proceso de tratamiento de efluentes de actividades textiles. Debido a las características químicas de los colorantes que contienen, propician que al aplicar tratamientos convencionales se presente una baja efectividad, lo que crea la necesidad de buscar alternativas técnica y ambientalmente viables de tratamiento. El objetivo del presente capítulo es dar a conocer una perspectiva sobre la problemática existente respecto de los procesos de tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil, dentro de las que se encuentran los procesos combinados.

Tabla 1. Clasificación de los colorantes de acuerdo a su estructura química

Tipo	Cromoforo	Ejemplo
Azo		 Naranja de metilo
Antraquinonico		 Azul reactivo 4
Índigo		 Azul ácido 71
Nitroso		 Verde ácido 1
Nitro		 Amarillo ácido 24
Triarilmetano		 Rojo básico 9

Procesos de tratamiento de aguas residuales textiles

Dentro de los métodos de tratamiento de colorantes encontramos los procesos físicos, químicos, procesos combinados y procesos híbridos, entre los más utilizados actualmente se encuentran los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) y los métodos biológicos, los cuales han sido ampliamente estudiados de manera individual, sin embargo, debido a la naturaleza recalcitrante de los colorantes, las aguas residuales que los contienen no pueden ser tratadas solamente con un método, debido a que normalmente no cumple con la normatividad ambiental vigente, por lo que es necesario aplicar métodos combinados o híbridos (Azizi et al., 2015). A continuación, se abordarán los métodos físicos, químicos y biológicos más utilizados en el tratamiento de efluentes textiles de manera individual.

Procesos físicos

Los métodos físicos en el tratamiento de efluentes con colorantes sólo transfieren las moléculas de tinte de los sistemas acuosos hacia otro sistema para posteriormente requerir de un tratamiento secundario (Bi et al., 2018). Con el objetivo de retener el colorante y lograr su separación del agua tratada son aplicados procesos como filtración, membranas de micro o ultrafiltración, mediante los cuales las partículas de los colorantes son retenidas tanto en el filtro como en las membranas, según sea el caso (Rulkens W., 2008). Por su parte, el proceso de sedimentación es usado para eliminar los sólidos suspendidos presentes en las aguas coloreadas, susceptible de ser sedimentable por acción de la gravedad; este proceso puede realizarse tanto en el tratamiento primario como en el secundario para la separación de los sólidos generados a partir de tratamientos biológicos tales como lodos activados y filtros percoladores (Asthana M., Kumar A. y Sharma B. S., 2017).

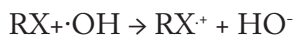
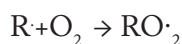
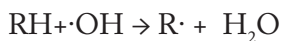
Procesos químicos

Algunos de los procesos que son aplicados de manera individual para la decoloración de aguas textiles y que son destructivos comprenden métodos químicos como coagulación-floculación, oxidación química, fotocatalisis, adsorción y biodegradación. La coagulación-floculación química puede eliminar el color completamente, sin embargo, presenta un inconveniente ya que produce lodos, los cuales requieren de un posterior tratamiento o proceso de destrucción. Estos métodos son capaces de cumplir con los requerimientos normativos necesarios, sin embargo, no permiten la reutilización del agua en procesos textiles (Buscio et al., 2015).

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) involucran la generación de es-

pecies altamente oxidantes que reaccionan rápidamente y que pueden degradar fácilmente sustancias orgánicas. Una de las especies más oxidantes que se logran formar dentro de estas reacciones son los radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$). Estos radicales pueden oxidar contaminantes orgánicos mediante la extracción de hidrógeno o mediante adición electrofílica a los dobles enlaces presentes para formar radicales libres que pueden reaccionar con moléculas de oxígeno formando peroxi-radicales e iniciar una serie de reacciones oxidantes que llevan a la completa mineralización del contaminante orgánico que se desea degradar (Garcés et al., 2004).

En este proceso se llevan a cabo las siguientes reacciones:



Los POA's constituyen una de las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de las aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de industrias (químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.). Entre estos procesos los de mayor perspectiva son los de la fotooxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocatalisis (Garcés et al., 2004). Los POA's se pueden clasificar en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos tal como se muestra en la tabla 2.

Existen varias tecnologías disponibles para el tratamiento de efluentes con colorantes, entre las que se pueden mencionar algunos métodos fisicoquímicos como adsorción, coagulación-floculación, oxidación avanzada y filtración en membranas. Estos métodos pueden llegar a ser efectivos, aunque son complejos y de difícil aplicación gran escala. Los POA's aparecieron como una opción de tratamiento particularmente en los casos donde los contaminantes son difíciles de remover; este tipo de procesos se basan en la generación de radicales hidroxilos altamente reactivos como oxidante primario, han sido desarrollados para que reaccionen con el contaminante y lo transforman en compuestos inocuos al ambiente (Neamtu, et al. 2004).

Los POA's son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Estos pueden aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos (Vítor Vilar, et al. 2017). Los POA's son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes

a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores. Estos procesos poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, HO• (Scott y Ollis, 1995).

Tabla 2. Diferentes Procesos de Oxidación Avanzada. (Moeller, et al., 2013)

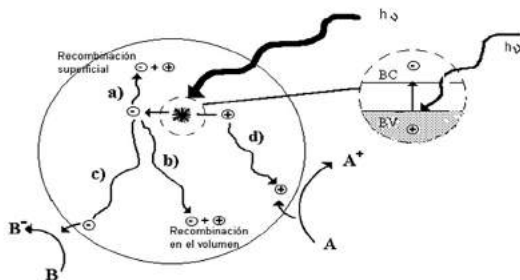
Procesos no-fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotocatálisis heterogénea
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Foto-Fenton y relacionadas
Oxidación electroquímica	UV/ O_3
Procesos Fenton (Fe_2+/H_2O_2)	UV/peróxido de hidrógeno
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Radiólisis λ y tratamiento con haces de electrones	Oxidación en agua sub/y supercrítica

La fotocatalisis ha despertado un gran interés debido a que ha mostrado la degradación de contaminantes orgánicos a bajas y medianas concentraciones con una generación baja en contaminantes secundarios (Hernández et al., 2012); la fotocatalisis en algunos casos permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre, provocando la aceleración de una reacción fotoquímica mediante la presencia de un catalizador (sensibilizador), que da lugar a la eliminación de materia orgánica disuelta en las aguas de vertidos urbanos, industriales y agrícolas (Pey, s.f). La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha).

La figura 1 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d); los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la

catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O_2 y materia orgánica).

Figura 1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación



Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores: TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , entre otros. 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 ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar ya que solo requiere captar la máxima cantidad de radiación ultravioleta. Uno de los equipos más utilizados para este propósito son los colectores solares, los cuales mediante láminas de aluminio concentran la radiación UV solar hacia el interior. (Meng, et al., 2010)

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: la síntesis orgánica, la disociación del agua, fotorreducción, transferencia de hidrógeno, entre otras. (Vulliet et al., 2013) Del mismo modo es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de fotones de luz visible o UV por un sólido que normalmente es un semiconductor. Además, en la fotocatalisis heterogénea, reacciones de oxidación o reducción se presentan en la superficie del sólido o en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, sin que el catalizador sufra cambios químicos. Técnicamente consiste en producir radicales libres para obtener la eliminación de compuestos orgánicos y/o inorgánicos debido a los procesos de degradación, mineralización y reducción de metales que puedan generarse.

Las características principales de la fotocatalisis heterogénea son:

- Los semiconductores poseen una gran carga superficial.
- Las reacciones ocurren en la interface del material.
- En la solución se presenta más de una fase, ya que el semiconductor es sólido.

Para poder llevar a cabo la fotocatalisis es necesario tener:

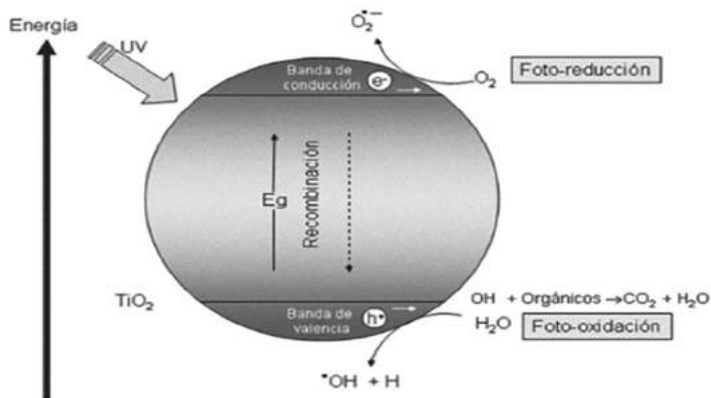
- Luz solar o energía con una lámpara de mercurio o cualquiera que emita radiación de tipo UV.
- Sustrato: Colorantes.
- Oxidante: utilización de aire O_2 o H_2O_2 principalmente.
- Fotocatalizador: semiconductor o semiconductor dopado.

El catalizador activado por la absorción de la luz acelera el proceso interactuando con el reactivo a través de un estado excitado o bien mediante la aparición de pares electrón-hueco si el catalizador es un semiconductor (e^- y h^+) (Garcés et al., 2004). El proceso de fotocatalisis se basa en el mecanismo de formación de pares electrón-hueco, siendo el TiO_2 uno de los catalizadores que posee la característica del electrón solitario distinto en su órbita externa; cuando éste es fotoexcitado pasa a la banda de conducción vacía en segundos. La fotoexcitación deja una banda de valencia sin llenar espacios vacíos, creando así el par electrón hueco (Furube et al., 2001).

En el proceso se producen simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor; los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de fotooxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de fotorreducción. Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con agua o con iones OH^- , generando radicales HO^\bullet y es así como los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas del catalizador, son oxidados por los radicales hidroxilos generados durante el proceso, tal como se muestra en la figura 2 (Pey, s.f). En resumen, se puede decir que los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado.

Otro proceso utilizado en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en aguas residuales es la adsorción, esto mediante la unión de los contaminantes sobre los sitios activos de la superficie de los adsorbentes. Por su parte, los nano-adsorbentes son superiores a los adsorbentes convencionales, ya que su superficie específica es comparativamente más alta y se encuentra asociada a los sitios de sorción, la distancia corta de difusión intra-partícula y el ajuste de tamaño de poro, y la química de superficie. Actualmente con el desarrollo de los nanomateriales, los nanotubos de carbón han probado ser más eficientes respecto del carbón activado en estos procesos de adsorción (Shukla S. P. et al., 2018).

Figura 2. Proceso de formación del par electrón- hueco (Mera et al, 2011)



Procesos combinados

En años recientes los procesos combinados y los híbridos han ganado relevancia en el tratamiento de efluentes textiles. Un proceso combinado es donde dos tratamientos son llevados a cabo secuencialmente, mientras que un proceso híbrido son dos procesos integrados y llevados a cabo al mismo tiempo.

Los procesos combinados pueden ser efectivos en la decoloración de aguas residuales textiles. Estos pueden combinar procesos físicos, químicos y biológicos. Estos procesos aplicados de manera individual son insuficientes para la eliminación de moléculas biodegradables y no biodegradables, sin embargo, los procesos combinados se complementan entre sí para la mejora considerable del tratamiento de las aguas residuales textiles.

Los métodos más importantes usados para remover los colorantes son los procesos de oxidación avanzada (POA), técnicas fotocatalíticas, Fenton, ozonización, sonolisis, enzimas y los procesos biológicos. La producción de intermediarios como los radicales hidroxilos con una fuerte oxidación es la característica de los procesos de oxidación avanzada. Estos procesos son usados para tratar componentes inorgánicos y orgánicos. Debido a la existencia de componentes tóxicos y su resistencia contra la descomposición y degradación biológica en mezclas de contaminantes y también los costos elevados de los POA, ninguno de los dos métodos de tratamiento puede ser usado de manera independiente para la remoción completa de los contaminantes orgánicos. Para resolver este problema, la combinación de los procesos biológicos y los POA son necesarios para el tratamiento de desechos recalcitrantes industriales (Abdi et al., 2017).

Debido a la elevada efectividad y relevancia que tienen en el tratamiento de los efluentes con colorantes tanto los tratamientos a través de POAs como los procesos biológicos, nos enfocaremos a hablar más ampliamente de estos de manera individual en apartados posteriores, asimismo se plantean como una alternativa viable de un proceso combinado.

En función de la interacción que presentan los procesos de tratamiento a utilizar, podemos dividirlos en procesos físico-químicos, procesos químicos-químicos, procesos químicos-biológicos y procesos biológicos-biológicos. Sobre la base de esta división es que abordaremos los procesos combinados.

Procesos físico- químicos combinados

En los procesos combinados físico-químicos, generalmente se usa de manera inicial el proceso químico, sin embargo, después de estos procesos la demanda química de oxígeno y el carbón orgánico total todavía se encuentran presentes, por lo que se usan procesos físicos como la adsorción y la nanofiltración para la eliminación del carbón orgánico total. Las principales incrustaciones como son los cromóforos y auxocromos deben eliminarse antes de aplicar el proceso físico.

Dentro de los sistemas combinados que han presentado mejor desempeño se encuentran las técnicas combinadas de coagulación/floculación y nanofiltración, las cuales son capaces de eliminar altas concentraciones de colorantes. Otro de los procesos que recientemente se están estudiando es el de oxidación electrocatalítica y nanofiltración, los cuales ayudan a disminuir considerablemente la DQO y el color.

Los procesos de adsorción combinados con oxidación catalítica y sistemas de reducción han mostrado eficiencia en la remoción de pequeñas cantidades de colorantes concentrados en soluciones acuosas, en las cuales existe una concentración previa del colorante sobre la superficie de un adsorbente para posteriormente ser separado a través de un proceso de mineralización ya sea por un proceso de oxidación aerobia húmedo o algún otro proceso.

La aplicación de sistemas híbridos basados en el uso de procesos de membrana y fotocatalisis ha resultado una alternativa viable y exitosa en el tratamiento de descargas de colorantes ya que permite resolver problemas relacionados con la separación del fotocatalizador, productos y subproductos de fotodescomposición de la mezcla de reacción, pudiendo estar el catalizador inmovilizado en las membranas o suspendido en la mezcla., sin embargo, la fijación del fotocatalizador frecuentemente propicia una pérdida de fotoactividad (Grzechulska et al., 2010).

El proceso de degradación electroquímico usando diamante dopado y borón, combinado con procesos de filtración por ósmosis inversa/nanofiltración ha lo-

grado reducir el COD en soluciones acuosas de colorantes además de evitar la generación de lodos residuales a lo largo del proceso de electroquímicos, esto en más de un 95%, teniendo la ventaja de no generar lodos residuales. Por su parte, los procesos combinados de membrana/electrólisis han mostrado el aumento en la eficiencia de la remoción de la materia orgánica, nitrógeno y fósforo totales.

Procesos químico-químicos

Uno de los procesos de tratamiento combinado químico-químico que ha sido utilizado para aguas residuales con colorantes es la termólisis/coagulación-floculación, donde este acoplamiento permite la disminución de la cantidad de coagulante requerido para el proceso de tratamiento respecto de los procesos tradicionalmente usados. Asimismo, la aplicación de termólisis catalítica es una opción viable en el proceso combinado señalado anteriormente.

Dentro de algunos sistemas combinados de tratamiento efectivos y ampliamente utilizados se encuentran los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) aplicados junto con la sonolisis/reacciones Fenton, radiación UV/ozonización, radiación de microondas/fotocatálisis, sonolisis/electrólisis (Xiu et al., 2016). Pese a que estos procesos combinados han sido estudiados y probado tener buenos resultados, estos sólo se han realizado a nivel microescala ya que su implementación a escala industrial se ha visto limitada debido a lo complejo de la operación de estos, así como lo costoso que resulta su implementación. Por otro lado, dentro de los beneficios de los procesos combinados con POA's se encuentra que no producen lodos, así como la alta efectividad que presentan en cortos periodos de tiempo en comparación con otros procesos como los biológicos.

Los POA's así como los procesos de fotocatalisis combinados a procesos de adsorción con catalizadores presentan un alta efectividad y facilidad de uso.

Procesos químicos-biológicos

Los procesos químico-biológicos combinados han sido de los más aplicados en los procesos de tratamiento en colorantes, dentro de los procesos probados se encuentra aquel en el cual se probó un sistema de polímero catiónico combinado con una esponja colgada de flujo bajo para colorantes reactivos mostrando una alta eficiencia en la remoción del colorante (90%) así como en la reducción del COD (66.5%) (Xin et al., 2016). Las ventajas que este tipo de sistemas presentan se encuentran las altas cargas orgánicas que pueden tratarse, no presentan problemas de lavado u obstrucción de los reactores, el tiempo de retención de alta biomasa, así como el diseño compacto del reactor. Otra combinación para la remoción del

color y la reducción del COD en efluentes textiles es la del reactor secuencial batch y el proceso de coagulación/floculación, sin embargo, este difiere del proceso anterior ya que presenta una menor remoción del COD.

La aplicación de ozonización junto con biofiltro aerado de flujo ascendente es otra alternativa viable que ha mostrado una alta efectividad en la reducción del COD al usarse en colorantes de tipo azo, presentando una mayor efectividad al someter el efluente a una oxidación previa con ozono ya que se aumenta la biodegradabilidad de estos xenobióticos. Asimismo, el uso de un tratamiento biológico con biopelícula posterior a la aplicación del proceso de ozonización ha sido usado, sin embargo, este presenta el inconveniente de la formación de subproductos tóxicos lo que representa una inversión mayor en el tratamiento. Por su parte, los métodos enzimáticos pueden ser usados para la degradación de los colorantes azo con enzimas como la glucosa oxidasa.

Procesos biológicos-biológicos

Debido a la baja eficiencia existente en los procesos de teñido, los colorantes son vertidos al medio ambiente acumulándose en los cuerpos de agua superficiales provocando diversos efectos adversos relacionados con el Oxígeno Disuelto (OD), la Demanda Bioquímica de Oxígeno, Demanda Química de Oxígeno (DQO), color, entre otros. (Sen et al., 2016), por lo que recientemente se ha investigado sobre los métodos biológicos enfocados como una alternativa ambientalmente amigable para la remediación y tratamiento de estos efluentes previo a su descarga al medio mediante el uso de microorganismos dentro de los que se encuentran los hongos y bacterias, los que se ha demostrado que tienen una alta actividad en el proceso de decoloración, además de una amplia distribución en los sistemas ambientales lo que permite una gran disponibilidad de ellos, además de su elevada y eficiente adaptabilidad a las condiciones presentes en los sistemas contaminados por este tipo de xenobióticos.

Actualmente una gran cantidad de estudios se realizan sobre técnicas de biodegradación de los colorantes textiles entre las que se encuentran lodos activados, filtros percoladores, lodos granulares aeróbicos, lagunas, lechos oxidativos, humedales artificiales, filtros aeróbicos, biorreactores de membrana. Estas técnicas implican el uso de sistemas redóx, tratamientos aneróbicos, aeróbicos y enzimáticos. La biorremediación incluye el cálculo de potencial redóx, el contenido de oxígeno, la concentración de aceptores-donadores de electrones, los productos de degradación, el cambio de pH, temperatura, y la medición de DQO y DBO. (M. Sarvajith et al. 2018). Los sistemas de biorremediación incluyen una gran variedad de microorganismos para la descomposición de colorantes textiles entre

los que se incluyen hongos, bacterias, levaduras ya sea de manera individual o en consorcios bacterianos (Dai et. al., 2016). La decoloración y degradación biológica de los colorantes textiles es ventajosa, ya que es una opción ecológica, amigable con el medio ambiente, eficiente, barata, genera una menor cantidad de lodo, y es eficaz para una gran cantidad de colorantes textiles. (Sen et al. 2016, Srinivasan and Sadasivam, 2018). El uso de sistemas bacterianos para la degradación es de particular interés debido a su facilidad de síntesis, mantenimiento y capacidad inherente para sobrevivir en condiciones estresantes y descomponer los colorantes en productos no tóxicos atribuidos a la presencia de diversas enzimas oxidativas y reductivas para la biotransformación. (Srinivasan and Sadasivam, 2018).

La degradación mediada por bacterias de los colorantes textiles generalmente es inespecífica y más rápida. Los colorantes textiles recalcitrantes que permanecen estables en el medio ambiente pueden ser decolorados por cepas con alta capacidad de degradación y tolerancia. Se pueden usar cultivos puros que garantizan la reproducibilidad y la interpretación eficiente de los datos experimentales, sin embargo, con los consorcios bacterianos se puede incrementar la capacidad de decoloración o degradación de los colorantes textiles. Entre las bacterias usadas para la biodegradación de colorantes se encuentran: *Bacillus sp.*, *Bacillus cereus* (Lalnunhlimi y Krishnaswamy, 2016), *Salmonella sp.*, *Pseudomonas sp.* *Pseudomonas putida* (Ponraj et. al. 2011 y Thao et.al. 2013, Jirasripongpun et al. 2007). El crecimiento celular tiene lugar bajo una mayor aireación, mientras que la decoloración bacteriana se produce en condiciones microaerofílicas o estáticas, a menudo iniciadas por la reducción enzimática de los enlaces. El estado microaerófilo proporciona los beneficios del proceso tanto aeróbico como anaeróbico y las aminas aromáticas obtenidas por decoloración del colorante se degradan y mineralizan aún más en la fase microaerófila. Debido a que la mayoría de colorantes textiles usados son del tipo azo, las investigaciones se centran mucho en la biodegradación de éstos. El uso de cultivos bacterianos únicos para la degradación del colorante azo en condiciones anóxicas presenta resultados prometedores. Algunos microorganismos no adaptados que no se originaron en suelos y aguas contaminados con efluentes textiles pueden decolorar el colorante azoico, lo que indica que los genes enzimáticos que degradan los colorantes pueden existir de forma innata y sobreexpresarse en presencia de los colorantes textiles. Por lo tanto, los microorganismos no adaptados bien estudiados y fácilmente disponibles con capacidad inherente de degradación del colorante son candidatos adecuados para el tratamiento prospectivo de aguas residuales con colorantes textiles. El enfoque de la biología de sistemas para la biorremediación microbiana ayuda a reducir el tiempo y los costos incurridos en el cribado preliminar para identificar cepas factibles para el tratamiento efectivo de los efluentes textiles. El acoplamiento molecular es aplicable para optimizar

y comprender el significado y la interacción entre proteínas y ligandos para mejorar la eficiencia de los procesos de biodegradación. (Srinivasan and Sadasivam, 2018). Los procesos de lodos activados (ASP) son frecuentemente integrados en el tratamiento de efluentes de las empresas textiles. ASP tiene inconvenientes tales como las pobres características de sedimentación de lodos activados, y una eficiencia menor a la óptima para las aguas residuales textiles. En este contexto, la tecnología del lodo granular aeróbico (AGS) es una alternativa prometedora para el agua residual textil compleja. Los sistemas AGS se han aplicado recientemente a gran escala para tratar las aguas residuales a fin de ofrecer un tratamiento mejorado y reducir los costos de capital y operativos. Esta nueva tecnología se basa en un cultivo de gránulos microbianos compactos y densos que prometen muchos beneficios: 1) alta retención de biomasa, 2) mantener microambientes aeróbico-anóxico-anaeróbicos en los gránulos, 3) permitir una sedimentación rápida de la biomasa, 4) exhibir una mayor tolerancia a los tóxicos contaminantes y 5) soportan la fluctuación en cargas orgánicas, AGS es superior en la eliminación de carbono, nitrógeno, fósforo y biodegradación de compuestos tóxicos o recalcitrantes, por lo que se considera para el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales. Solo existen estudios limitados sobre el tratamiento de aguas residuales textiles mediante el sistema AGS en la secuenciación de reactores discontinuos (Sarvajith et al., 2018).

Las aminas aromáticas pueden inactivar la actividad de las bacterias; pero en contraste los hongos pueden degradar componentes orgánicos complejos a través de enzimas ligninolíticas incluyendo las lacasas, manganeso peroxidasa, lignina peroxidasa. Entre los hongos que se han usado para la biodegradación de los colorantes textiles se encuentran: *Corioloopsis sp*, *Penicillium simplicissimum*, *Pleurotus eryngii*, *Aspergillus niger*, *Trametes sp.*, *Trametes versicolor*, *Irpex lacteus*, *Pleurotus ostreatus*, *Pycnoporus sanguineus*, *Pycnoporus cinnabarinus*, *Phlebia tremellosa*, *Ischnoderma resinosa*, *Funalia trogii*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus sulphureus*, *Alternaria solani*, *Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum*, *Neurospora crassa*, and *Phanerochaete chrysosporium*. Otros microorganismos usados han sido las algas como *Stoechospermum marginatum* and *Xanthophyta* alga; *Vaucheria sp.*, *Enteromorpha sp.*, *Shewanella* alga, *Cladophora sp.*

En los ecosistemas naturales, la degradación del colorante no sigue una vía específica. La aparición de diferentes enzimas, tipos de vías de escisión reductivas / oxidativas, presencia de mediadores / potenciadores redox y compuestos inorgánicos produce diversos productos de degradación de los colorantes azoicos. Existen variaciones en la actividad de diferentes enzimas o eficacia de la misma enzima en diferentes poblaciones, en diferentes géneros, especies y cepas de bacterias y hongos. Los colorantes azoicos corresponden a los más estudiados que son defi-

cientes en electrones, estos se someten a escisión reductora por acción de las oxido-reductasas de bacterias anaeróbicas o anaeróbicas facultativas. Los productos decolorados (generalmente aminas aromáticas) se degradan aún más a través de pasos oxidativos. Las diversas enzimas involucradas en la escisión reductiva incluyen azoreductasas, lignina peroxidasa, lacasas, reductasas no específicas (NADH-DCIP reductasa y malaquita verde reductasa), tirosinasa (polifenol oxidasa) y veratrol alcohol oxidasa (VAO). Las actividades de estas enzimas conducen a la producción de diferentes metabolitos que varían en toxicidad y susceptibilidad hacia una mayor degradación. Algunas de las rutas metabólicas propuestas para la biodegradación de colorantes azo se muestran en las figuras 3 y 4.

Conclusiones

Los procesos combinados son una alternativa que nos permitirá aumentar el porcentaje de eliminación de colorantes textiles, que son difícilmente eliminados por un solo método y considerando que la combinación de los procesos de oxidación avanzados combinados con los sistemas microbiológicos, además de incrementar el porcentaje de eliminación de los compuestos se garantiza que no haya una toxicidad y por consiguiente se pueda usar el agua para sistemas de riego.

Agradecimientos

Al revisor interno: Dr. Octavio Olivares Xometl, Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México, Tel 01 222) 229 55 00 ext 5570.

Figura 3. Biodegradación de colorantes azo mediante Hongos (Fuente Solis et.al 2012).

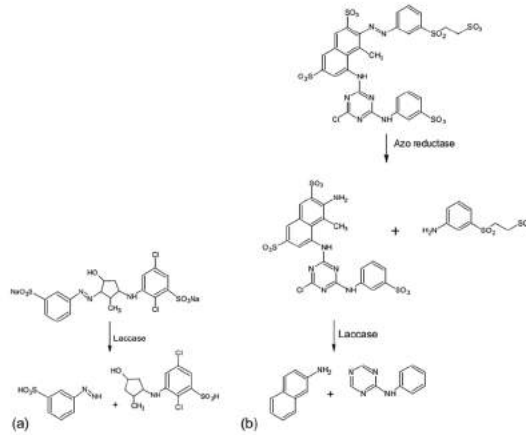
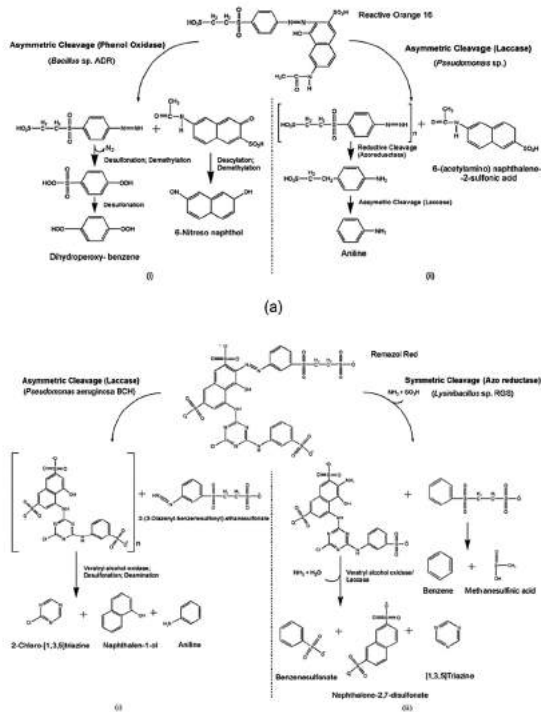


Figura 4. Biodegradación de colorantes azo mediante bacterias (Fuente Rawal et. al. 2016)



Bibliografía

- Abdi Parisa, Farzi Ali, Karimi Afzal. (2017). Application of a hybrid enzymatic and photo-fenton process for investigation of azo dye decolorization on TiO₂/metal-foam catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 71:137–144.
- Asthana M., Kumar A. y Sharma B. S. (2017). Wastewater Treatment. En: Singh R. L. (Ed.) *Principles and Applications of Environmental Biotechnology for a Sustainable Future*. (pp. 174–233).
- Azizi A., Alavi Moghaddam M. R., Maknoon R., Kowsari E. (2015). Innovative combined technique for high concentration of azo dye AR18 wastewater treatment using modified SBR and enhanced Fenton process as posttreatment, *Process Saf. Environ. Prot.* 95: 255–264
- Azizi A., Alavi Moghaddam M.R., Maknoon R., Kowsari E. (2015). Comparison of three combined sequencing batch reactor followed by enhanced Fenton process for an azo dye degradation: Bio-decolorization kinetics study. *J. Hazardous Materials*. 299:343–350.
- Bi N., Zheng H., Zhu Y., Jiang W., Liang B. (2018). Visible-light-driven photocatalytic degradation of non-azo dyes over Ag₂O and its acceleration by the addition of an azo dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6: (3150–3160).
- Buscio V., Marín M. J., Crespi M., Gutiérrez-Bouzán C. (2015). Reuse of textile wastewater after homogenization-decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes. *Chem. Eng. J.* 265: 122–128.
- Brown, M. A, De Vito, S.C., *Crit. Rev. Environ.Sci, Technol.*
- Cortazar. M. A, González.R. C, Coronel. O. C, Escalante. L. J, Castro. R. J, Villagómez. I.R. (2012). Biotechnology applied to the degradation of textile industry dyes. *Universidad y Ciencia* 28: 187–199.
- Dai R., Chen X., Luo Y, Ma P., Ni S., Xiang X., Li G. (2016). Inhibitory effect and mechanism of azo dyes on anaerobic methanogenic wastewater treatment: Can redox mediator remediate the inhibition?. *Water Research* 104:408–417.
- Fatima. M, Farooq. R, Lindström. R.W, Saeed. M. (2017). A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery. *Journal of Molecular Liquids* 246: 275–281.
- Furube, A., Asahi, T., Masuhara, H., Yamashita, H., Anpo, M., (2001). Direct observation of a picosecond charge separation process in photoexcited platinum-loaded TiO₂ particles by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 336, (424–430).

- Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., y Santamaría Arango, J. J. (2004). Photocatalysis as an alternative to treat waste water. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), 10.
- Grzechulska-Damszel J., Mozia S., Morawski A. W. (2010). Integration of photocatalysis with membrane processes for purification of water contaminated with organic dyes.
- Hasanbeigi A., Price L. (2015). A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. *Journal of Cleaner Production* 95: 30-44
- Hernández, Juan M.; García, Luz A.; García, Ricardo; Cueto, Arturo; Carmona, Juan A. (2012). Estudio Cinético de la Fotodegradación del Naranja de Metilo en presencia de TiO₂: Efecto de la fuente de radiación U.V., Concentración del Azo-colorante y del Catalizador. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2), 25-34.
- Hossain L., Kanti S., Samad K. M. (2018). Evaluation of present and future wastewater impacts of textiledyeing industries in Bangladesh. *Environmental Development* 26: 23-33.
- Jirasripongpun, K.; Nasanit, R.; Niruntasook, J.; and Chotikasatian, B. (2007). Decolorization and Degradation of C. I. Reactive Red 195 by *Enterobacter* sp. *Thammasat. Int. J. Sci. Technol.* 12 (6), 6-11.
- Lalnunhlimi, S. and Krishnaswamy, V. (2016). Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. *Brazilian journal of microbiology.* 47, 39-46
- Lizhu C., Laili W., Xiongying W., Xuemei D., (2017). A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry. *Journal of Cleaner Production* 143: 1137-1143
- Meng Nan Chong, Bo Jin, Christopher W.K. Chow, Chris Saint. (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44: 2997-3027.
- Moeller Chávez, G.; Sandoval Yoval, L.; Mijaylova Nacheva, P. (2013) Evaluación de diferentes procesos de tratamiento para la remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil. *IMTA. Coordinación de Tratamiento y Calidad del Agua*, 5-11.
- Nacéra Z, et al., (2017). Comparative study of discoloration of mono-azo dye by catalytic oxidation based on wells-dawson heteropolyanion catalyst, 2-7
- Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, L., Macoveanu, M. y Kettrup, A. (2004) Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes-a comparative study. *Dyes Pigm.* 60(1): 61-68.

- Pey Clemente, J. (s.f) Aplicación de procesos de Oxidación Avanzada (Fotocatalisis solar) para tratamiento y Reutilización de efluentes Textiles. Tesis de Licenciatura. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universidad Politécnica de Valencia.
- Ponraj, M.; Gokila, G.; and Zambare, V. (2011). Bacterial decolorization of textile dye- orange 3r. *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*. 2 (1), 168-177.
- Rulkens W. (2008). Increasing significance of advanced physical/chemical processes in the development and application of sustainable wastewater treatment systems. *Front. Environ. Sci. Engin. China*. 2(4): 385-396.
- Rawat D., Mishra V., Shyam Sharma R. 2016. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. *Chemosphere* 155:591-605
- Sarvajith M., G. Reddy K.K., Nancharaiah V. (2018). Textile dye biodecolourization and ammonium removal over nitrite in aerobic granular sludge sequencing batch reactors *Journal of Hazardous Materials* 342:536-543.
- Sen K.S., Raut S., Bandyopadhyay P., Raut S. (2016). Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review. *fungus biology reviews* 30: 112-133.
- Scott J.P y Ollis D.F. (1995) Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environ. Progress*, 14: 88-103.
- Shulka S. P., Kumar S., Gita S., Bharti V. S., Kumar K., Bhuvaneswari G. R. 2018. Recent Technologies for Wastewater Treatment: A Brief Review. En: Jana B. B., Mandal R. N. y Jayasankar P. (Ed.), *Wastewater Management Through Aquaculture*. (pp. 225-234). República de Singapur, Singapur: Springerlink.
- Solís M., Solís A., Pérez H.I., Manjarrez N., Flores M. 2012.
- Srinivasan S., Sadasivam S. K. (2018). Exploring docking and aerobic-microaerophilic biodegradation of textile azo dye by bacterial systems. *Journal of Water Process Engineering* 22:180-191. Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochemistry* 47: 1723-1748.
- Thao P.T., Hsiang-Chien K., Ruey-Shin J., Chi-Wei L. (2013). Kinetic characteristics of biodegradation of methyl orange by *Pseudomonas putida* mt2 in suspended and immobilized cell systems. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44:780-785
- Vítor J.P. Vilar, Camila C. Amorim, Gianluca Li Puma, Sixto Malato, Dionysios D. Dionisiou. (2017) Intensification of photocatalytic processes for niche applications in the area of water, wastewater and air treatment, *Chemical Engineering Journal* 310: 329-330.

- Vulliet E. Emmelin C. Chovelon J. Guillard C. & Herrmann J.M. (2013) Photocatalytic degradation of the herbicide cinosulfuron in aqueous TiO₂ suspension. *Environ Chem Lett* 1: (62–67).
- Xin-Hui Su C., Wei Low L., Tow Teng T., Shian Wong Y. (2016). Combination and hybridization of treatments in dye wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4: (3618-3631).

Tópicos sobre contaminantes y contaminación del agua

Se terminó de imprimir
en octubre de 2019
Tiraje: 100 ejemplares

El agua es indispensable para la vida y el acceso a ella y al saneamiento no sólo es un derecho humano sino que se considera como un factor indispensable en cualquier análisis relacionado con la pobreza, pues un servicio inadecuado de agua y saneamiento aumenta los costos de subsistencia para la población más marginada, disminuyendo su potencial de ingresos y aumentando los riesgos para su vida. Uno de los problemas más acuciantes es la contaminación del agua, proceso inevitable que se origina en su uso cotidiano en todas las actividades humanas. La presencia de los diferentes contaminantes en el medio acuático implica serios riesgos y amenazas a la salud humana y en general de los ecosistemas.

En México el tratamiento del agua residual no llega a superar el 70% del agua colectada en los sistemas de drenaje. Un número considerable de hogares, sobre todo en el medio rural, no están conectados a redes de drenaje, significando esto serios problemas ambientales y por lo tanto sociales y económicos en la región. Atendiendo a estos problemas un colectivo de investigadores de México y otros países, que actualmente suman 187 miembros, decidió abordar algunos problemas de la contaminación y los contaminantes del agua, haciendo énfasis en algunas alternativas de tratamiento. Esta obra es la materialización de esta idea que, como toda obra, no puede abarcar todo el Universo de problemas y soluciones, relacionadas con el tema. El colectivo de autores reconoce el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, cuyo aporte económico permite la publicación de esta obra.



ISBN 978-607-437-507-7



9 786074 375077