



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

**APLICACIÓN DE METALES RECUPERADOS DE UN EFLUENTE
METALÚRGICO EN LA BIODEGRADACIÓN DE ANTIVIRALES EN
REACTORES ANAEROBIOS DE FLUJO ASCENDENTE**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA

FRANCISCO JAVIER MARES CARBAJAL

TUTOR

DR. FRANCISCO JAVIER CERVANTES CARRILLO
INSTITUTO DE INGENIERÍA, CAMPUS JURQUILLA

COMITÉ TUTOR

DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ
INSTITUTO DE INGENIERÍA, CAMPUS JURQUILLA
DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA (IMTA)

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO DE ARTEAGA. OCTUBRE 2022.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

**APLICACIÓN DE METALES RECUPERADOS DE UN EFLUENTE METALÚRGICO EN
LA BIODEGRADACIÓN DE ANTIVIRALES EN REACTORES ANAEROBIOS DE
FLUJO ASCENDENTE**

TESIS

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA**

PRESENTA

FRANCISCO JAVIER MARES CARBAJAL

TUTOR PRINCIPAL

**DR. FRANCISCO JAVIER CERVANTES CARRILLO
(INSTITUTO DE INGENIERÍA, CAMPUS JURQUILLA)**

COMITÉ TUTOR

**DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ
INSTITUTO DE INGENIERÍA, CAMPUS JURQUILLA
DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA**

Jurado

Presidente: Dr. Adalberto Noyola Robles, Instituto de Ingeniería.

Secretario: Dra. Petia Mijaylova Nacheva, Instituto Mexicano de Tecnología del agua.

1 er. Vocal: Dr. Germán Buitrón Méndez, Instituto de Ingeniería. Campus Juriquilla.

2 do. Vocal: Dr. Juan Ernesto Ramírez Juárez, Universidad Autónoma de Zacatecas.

3 er. Vocal: Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo, Instituto de Ingeniería. Campus Juriquilla.

Lugar donde se realizó la investigación:

Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas.

Unidad Académica Juriquilla, Instituto de Ingeniería, UNAM

Director de tesis

Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo

Sustentante

Francisco Javier Mares Carbajal

Financiamiento

El trabajo experimental de esta tesis se financió con el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT TA100120 y PAPIIT TA200122) otorgados por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM.

Francisco Javier Mares, agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar estudios de maestría (1083412).

Agradecimientos

Al Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo, por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación, trabajar bajo su tutoría, y brindarme su apoyo, experiencia y conocimiento para el desarrollo de este proyecto.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM por la formación y enseñanza académica brindadas.

A la Dra. Petia Mijaylova y al Dr. Germán Buitrón por los consejos, la orientación y sus comentarios valiosos que hicieron que este trabajo se enriqueciera.

Al Dr. Juan Ernesto Ramírez y al Dr. Adalberto Noyola por contribuir con sus observaciones para la mejora de este proyecto.

A la Mtra. Gloria Moreno y al Mtro. Jaime Pérez, por las capacitaciones proporcionadas para el manejo de los equipos y el uso de las diferentes técnicas analíticas en el laboratorio.

Al Lic. Javier Villanueva y al Ing. Ángel Hernández por su apoyo en los trámites administrativos y por el apoyo técnico.

En C.U. agradezco a la Ing. Cristina Aráoz y a Lucy Correa por el apoyo y la paciencia para realizar todos los trámites a distancia.

A mis compañeros de grupo Carolina, Sergio, Karen, Carlos y Luis, por compartir su conocimiento y brindarme su apoyo en el laboratorio.

“En algún lugar, algo increíble está esperando a ser descubierto”

Carl Sagan

Dedicatoria

A mi papá, que a pesar de que no está presente físicamente, desde dónde está cuida de mis pasos y me va guiando por el camino correcto para llegar a mis metas.

A mi mamá, que siempre me ha apoyado incondicionalmente en todo lo que me he propuesto, dándome la libertad de elegir lo que deseo hacer de mi vida y dándome las armas necesarias para lograr mis metas.

A mi hermana, por sus palabras de aliento en los momentos difíciles.

A mi querido amigo José Antonio, gracias por siempre hacerme ir por más, por tu apoyo y por tus palabras de aliento, por tu ayuda, paciencia y por contagiarme de esa motivación que me ha impulsado a superarme en diferentes aspectos de mi vida personal y profesional.

“El estudio no se mide por el número de páginas leídas en una noche, ni por la cantidad de libros leídos en un semestre. Estudiar no es un acto de consumir ideas, sino de crearlas y recrearlas”

Paulo Freire

Artículo

Mares-Carbajal F. J., Espinosa-Arzate, M. C., Ramírez-Montoya L. A., Pat-Espadas, A. M., Ramírez, J. E., Rangel-Méndez, J. R., Ascacio Valdés, J. A., N. Aguilar, C., Mijaylova P., Buitrón G., Cervantes F. J. (Sometido). Biocatalyst developed with recovered iron-rich minerals enhances the biotransformation of SARS-CoV-2 antiviral drugs in anaerobic bioreactors. *J. Water Proc. Eng.*

Sometido en la revista *Journal of Water Process Engineering*, en proceso de revisión.

Resumen

Recientemente, se ha detectado un nuevo grupo de contaminantes emergentes en las aguas residuales, los antivirales. Entre sus principales características destacan su alta persistencia para ser removidos mediante los sistemas de tratamiento convencionales. Sin embargo, al combinar los métodos de tratamiento tradicionales con otros procesos, por ejemplo, con la adición de metales que actúen como catalizadores, se puede lograr la degradación de dichos compuestos. En este sentido, los metales recuperados de efluentes industriales pueden ser aplicados en sistemas de tratamiento anaerobios convencionales. Los metales estarán soportados sobre la biomasa del consorcio metanogénico empleado para permitir su inmovilización en el sistema de tratamiento.

Aplicando los metales recuperados de un efluente industrial, en un consorcio metanogénico en reactores anaerobios de flujo ascendente, se logró enriquecer una comunidad microbiana con nanopartículas de hierro, níquel, circonio y manganeso. El proceso se evaluó en dos reactores, uno de control y otro de estudio, enriquecido con metales. Los reactores se utilizaron para la degradación de dos antivirales, ribavirin y tenofovir. Se lograron porcentajes de eliminación de 97.42% y 94.73%, para el ribavirin y tenofovir, respectivamente, en el reactor de estudio (enriquecido con metales), mientras que en el reactor control se obtuvieron eficiencias de 58.48% para el ribavirin y 34.29% para el tenofovir. Estudios adicionales, llevados a cabo con cromatografía líquida acoplada a espectroscopia de masas, permitieron identificar diversos metabolitos derivados de la biodegradación de ribavirin y tenofovir por el consorcio anaerobio aplicado en los reactores.

La estabilidad de los reactores se evaluó mediante la determinación del pH, el consumo de sustrato (glucosa) y la producción de biogás. El pH en el reactor control y estudio durante la degradación del ribavirin fue de 7.37 y 7.46, respectivamente. En el caso del tenofovir, fue de 7.32 y 7.28, respectivamente. El consumo de sustrato durante la degradación del ribavirin fue de 95.56% para el reactor de estudio y de 96.77% para el reactor control. Por otra parte, durante la degradación del tenofovir, el consumo de sustrato en el reactor control y estudio fue de 95.64% y 87.71%, respectivamente.

Durante la degradación de los antivirales, se monitoreó la composición del biogás producido en ambos reactores. Durante la degradación del ribavirin, el contenido de CH_4 en el biogás producido, en el reactor control, fue de 68.49%, mientras que el contenido en el biogás producido en el reactor estudio fue de 30.80%. Mientras tanto, durante la degradación del tenofovir, el contenido de metano en el biogás producido fue de 52.87% y 41.57% para el reactor control y el de estudio, respectivamente.

Adicionalmente, se evaluó la reducción de Fe(III) a Fe(II) en el reactor de estudio durante la degradación de ambos antivirales, obtenido una reducción promedio de 3.66 mg L^{-1} durante la degradación del ribavirin, mientras que durante la degradación del tenofovir, la reducción promedio alcanzó 1.14 mg L^{-1} . Se sugiere que este proceso de reducción de Fe(III) jugó un papel importante en la biodegradación de ambos antivirales estudiados. Además, se obtuvo evidencia, por medio de incubaciones con metano marcado ($^{13}\text{CH}_4$), que el proceso de oxidación anaerobia de metano, acoplada a la reducción de Fe(III) es llevada a cabo por el consorcio anaerobio enriquecido con metales. Estos resultados podrían explicar también el menor contenido de metano que se observó en el reactor operado con biomasa enriquecida con metales, comparado con el reactor control.

Finalmente, se estudió la sorción de los antivirales sobre el lodo granular anaerobio, observando que el tenofovir tiene más sorción sobre el lodo que el ribavirin, siendo el modelo de Langmuir el modelo que mejor ajuste presentó para las isothermas de sorción experimentales, con un valor de $R^2 = 0.9962$. Para el caso del tenofovir, el valor máximo de la capacidad de sorción monocapa obtenido en el reactor control fue de 0.0053 mg g^{-1} , mientras que, para el reactor de estudio, la capacidad de sorción monocapa fue de 0.1047 mg g^{-1} . Para el caso del ribavirin, el valor máximo de la capacidad de sorción monocapa para el reactor control y de estudio fue de 0.0012 mg g^{-1} y 0.0025 mg g^{-1} , respectivamente. Tomando en cuenta estos valores de absorción máxima en pruebas en lote, se realizó una estimación de la contribución del proceso de sorción en la eliminación de ambos antivirales, obteniéndose una contribución del 36% de remoción en el reactor control y 56 % de remoción en el reactor estudio para ribavirina y 41 y 56% de remoción en el reactor control y estudio, respectivamente, para el caso del tenofovir. Nos obstante, estos valores podrían estar sobre-estimados, considerando que la capacidad de sorción es mucho menor en sistemas en continuo que en pruebas en lote.

Con los resultados obtenidos se demuestra que el concepto de biocatálisis propuesto tiene un gran potencial para ser aplicado en aquellos sistemas donde es común encontrar contaminantes emergentes, tales como en los efluentes derivados de los hospitales y de la industria farmacéutica.

Palabras clave: bacterias hierro-reductoras, biocatálisis, metanogénesis, ribavirin, tenofovir.

Abstract

Recently, a new group of emerging contaminants has been detected in wastewater, the antivirals. Among their main characteristics include high persistence to be removed by conventional treatment systems. However, by combining traditional treatment methods with other processes; for example, with the addition of metals that act as catalysts, the degradation of such compounds can be achieved. In this sense, metals recovered from industrial effluents can be applied in conventional anaerobic treatment systems. The metals will be supported by the biomass of the methanogenic consortium used to allow their immobilization in the treatment system.

By applying metals recovered from industrial effluent, in a methanogenic consortium in upflow anaerobic reactors, it was possible to enrich a microbial community with nanoparticles of iron, nickel, zirconium, and manganese. The process was evaluated in two reactors, one for control and the other for study, enriched with metals. The reactors were used for the degradation of two antivirals, ribavirin and tenofovir. Removal efficiencies of 97.42% and 94.73% were achieved for ribavirin and tenofovir, respectively, in the study reactor (enriched with metals), while 58.48% for ribavirin and 34.29% for tenofovir were obtained in the control reactor. Additional analysis carried out by HPLC-MS revealed several intermediates derived from the biodegradation of ribavirin and tenofovir by the anaerobic consortium applied in the reactors.

The stability of the reactors was evaluated by determining the pH, the consumption of substrate (glucose), and the production of biogas. The pH in the control and study reactor during ribavirin degradation was 7.37 and 7.46, respectively. In the case of tenofovir, it was 7.32 and 7.28, respectively. Substrate consumption during ribavirin degradation was 95.56% for the study reactor and 96.77% for the control reactor. On the other hand, during tenofovir degradation, the consumption of substrate in the control and study reactors was 95.64% and 87.71%, respectively.

During the degradation of the antivirals, the composition of the biogas produced in both reactors was monitored. During ribavirin degradation, the CH₄ content in the biogas produced in the control reactor was 68.49%, while the content in the biogas produced in the study reactor was 30.80%. Meanwhile, during tenofovir degradation, the methane content in the biogas produced was 52.87% and 41.57% for the control and study reactors, respectively.

Additionally, the reduction of Fe(III) to Fe(II) was evaluated in the study reactor during the degradation of both antivirals, obtaining an average reduction of 3.66 mg L⁻¹ during the degradation of ribavirin, while that during the degradation of tenofovir, the average reduction reached 1.14 mg L⁻¹. It is suggested that this Fe(III) reduction process played an important role in the biodegradation of both antivirals studied. In addition, evidence was obtained, utilizing incubations with labeled methane (¹³CH₄), that the anaerobic oxidation of methane, coupled with the reduction of Fe(III), is carried out by the anaerobic consortium enriched with metals. These results could also explain the lower methane content observed in the reactor operated with biomass enriched with metals, compared to the control reactor.

Finally, the sorption of the antivirals on the anaerobic granular sludge was studied, observing that tenofovir has more sorption on the sludge than ribavirin, with the Langmuir model being the model that presented the best fit for the experimental sorption isotherms with a value of Average R² of 0.9962. In the case of tenofovir, the maximum value of the monolayer sorption capacity obtained in the control reactor was 0.0053 mg g⁻¹, while for the study reactor, the monolayer sorption capacity was 0.1047 mg g⁻¹. In the case of ribavirin, the maximum value of monolayer sorption capacity for the control and study reactors was 0.0012 mg g⁻¹ and 0.0025 mg g⁻¹, respectively. Considering these values of maximum sorption in batch tests, an estimation of the contribution of the sorption process in the elimination of both antivirals was made, obtaining a contribution of 36% removal in the control reactor and 56% removal in the study reactor for ribavirin, and 41 and 56% removal in the control and study reactor, respectively, in the case of tenofovir. However, these values could be over-estimated, considering that the sorption capacity is much lower in continuous systems than in batch tests.

With the results obtained, it is shown that the proposed biocatalysis concept has great potential to be applied in those systems where it is common to find emerging contaminants, such as in the effluents derived from hospitals and the pharmaceutical industry.

Keywords: iron-reducing bacteria, biocatalysis, methanogenesis, ribavirin, tenofovir.

Tabla de contenido

JURADO	II
FINANCIAMIENTO	III
AGRADECIMIENTOS	IV
DEDICATORIA	V
ARTÍCULO	VI
RESUMEN	VII
ABSTRACT	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	XII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
GLOSARIO	XV
CAPÍTULO 1. PROBLEMÁTICA Y OBJETIVOS	14
1.1 INTRODUCCIÓN.....	14
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	15
1.3 HIPÓTESIS.....	16
1.4 OBJETIVOS.....	16
1.4.1 <i>Objetivo general</i>	16
1.4.2 <i>Objetivos específicos</i>	16
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	14
2.1 ACERO INOXIDABLE Y SUS EFLUENTES.....	14
2.1.1 <i>Características de efluentes de la industria metalúrgica</i>	16
2.2 TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE METALES PESADOS.....	19
2.2.1 <i>Tecnologías convencionales</i>	19
2.2.2 <i>Tecnologías no convencionales</i>	21
2.3 RIESGOS EN LA SALUD Y EN EL MEDIO AMBIENTE POR EL VERTIDO DE METALES PESADOS.....	25
2.4 DESNITRIFICACIÓN DE EFLUENTE DE LA INDUSTRIA DEL ACERO INOXIDABLE.....	27
2.4.1 <i>Proceso de desnitrificación en la recuperación de metales</i>	29
2.4.2 <i>Efecto de los metales pesado en el proceso de desnitrificación</i>	30
2.4.3 <i>Efecto del nitrato en el medio ambiente y en la salud</i>	31
2.5 CONTAMINANTES EMERGENTES.....	31
2.5.1 <i>Legislación sobre los contaminantes emergentes</i>	33
2.5.2 <i>Clasificación de los contaminantes emergentes</i>	33
2.5.3 <i>Efecto de los contaminantes emergentes en la salud y el medio ambiente</i>	35
2.5.4 <i>Métodos de detección de contaminantes emergentes en aguas residuales</i>	36
2.5.5 <i>Tecnologías para el tratamiento o eliminación de contaminantes emergentes</i>	37
2.5.5.1 <i>Adsorción</i>	37
2.5.5.2 <i>Tecnologías de membranas</i>	37
2.5.5.3 <i>Procesos de oxidación avanzada</i>	37
2.5.5.4 <i>Humedales artificiales</i>	37
2.6 ANTIVIRALES Y SU RELACIÓN CON SARS-CoV-2.....	38
2.6.1 <i>Ribavirin y tenofovir, su presencia en aguas residuales</i>	39

2.7 METALES CATALÍTICOS Y SU APLICACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES	43
2.7.1 Aplicaciones en la biodegradación de contaminantes emergentes	43
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS	45
3.1 RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DEL EFLUENTE METALÚRGICO.....	45
3.1.1 Recuperación de metales precipitados.....	45
3.1.2 Caracterización fisicoquímica de los metales precipitados	45
3.2 DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES	46
3.2.1 Obtención del lodo granular anaerobio	46
3.2.2 Potencial bioquímico de metano y máxima producción de metano	46
3.3.3 Degradación de contaminantes emergentes en reactores UASB.....	47
3.3.4 sorción del antiviral sobre la biomasa.....	49
3.3.5 Prueba de actividad metanotrófica.....	50
3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS	50
3.4.1 Análisis por difracción de rayos X.....	50
3.4.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido acoplada inductivamente a espectroscopía de energías dispersivas (SEM-EDS)	51
3.4.3 Determinación de sólidos suspendidos totales y volátiles (SST y SSV)	51
3.4.4 Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	51
3.4.5 Determinación del pH.....	51
3.4.6 Análisis de CH ₄ y CO ₂	51
3.4.7 Cuantificación de antivirales y seguimiento de degradación	52
3.4.8 Cuantificación de metales	52
3.4.9 Determinación de hierro ferroso (Fe ²⁺).....	52
3.4.10 Determinación de la actividad metanotrófica.....	52
3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	53
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
4.1 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS METALES RECUPERADOS	54
4.1.1 Difracción de rayos X (DRX).....	55
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido acoplado a espectroscopía de energías dispersivas	56
4.1.3 Cuantificación de los elementos presentes en los minerales recuperados.....	57
4.2 PRUEBA DE TOXICIDAD DE METALES SOBRE EL CONSORCIO METANOGÉNICO	58
4.3 SEGUIMIENTO DE LA ESTABILIDAD DE LOS REACTORES UASB.....	60
4.3.1 Evaluación de pH.....	60
4.3.2 Consumo de sustrato (DQO).....	61
4.3.4 Producción de metano	63
4.3.4.1 Metanotrofia en la degradación de antivirales	65
4.4 DEGRADACIÓN DE LOS ANTIVIRALES	67
4.4.1 Degradación de Ribavirin y Tenofovir	68
4.4.3 Reducción de hierro férrico durante la degradación del ribavirin y tenofovir	71
4.4.3.1 Difracción de rayos X del lodo granular anaerobio	73
4.5 CUANTIFICACIÓN DE LOS ANALITOS EN EL EFLUENTE DEL REACTOR DE ESTUDIO.....	74
4.6 SORCIÓN DE LOS ANTIVIRALES EN LA BIOMASA	75
4.7 DETERMINACIÓN DE METABOLITOS EN LA DEGRADACIÓN DEL RIBAVIRIN Y TENOFOVIR	77
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	80
5.1 CONCLUSIONES.....	80
5.2 PERSPECTIVAS	80

ANEXOS.....	82
ANEXO 1. PRESENTACIÓN EN EVENTOS.....	82
ANEXO 2. METODOLOGÍAS ESPECÍFICAS Y CURVAS DE CALIBRACIÓN	83
A2.1 Sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV)	83
A2.2 Determinación de biogás	83
A2.2.1 Metano CH ₄	84
A2.2.2 Dióxido de carbono CO ₂	84
A2.3 Cuantificación de antivirales.....	85
A2.3.1 Ribavirin y tenofovir.....	85
A2.4 Metodología para determinar hierro ferroso (Fe ²⁺).....	87
A2.5 Determinación del proceso metanotrófico en el consorcio metanogénico	88
A2.6 Modelos de sorción	92
ANEXO 3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	94
A3.1 Análisis estadístico para los datos de PBM.....	94
A3.2 Análisis estadístico para los datos de pH.....	94
A3.3 Análisis estadístico para los datos de DQO.....	95
A3.4 Análisis estadístico para los datos de degradación	96
A3.5 Análisis estadístico para los datos de producción de metano.....	97
A3.6 Análisis estadístico para los datos de determinación de hierro férrico.....	97
ANEXO 4. ACERVO FOTOGRÁFICO Y EXPERIMENTAL	99
BIBLIOGRAFÍA	101

Índice de tablas

TABLA 1. COMPILACIÓN DE DIVERSOS AUTORES QUE REPORTAN LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DEL ACERO INOXIDABLE.....	16
TABLA 2. COMPARATIVA DEL EFLUENTE DE LA INDUSTRIA DEL ACERO INOXIDABLE CON OTROS EFLUENTES METALÚRGICOS	18
TABLA 3. DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES, EMPLEADAS EN LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS PRESENTES EN EL AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL	22
TABLA 4. DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS NO CONVENCIONALES, EMPLEADAS EN LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS PRESENTES EN EL AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL	24
TABLA 5. SÍNTOMAS DE INTOXICACIÓN POR LA PRESENCIA DE METALES PESADOS Y SUS NIVELES MÁXIMOS DE INGESTA ESTABLECIDOS POR USEPA Y NOM 127-SSA1-1994. (DOF, 1994, USEPA 2016)	26
TABLA 6. PARÁMETROS DE DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES CONFORME A LA NOM-001-SEMARNART-2021, NOM-002-SEMARNART-1996, NOM – CCA – 031 ECOL – 1993 Y LA USEPA (DOF, 2021. DOF, 1993. USEPA, 2008b).....	27
TABLA 7. CONTAMINANTES EMERGENTES LISTADOS COMO CONTAMINANTES PRIORITARIOS POR LA UNIÓN EUROPEA (USEPA 2016)	32
TABLA 8. DESCRIPCIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES MÁS COMUNES EN AGUAS RESIDUALES	34
TABLA 9. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL RIBAVIRIN Y TENOFOVIR	40
TABLA 10. CARGA AMBIENTAL DE RIBAVIRIN Y TENOFOVIR EN AGUAS RESIDUALES ANTES DE LA PANDEMIA DE SARS-COV-2	42
TABLA 11. CARGA AMBIENTAL DE RIBAVIRIN Y TENOFOVIR EN AGUAS RESIDUALES DURANTE LA PANDEMIA DE SARS-COV-2	42
TABLA 12. RELACIÓN PESO MINERAL - PESO BIOMASA	46
TABLA 13. SOLUCIÓN DE MEDIO MINERAL Y SOLUCIÓN DE OLIGOELEMENTOS EMPLEADA (PAT-ESPADAS ET AL., 2015)	47
TABLA 14. CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DEL PBM Y LA MÁXIMA PRODUCCIÓN DE METANO (ADAPTADO DE WANG ET AL., 2014)	47
TABLA 15. CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LOS REACTORES UASB EN LA DEGRADACIÓN DE LOS ANTIVIRALES.....	49
TABLA 16. CONDICIONES PARA LA DETERMINACIÓN DEL RIBAVIRIN Y TENOFOVIR MEDIANTE HPLC	52
TABLA 17. COMPOSICIÓN ELEMENTAL OBTENIDA MEDIANTE SEM-EDS.....	56
TABLA 18. DETERMINACIÓN MEDIANTE ICP-OES DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN LA MUESTRA DE METALES RECUPERADOS	57
TABLA 19. VELOCIDADES DE PRODUCCIÓN DE CH ₄	59
TABLA 20. CUANTIFICACIÓN DE LOS ANALITOS DURANTE LA DEGRADACIÓN DE LOS ANTIVIRALES.....	74
TABLA 21. DATOS PARA LA ISOTERMA DE LANGMUIR PARA LOS ANTIVIRALES RIBAVIRIN Y TENOFOVIR.....	76
TABLA A2 - 1. DATOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DEL CH ₄	84
TABLA A2 - 2. DATOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CO ₂	85
TABLA A2 - 3. DATOS DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DEL A) RIBAVIRIN Y B) TENOFOVIR	86
TABLA A2 - 4. DATOS OBTENIDOS PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE Fe ²⁺	88
TABLA A2 - 5. DATOS OBTENIDOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DEL HIERRO (II)	89
TABLA A2 - 6. DATOS OBTENIDOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE ¹³ CO ₂	90
TABLA A2 - 7. DATOS OBTENIDOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE ¹³ CH ₄	90
TABLA A3 - 1. ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS DATOS DE PRODUCCIÓN BIOQUÍMICA DE METANO	94
TABLA A3 - 2. ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS DATOS OBTENIDO DEL VALOR DE PH EN LA OPERACIÓN DE LOS REACTORES	95
TABLA A3 - 3. ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS DATOS OBTENIDOS DEL CONSUMO DE SUSTRATO EN LA OPERACIÓN DE LOS REACTORES	95
TABLA A3 - 4. ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS DATOS OBTENIDOS DURANTE EL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE LOS ANTIVIRALES	96
TABLA A3 - 5. ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS DATOS OBTENIDOS DE LA PRODUCCIÓN DE METANO.....	97
TABLA A3 - 6. ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS DATOS OBTENIDOS DE LA REDUCCIÓN DE HIERRO FERROSO	97

Índice de figuras

FIGURA 1. PRODUCCIÓN DE ACERO BRUTO REPORTADO HASTA NOVIEMBRE DE 2021 (WORLDSTEEL, 2021)	14
FIGURA 2. TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES PARA ELIMINAR METALES PESADOS. (ADAPTADO DE CAVIEDES RUBIO ET AL., 2015).....	20
FIGURA 3. TECNOLOGÍAS NO CONVENCIONALES PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS. (ADAPTADO DE CAVIEDES RUBIO ET AL., 2015)	21
FIGURA 4. ESQUEMA DEL CICLO BIOGEOQUÍMICO DEL NITRÓGENO (ADAPTADO DE: JIMÉNEZ-LEIVA 2020).....	28
FIGURA 5. VÍA DE DESNITRIFICACIÓN COMPLETA CON LAS ENZIMAS REDUCTASA Y EL EQUIVALENTE DE ELECTRONES ACEPTADOS PARA CADA PASO. (NAR; NITRATO REDUCTASA, NIR; NITRITO REDUCTASA, NOR; ÓXIDO NÍTRICO REDUCTASA, NOS; ÓXIDO NITROSO REDUCTASA), (DI CAPUA ET AL., 2019)	29
FIGURA 6. CLASIFICACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES (BILAL ET AL., 2019)	33
FIGURA 7. RESUMEN DE LOS PRINCIPALES EFECTOS DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES SOBRE LA SALUD DE LOS SERES HUMANOS (RATHI ET AL., 2021)	36
FIGURA 8. ESTRUCTURAS QUÍMICAS DEL A) RIBAVIRIN Y B) TENOFOVIR	40
FIGURA 9. CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL Y DIAGRAMA PARA LA DEGRADACIÓN DE LOS ANTIVIRALES, DE LADOS IZQUIERDO SE OBSERVA EL REACTOR CONTROL (LODO ANAEROBIO) Y DE LADO DERECHO (LODO ANAEROBIO CON METALES AÑADIDOS).	49
FIGURA 10. MINERALES RECUPERADOS DE LOS EFLUENTES DEL ACERO INOXIDABLE	54
FIGURA 11. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DE LOS METALES RECUPERADOS DEL EFLUENTE METALÚRGICO	55
FIGURA 12. MICROGRAFÍA Y MAPA DE COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LOS MINERALES PRECIPITADOS.....	57
FIGURA 13. PRODUCCIÓN DE CH ₄ EN LAS PRUEBAS BIOQUÍMICAS DE METANO	59
FIGURA 14. EVALUACIÓN DEL PH EN LOS REACTORES DURANTE LA DEGRADACIÓN DE A) RIBAVIRIN Y B) TENOFOVIR.....	61
FIGURA 15. EVALUACIÓN DEL CONSUMO DE SUSTRATO (DQO) EN LOS REACTORES DURANTE LA DEGRADACIÓN DE A) RIBAVIRIN Y B) TENOFOVIR	62
FIGURA 16. PORCENTAJE DE METANO CONTENIDO EN EL BIOGÁS DURANTE LA DEGRADACIÓN DE A) RIBAVIRIN Y B) TENOFOVIR	64
FIGURA 17. DETERMINACIÓN DE ¹³ CO ₂ EN EL ESTUDIO DE LA METANOTROFÍA.....	67
FIGURA 18. HIERRO FERROSO EN EL PROCESO DE METANOTROFÍA	67
FIGURA 19. PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN DE RIBAVIRIN	69
FIGURA 20. PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN DE TENOFOVIR	69
FIGURA 21. REDUCCIÓN DE HIERRO FERROSO EN LA DEGRADACIÓN DEL A) RIBAVIRIN Y B) TENOFOVIR.....	72
FIGURA 22. DIFRACTOGRAMA DEL LODO ENRIQUECIDO CON METALES RECUPERADOS AL FINAL DE LOS EXPERIMENTOS	73
FIGURA 23. ISOTERMAS DE SORCIÓN DEL A) RIBAVIRIN Y B) TENOFOVIR EN EL LODO ANAEROBIO	77
FIGURA 24. PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN GENERADOS DURANTE LA DEGRADACIÓN DEL RIBAVIRIN.....	78
FIGURA 25 PRODUCTOS DE TRANSFORMACIÓN GENERADOS DURANTE LA DEGRADACIÓN DEL TENOFOVIR.....	79
FIGURA A1.1. CARTEL DEL CONGRESO 6TH CONFERENCE IWA – YWP MEXICO 2022	82
FIGURA A2 - 1. DIAGRAMA DE BLOQUES DE LA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE SST Y SSV	83
FIGURA A2 - 2. DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CH ₄	84
FIGURA A2 - 3. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA METANO (CH ₄)	84
FIGURA A2 - 4. DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CO ₂	85
FIGURA A2 - 5. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA CO ₂	85
FIGURA A2 - 6. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL RIBAVIRIN.....	86
FIGURA A2 - 7. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL TENOFOVIR.....	87
FIGURA A2 - 8. DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA ELABORACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE Fe ²⁺	87
FIGURA A2 - 9. CURVA DE CALIBRACIÓN DE Fe ²⁺	88
FIGURA A2 - 10. CURVA DE CALIBRACIÓN OBTENIDA PARA LA PRUEBA DE METANOTROFÍA	89
FIGURA A2 - 11. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL ¹³ CO ₂	90
FIGURA A2 - 12. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL ¹³ CH ₄	91
FIGURA A2 - 13. MODELOS DE ISOTERMAS DE SORCIÓN PARA EL RIBAVIRIN	92

FIGURA A2 - 14. MODELOS DE ISOTERMAS DE SORCIÓN PARA EL TENOFVIR	93
FIGURA A3 - 1. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LOS DATOS DE PRODUCCIÓN BIOQUÍMICA DE METANO	94
FIGURA A3 - 2. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LOS DATOS OBTENIDO DEL VALOR DE PH EN LA OPERACIÓN DE LOS REACTORES	95
FIGURA A3 - 3. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LOS DATOS DEL CONSUMO DE SUSTRATO EN LA DEGRADACIÓN DE LOS ANTIVIRALES	96
FIGURA A3 - 4. ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS DATOS OBTENIDO DE LA DEGRADACIÓN DE LOS ANTIVIRALES	96
FIGURA A3 - 5. ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS DATOS OBTENIDOS DE LA PRODUCCIÓN DE METANO	97
FIGURA A3 - 6. ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS DATOS OBTENIDOS DE LA REDUCCIÓN DE HIERRO FERROSO	98
FIGURA A4 - 1. DIFRACTOGRAMA OBTENIDO EN HPLC DEL RIBAVIRIN A UNA CONCENTRACIÓN DE 1 mg L^{-1}	99
FIGURA A4 - 2. DIFRACTOGRAMA OBTENIDO EN HPLC DEL TENOFVIR EN UNA CONCENTRACIÓN DE 20 mg L^{-1}	99
FIGURA A4 - 3. ESPECTROS DE MASAS OBTENIDOS MEDIANTE HPLC-MS PARA EL RIBAVIRIN DE A) MEDIO MINERAL, B) REACTOR CONTROL Y C) REACTOR ESTUDIO.	100
FIGURA A4 - 4. ESPECTROS DE MASAS OBTENIDOS MEDIANTE HPLC-MS PARA EL TENOFVIR DE A) MEDIO MINERAL, B) REACTOR CONTROL Y C) REACTOR ESTUDIO.	100

Glosario

AD	Digestión anaerobia, por sus siglas en inglés (anaerobic digestion)
AMPT-II	Sistema automático de prueba de potencial de metano, 2da. Generación (automatic methane potential test system, 2nd generation, por sus siglas en inglés)
ASFMBR	Reactor anaerobio de membranas con fluidización en remolino (anaerobic swirling fluidized membrane bioreactor, por sus siglas en inglés)
At%	Porcentaje atómico (por sus siglas en inglés Atomic percentage)
CAS	Servicio de resúmenes químico (Chemical abstracts service, por sus siglas en inglés)
Ce	Concentración en el equilibrio
CH₄	Metano
¹³CH₄	Metano marcado
CO₂	Dióxido de carbono
CO₃²⁻	Anión carbonato
¹³CO₂	Dióxido de carbono marcado
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
Fe²⁺	Hierro ferroso
Fe³⁺	Hierro férrico
H	Entalpía
HCO₃⁻	Anión bicarbonato
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficiencia (High performance liquid chromatography, por sus siglas en inglés)
HPLC-MS	Cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada inductivamente a espectroscopia de masas (High performance liquid chromatography inductively coupled to mass spectrometry, por sus siglas en inglés)
ICP-OES	Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, por sus siglas en inglés)
Log_{Kow}	Coefficiente de partición n-octano/agua
Log_{Koc}	Coefficiente de sorción
MERS	Síndrome respiratorio de Oriente Medio (Middle east respiratory syndrome , por sus siglas en inglés)
N – NO₃⁻	Nitrógeno en forma de nitrato
N – NO₂⁻	Nitrógeno en forma de nitrito
N – NO	Nitrógeno en forma de óxido nítrico
N – N₂O	Nitrógeno en forma de óxido nitroso
N₂	Nitrógeno gas o molecular
N – NH₄⁺	Nitrógeno en forma de amonio
NOM	Norma oficial mexicana
OH⁻	Ion hidroxilo

ORP	Potencial de óxido reducción (Oxidation reduction potencial, por sus siglas en inglés)
PBM	Potencial bioquímico de metano
pH	Potencial de hidrogeno
Pka	Constante de disociación ácida
PO_4^{3-}	Ion fosfato
PPCPs	Productos farmacéuticos y del cuidado personal (pharmaceutical and personal care products, por sus siglas en inglés)
RBV	Ribavirin
ROS	Especies reactivas de oxígeno (reactive oxygen species, por sus siglas en inglés)
q	Cantidad adsorbida de antiviral
rpm	Revoluciones por minuto
S^{2-}	Anión sulfuro
SARS-CoV	Síndrome respiratorio agudo grave de coronavirus (Severe acute respiratory syndrome coronavirus, por sus siglas en inglés)
SARS-CoV-2	Síndrome respiratorio agudo grave de coronavirus 2 (Severe acute respiratory syndrome coronavirus 2, por sus siglas en inglés)
SDT	Sólidos disueltos totales
SEM-EDS	Microscopia electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energías dispersivas (Scanning electron microscopy – Energy dispersive spectroscopy, por sus siglas en inglés)
SMP	Productos microbianos solubles (Soluble microbial products, por sus siglas en inglés)
SO_4^{2-}	Anión sulfato
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
ST	Sólidos totales
TNF	Tenofovir
TRH	Tiempo de retención hidráulico
UASB	Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente (Upflow anaerobic sludge blanket reactor, por sus siglas en inglés)
USEPA	Agencia de protección ambiental de los Estado Unidos (United States Environmental Protection Agency, por sus siglas en inglés)
Wt%	Porcentaje en peso (Weight percentage, por sus siglas en inglés)

Capítulo 1. Problemática y objetivos

1.1 Introducción

La contaminación del agua por metales pesados es uno de los principales problemas a nivel mundial. Los metales pesados pueden ser generados por distintas actividades minero – metalúrgicas (industrias dedicadas a los recubrimientos, producción de baterías, pinturas, curtiembre, minería, galvanizados, etc.) (Vela-García et al., 2019). Estos contaminantes están asociados a un deterioro constante del ambiente, debido a que, una vez vertidos en el agua y en la superficie terrestre, presentan el riesgo alcanzar concentraciones tóxicas y puedan entrar en la cadena trófica, afectando la salud del ser humano (Suresh Kumar et al., 2015).

Por otro lado, una de las industrias con mayor crecimiento e importancia a nivel mundial es la del acero inoxidable debido a las grandes ventajas que este material presenta en sus aplicaciones, que van desde la producción de electrodomésticos, fabricación de piezas para automóviles y vehículos pesados, construcción de edificios y mobiliario urbano, así como la aplicabilidad que presenta en las industrias alimentaria, química y petroquímica. También, el acero inoxidable es demandado en la fabricación de biomateriales (Disegi & Eschbach, 2000). La importancia de este material radica en que puede ser reciclado por completo ayudando a cuidar el medio ambiente, además de poseer una alta resistencia a la corrosión y a las altas temperaturas. A pesar de las grandes ventajas que ha presentado el acero inoxidable a nivel industrial, la producción intensiva derivada de su alta demanda ha causado un incremento en la descarga de contaminantes acuosos al medio ambiente. Los efluentes derivados de las transformaciones en el proceso de elaboración del acero inoxidable provienen de los procesos químicos (decapado y pasivación) que se realizan con baños ácidos para la eliminación de los óxidos presentes en la superficie del metal (Gardner, 2019). Los efluentes procedentes de la industria del acero inoxidable presentan tres características fisicoquímicas principales que los hacen altamente nocivos para el medio ambiente (Esquivel-González, 2018):

- ✓ pH ácido (3 – 3.3)
- ✓ Alta concentración de nitrato ($\sim 6.8 \text{ g N} - \text{NO}_3^- \text{ L}^{-1}$)
- ✓ Alta concentración de metales (Fe, Cr, Ni, Sn, Mn, Si, Mo, Co, Pb y Cu)

Este efluente en particular puede contener citrato ($\sim 168 \text{ mg citrato L}^{-1}$), el cual se emplea como agente quelante en la etapa final del proceso de fabricación del acero inoxidable. El principal problema con la presencia de citrato es que funciona como agente quelante, provocando el aumento de la movilidad de los metales y esto implica que, en los sistemas de tratamiento de aguas residuales, los metales sean transportados a través de todo el sistema de tratamiento y sean descargados en el efluente (Ramírez-Juárez, 2019). Las altas concentraciones de nitrato (NO_3^-) pueden causar la proliferación de cianobacterias y algas, así como problemas en la reducción de la claridad, el sabor, el olor. Así como el desarrollo de cianotoxinas en el agua potable, lo que disminuye la calidad de la misma y los servicios del ecosistema. Los procesos convencionales que se utilizan para eliminar el nitrato (NO_3^-) del agua son el intercambio iónico,

la ósmosis inversa y la electrodiálisis. La aplicabilidad de estos procesos ha sido limitada por su operación costosa y por los problemas en la eliminación de la salmuera residual de nitrato generada (García-Martínez et al., 2017). Un problema importante en la desnitrificación de las aguas residuales es la acumulación de compuestos secundarios como los *N* – óxidos (NO_2^- , NO y N_2O). Sin embargo, hay que considerar que el óxido nitroso (N_2O) es un potente gas de efecto invernadero, con un potencial de calentamiento global de 300 veces superior al del dióxido de carbono (CO_2), con un ciclo de vida de aproximadamente 114 años, por lo que su emisión tiene un efecto a largo plazo en el clima (Lightfoot & Mamer, 2018).

La alcalinidad producida en el proceso de desnitrificación puede reciclarse para lograr la neutralización de los efluentes metalúrgicos ácidos, lo que también promueve la precipitación de los metales pesados presentes. El ácido cítrico juega un papel importante en la desnitrificación como donador de electrones. Al mismo tiempo, su capacidad quelante modifica la biodisponibilidad tanto de los metales como del citrato a los microorganismos, afectando la velocidad del proceso. (Ramírez et al., 2017, Ramírez et al., 2020).

Por otro lado, es sabido que diversos microorganismos tienen el potencial de cambiar el estado de oxidación de los metales conllevando a la formación de nanopartículas biogénicas, estas tienen la capacidad de oxidar o reducir diferentes contaminantes presentes en las aguas residuales. Así como también se ha demostrado que algunos microorganismos tienen la capacidad para oxidar o reducir especies metálicas tales como: Cr(VI), U(VI) y As(V) (Hennebel et al., 2009). Las nanopartículas de metales biogénicas han sido empleadas en varias aplicaciones medioambientales. Por ejemplo, nanopartículas de Pd soportadas en *Desulfovibrio desulfuricans*, se aplicaron como catalizadores en la hidrogenación de moléculas orgánicas, así como también han sido probadas en la biodegradación de contaminantes recalcitrantes. Una de las aplicaciones más prometedoras para el hierro, níquel, platino, paladio, manganeso, etc., biogénico es en la degradación de contaminante emergentes (antivirales y productos farmacéuticos, productos de uso personal, pesticidas, etc.). (Hennebel et al., 2009, Pat-Espadas & Cervantes, 2018).

1.2 Justificación

Los severos impactos ambientales que originan las aguas contaminadas con metales pesados se ven reflejados en los sistemas hídricos. Tratar este tipo de efluentes es uno de los grandes desafíos que presentan los sistemas biológicos, debido a los largos periodos de aclimatación de la biomasa y a la toxicidad que tienen los metales sobre los microorganismos. Por estas razones, se emplean diversas tecnologías para la recuperación de metales pesados. La tecnología más empleada para recuperar metales es la precipitación química, siendo una tecnología útil y sencilla de emplear. Esta tecnología emplea diversos reactivos alcalinos (OH^- , CO_3^{2-} , S^{2-}) de modo que los iones metálicos solubles se convierten a su forma insoluble y son precipitados en una solución alcalina (Zhang & Duan, 2020). Con la precipitación de metales se puede considera su recuperación para generar un valor agregado.

Recientemente ha surgido un grupo de contaminantes, los antivirales, cuyas principales características es la persistencia en sistemas acuosos y la difícil degradación, por lo que se han buscado diferentes tecnologías (adsorbentes, filtración por membranas, humedales artificiales) para su degradación o eliminación de las aguas residuales. Sin embargo, estas tecnologías presentan ciertas desventajas operativas. En este trabajo, se evaluará la capacidad catalítica que presentan los metales recuperados de un efluente industrial en la biodegradación de los antivirales, ribavirin y tenofovir, por un consorcio metanogénico. Recientemente se ha demostrado que los metales presentan propiedades catalíticas cuando se encuentran inmovilizados en lodos granulares anaerobios, lo que presenta una ventaja para su aplicación en la biodegradación ya que presentan altos porcentajes de degradación (Pat-Espadas et al., 2016).

1.3 Hipótesis

Empleando un consorcio metanogénico, enriquecido con metales recuperados de un efluente metalúrgico, se mostrará una actividad catalítica promoviendo la biodegradación de los antivirales ribavirin y tenofovir.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Caracterizar y evaluar el papel catalítico de minerales recuperados de un efluente metalúrgico en la biodegradación del ribavirin y tenofovir (antivirales) en reactores anaerobios de flujo ascendente.

1.4.2 Objetivos específicos

Caracterizar los minerales recuperados del efluente metalúrgico mediante técnicas analíticas, con el fin de identificar metales catalíticos que pudieran contribuir a la degradación de los antivirales ribavirin y tenofovir.

Evaluar el papel catalítico de los metales recuperados del efluente metalúrgico en la biodegradación del ribavirin y tenofovir mediante un consorcio metanogénico en reactores anaerobios de flujo ascendente.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Acero inoxidable y sus efluentes

El acero inoxidable es una aleación de hierro y carbono que contiene de 10 - 12% de cromo, así como otros metales aleantes (molibdeno, níquel y wolframio), esto dependiendo del uso que se le dé al acero. Este acero presenta diversas propiedades como resistencia a la corrosión, resistencia criogénica (bajas temperaturas), buena ductilidad, fuerza y dureza, y altas condiciones de esterilidad (Ryan et al., 2002). En la actualidad, la industria del acero bruto alcanzó 1 951,432 millones de toneladas, sólo considerando la producción en el 2021. México es el décimo sexto país productor de acero bruto, siendo China el principal productor de acero a nivel mundial. En la Figura 1, se pueden observar los principales países productores de acero en el mundo. Cabe destacar que, de los 1 951,432 millones de toneladas, sólo el 11 % se emplea para la producción de acero inoxidable (worldsteel, 2021).



Figura 1. Producción de acero bruto reportado hasta noviembre de 2021 (Worldsteel, 2021)

El acero inoxidable, en su proceso de fabricación, es expuesto continuamente a atmósferas oxidantes y a elevadas temperaturas provocando la formación de distintas capas de óxido sobre la superficie de este, las capas de óxido están compuestas por una capa superficial de escasos nanómetros rica en óxido de hierro y una capa intermedia con bajas cantidades de cromo. Los principales óxidos que conforman estas capas son: el óxido de cromo III (Cr_2O_3), la hematita (Fe_2O_3), la wustita (FeO) y la espinela ($(Fe, Cr)_3O_4$) (Narváez et al., 2013). Estas capas de óxidos

generan defectos en la superficie del metal, los cuáles son eliminados en el proceso de decapado. Ahora bien, el decapado del acero inoxidable es una operación química en donde, se eliminan los óxidos de la superficie del metal mediante inmersión en una solución ácida o por procesos electroquímicos. Esta operación promueve el enriquecimiento de cromo sobre la superficie pasiva; además, en el proceso de decapado se emplean dos baños ácidos principales (Noh et al., 2000):

- ✓ Una mezcla de ácido nítrico (HNO_3) con ácido fluorhídrico (HF).
- ✓ Una mezcla de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con peróxido de hidrogeno (H_2O_2).

El decapado del acero inoxidable es el método más eficiente para la eliminación de óxidos generados. Estos procesos se llevan a cabo bajo tres etapas: el descamado mecánico, el decapado preliminar y el decapado final. Como resultado de estos procesos se forma una capa pasiva protectora de óxido de cromo III (Cr_2O_3) (Li & Celis, 2003).

El proceso de pasivación conlleva a la formación de películas nanométricas con el hierro, níquel y cromo sobre la superficie del metal. A continuación, se describe la interacción que presenta cada uno de estos elementos (Ramírez et al., 2019):

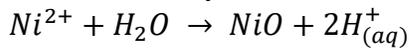
- ✓ En el proceso de pasivación, el hierro metálico se disuelve para dar lugar a la formación iones férricos hidratados, la película formada es de óxido férrico, Fe_2O_3 .
- ✓ En el proceso de disolución del níquel, se generan iones de níquel divalentes, la película formada es de óxido de níquel, NiO .
- ✓ Con el cromo, la disolución anódica genera iones cromo divalentes en el estado activo, mientras que en la pasivación la película formada es de óxido de cromo trivalente, Cr_2O_3 .

Formación de película en estado pasivo para:

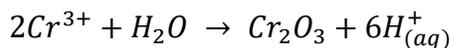
Hierro



Níquel

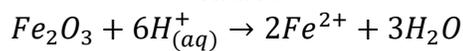


Cromo

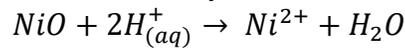


Dilución de la película pasivada para:

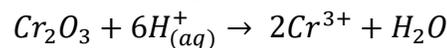
Hierro



Níquel



Cromo



Ecuación 1

Ecuación 2

Ecuación 3

Las principales especies metálicas que se encuentran en solución son Fe, Cr y Ni. Que están presentes como $Fe(III)$, $Ni(II)$ y $Cr(III)$. En el proceso de decapado, los baños ácidos son consumidos mientras se disuelven los metales. Estos baños son cambiados frecuentemente por nuevos ácidos, debido a que los anteriores dejan de ser efectivos en el proceso de decapado.

Por otro lado, se puede emplear ácidos orgánicos para limpiar óxidos ligeros o escamas y liberar partículas de hierro de la superficie del acero inoxidable, tal es el caso del ácido cítrico donde su capacidad quelante ayuda a eliminar una gran variedad de iones metálicos que de otra manera afectarían adversamente la resistencia a la corrosión de la aleación. Los compuestos orgánicos

combinan la actividad de la solución ácida con propiedades secuestrantes y amortiguadoras. Este tipo de tratamiento se utiliza como paso de limpieza final para la fabricación de piezas quirúrgicas, así como para la industria alimentaria, química y petroquímica (Ramírez et al., 2020). El ácido cítrico es un ácido de uso común, además de ser barato y seguro en comparación con otros compuestos. La concentración utilizada en el proceso de decapado está entre el 2 - 10% (en peso) (Daosud et al., 2005).

Las principales características que presentan los efluentes de la industria de acero inoxidable son de carácter ácido, con altas concentraciones de nitrato, así como también exhibe la presencia de metales pesados como hierro, cromo y níquel, siendo éstos los mayoritarios. Así como también, se han detectado elementos traza, como: manganeso, silicio, molibdeno, cobalto, cobre, aluminio, plomo, vanadio, boro, entre otros. En la Tabla 1, se muestra una comparativa de diversos autores que describen características de los efluentes del acero inoxidable.

Tabla 1. Compilación de diversos autores que reportan las características de los efluentes de la industria del acero inoxidable

Característica	Autores		
	(Frías & Pérez, 1998)	(Noh et al., 2000)	(Ramírez, 2019)
pH (upH)	2.5 - 3	3 – 3.5	3.3
ORP (mV)	----	150	170
DQO*	----	123.2	0.0
SDT*	~ 2400	2448.5	----
[N – NO₃⁻]*	350.5	457.5	6864.8
[N – NO₂⁻]*	----	1.7	48.15
[N – NH₄⁺]*	----	9.5	93.4
Fe*	1400.3	1033.2	12505.7
Cr*	46.3	47.9	2912.3
Ni*	32.2	30.3	2211.5
Si*	----	32.8	243.7
Sn*	----	26.3	836.5
Mn*	----	----	579.5
Mo*	----	20.5	87.3

* El valor de la concentración está representado en (mg L⁻¹).

2.1.1 Características de efluentes de la industria metalúrgica

La contaminación del agua por actividades industriales, agrícolas y domésticas afecta significativamente la disponibilidad de recursos hídricos para el consumo humano y agrícola, siendo uno de los principales problemas que ésta afectando a la sociedad hoy en día, viéndose reflejada en la pérdida de la calidad de los recursos hídricos y de los suelos disponibles para la actividad agrícola, estos factores se han incrementado exponencialmente. Se estima que la contaminación hídrica, diariamente, esté alrededor de 2,000 millones de metros cúbicos, lo que

hace evidente una crisis potencial de este recurso para los próximos años (Berger et al., 2017, Xu et al., 2018).

En la Tabla 2, se puede observar una comparativa de efluentes derivados de diversas industrias dedicadas a la manufactura y a la extracción de metales. Se hace una comparativa con la industria minera (la extracción de cobre, estaño, plata, zinc, sulfuros metálicos y wolframio), la industria siderúrgica (manufactura del hierro), la industria de la galvanoplastia (chapado en aluminio) y así como, con la industria del acero inoxidable. Se puede observar que los efluentes descargados por estos sectores industriales comparten una característica fisicoquímica que los vuelve altamente tóxicos, el pH ácido (3 - 5), ya que generalmente se usan diferentes ácidos para hacer la extracción o recuperación del mineral que está presentes en los jales extraídos. Al mismo tiempo, se puede observar que, en algunas industrias, se tiene la presencia de nitrógeno en alguna de sus formas (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-); sin embargo, es evidente que los efluentes de la industria del acero inoxidable son los que presentan una mayor concentración de éste, siendo generado en los procesos de decapado y pasivación durante el proceso de manufactura del acero inoxidable (Ramírez-Juárez et al., 2019).

Igualmente, comparando las principales especies metálicas (Cr, Fe, Ni) que se encuentran en el agua residual de estudio (acero inoxidable), se puede apreciar que el hierro es el más abundante, con una concentración mayor a los 1000 mg L^{-1} , el cual también es muy abundante en los efluentes generados en la extracción de estaño, planta, zinc y cobre. En el caso del Cr y Ni se puede apreciar que el efluente de estudio presenta la más alta concentración en estos elementos, seguida por la industria de la galvanoplastia. Así mismo, se puede observar en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** que, en el caso de la extracción de cobre, estaño, plata, zinc, sulfuros metálicos, y wolframio sus efluentes presentan una alta concentración de sulfato (SO_4^{2-}).

En el caso de la extracción de cobre, podemos observar que hay una alta concentración de zinc. Zhang et al. (2019) menciona que la presencia de zinc es importante en la metalurgia del cobre (proceso de fundición del cobre). Se observa que, en la metalurgia del estaño, plata y zinc, hay una alta concentración de arsénico, esta alta concentración se deriva del trióxido de arsénico (As_2O_3), que es empleado en el proceso de flotación para la recuperación del estaño, plata y zinc.

En resumen, en la Tabla 2, se puede apreciar una comparativa entre diferentes efluentes generados por distintas actividades minero-metalúrgicas, como la extracción, siderurgia, galvanoplastia y la industria de recubrimientos. Se hace notar que cada tipo de industria puede presentar diferentes riesgos para el ambiente, así como para la salud pública. Cada tipo de efluente representa diferentes desafíos para su tratamiento lo que conlleva a investigar más tecnologías que sean viables, de bajo costo, con alta eficiencia de eliminación o recuperación y que sean amigables con el ambiente. Así mismo, se debe considerar hacer modificaciones en las legislaciones para que éstas sean más estrictas con las industrias de giro minero-metalúrgico.

Capítulo 2

Tabla 2. Comparativa del efluente de la industria del acero inoxidable con otros efluentes metalúrgicos

Característica	Aguas residuales						
	Efluentes mineros 1 – (Lee et al., 2002) 2 – (Gomes & Favas, 2006) 3 – (Olías et al., 2004) 4 – (Candeias et al., 2014)				Industria siderúrgica Hierro (Nordstrom et al., 1989)	Industria galvanoplástica (Al-Shannag et al., 2015)	Acero inoxidable (Ramírez- Juaréz, 2019)
	Cobre ¹	Estaño, plata, zinc ²	Sulfuros metálicos ³	Estaño y Wolframio ⁴			
<i>pH</i> (upH)	2.3	3.5	3.0	4.9	5	5.5	3.3
<i>POR</i> (mV)	-	-	-	-	-	-	170
<i>T</i> (°C)	-	-	-	-	28.6	25	-
<i>N – NO₃⁻</i> *	-	-	5.5	3.2	0.10	25.6	6864.8
<i>N – NO₂⁻</i> *	-	-	-	0.07	0.01	-	48.15
<i>N – NH₄⁺</i> *	-	-	1.4	-	0.02	-	93.4
<i>SDT</i> *	-	-	-	-	-	4,865.0	-
<i>DBO</i> *	-	-	-	-	-	174.5	-
<i>DQO</i> *	-	-	-	-	-	542.3	-
<i>SiO₂</i> *	-	25.5	50.0	10.7	18.0	-	-
<i>CaCO₃</i> *	-	-	-	-	63.0	-	-
<i>PO₄³⁻</i> *	-	-	-	0.07	0.02	-	-
<i>SO₄²⁻</i> *	1,348.3	1,390.0	1,204.0	6.5	57.0	421.0	-
<i>HCO₃⁻</i> *	-	-	-	13.1	18.0	-	-
<i>F</i> *	-	4.4	-	0.1	5.3	-	-
<i>Fe</i> *	229.8	346.0	23.47	0.06	0	-	12505.7
<i>I</i> *	-	-	-	-	0.1	-	-
<i>Br</i> *	-	-	-	-	4.5	-	-
<i>Cr</i> *	-	-	-	-	< 1 × 10 ⁻³	93.2	2912.3
<i>Ni</i> *	0.16	0.8	-	0	< 1 × 10 ⁻³	132.0	2211.5
<i>Sn</i> *	-	-	-	-	-	-	836.5
<i>Mn</i> *	22.8	19.7	13.7	0.09	< 1 × 10 ⁻³	-	579.5
<i>Si</i> *	-	-	-	-	-	-	243.7
<i>Mo</i> *	-	-	-	-	-	-	83.7
<i>K</i> *	11.6	12.0	3.2	0.8	0.4	-	48.3
<i>B</i> *	-	-	-	-	-	-	45.6
<i>Co</i> *	0.8	0.2	-	0	0.01	-	37.5
<i>Na</i> *	15.1	93.0	26.6	6.0	218.0	-	33.7
<i>P</i> *	-	-	-	-	-	-	28.6
<i>Ca</i> *	75.7	191.0	112.6	2.7	94	-	26.5
<i>Al</i> *	47.7	-	-	0.1	0.02	-	13.8
<i>Pb</i> *	0.02	-	0.21	< 1 × 10 ⁻³	0.01	-	13.5
<i>Cu</i> *	4.7	0.01	7.6	0.04	0.01	33.3	12.6
<i>V</i> *	-	-	-	-	-	-	12.5
<i>Mg</i> *	44.8	43.0	94.0	1.7	0.03	-	5.4
<i>Zn</i> *	25,433.3	125.0	24.2	0.08	0	20.4	-
<i>Cd</i> *	0.02	-	0.08	< 1 × 10 ⁻³	-	-	-
<i>As</i> *	-	2,100.0	68.0	3.0	-	-	-
<i>Hg</i> *	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cl</i> *	-	179.0	23.6	5.25	460.0	643.0	-
<i>Li</i> *	-	2.7	-	0	0.09	-	-
<i>Sr</i> *	-	1.8	-	0.02	0.89	-	-

* El valor de la concentración está representado en (mg L⁻¹).

2.2 Tecnologías para el tratamiento de metales pesados

Los efluentes metalúrgicos generalmente son vertidos al medio ambiente provocando diferentes impactos sobre él. Las condiciones fisicoquímicas que presentan estos efluentes suelen ser altas concentraciones de metales en disolución y bajos pH (ácidos). Además, en algunas ocasiones puede existir la presencia de aceites y grasas, emulsiones, aditivos y gases disueltos (Volesky, 2001). Ahora bien, la toxicidad de los metales pesados depende de la movilidad que éstos presenten en el medio, así como su especiación química, persistencia y la tendencia que puedan presentar a la acumulación o bioacumulación. (Caviedes Rubio et al., 2015).

En las últimas décadas se han desarrollado una amplia variedad de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales con un alto contenido de metales pesados, estas tecnologías están diseñadas para eliminar los contaminantes como: compuestos inorgánicos, orgánicos y biológicos (Mercado-Borrayo et al., 2018). Dichos procesos para el tratamiento de las aguas residuales pueden ser clasificados como tecnologías convencionales y no convencionales, dentro de estas clasificaciones se encuentran tecnologías como la coagulación-floculación, flotación, filtración, intercambio iónico, tratamientos aerobios y anaerobios, procesos de oxidación avanzada, extracción por solventes, adsorción, adsorción con materiales de bajo costo, electrólisis, electrocoagulación, membranas, precipitación, fitorremediación, fotooxidación y electrodiálisis. Los reactivos y las condiciones de operación utilizados para cada uno de estos métodos dependerán, a su vez, de la naturaleza del contaminante, los niveles de contaminación y el volumen de agua a tratar (Mercado-Borrayo et al., 2018).

La mayoría de estas tecnologías han mostrado algunas desventajas: eliminación insuficiente de contaminantes, altos costos de capital, altos requisitos de reactivos y/o energía, y generación de lodos tóxicos o productos de desecho que requieren una eliminación segura adicional. Por lo tanto, están surgiendo tecnologías que se enfocan en minimizar el costo inversión, operación y mantenimiento, mejorando la eficiencia de la eliminación de contaminantes.

2.2.1 Tecnologías convencionales

Las tecnologías convencionales son aquellas que habitualmente se emplean para la eliminación de los metales pesados disueltos en las aguas residuales. Dentro de las técnicas convencionales se encuentra: la coagulación – floculación, flotación, filtración por membranas, procesos de oxidación avanzada, extracción por solventes, adsorción, electrocoagulación, precipitación, fitorremediación, y la electrodiálisis (Rajasulochana & Preethy, 2016; Mercado-Borrayo et al., 2018.).

Estos métodos presentan ciertos problemas técnicos, económicos, así como la posible generación de más residuos, los cuales en algunas ocasiones representan mayores retos de tratamiento. Estas técnicas suelen tener altas eficiencias en la eliminación de metales pesados, además de ser técnicas prometedoras e innovadoras en los tratamientos de efluentes industriales. En la Figura 2, se muestra una clasificación de las diferentes tecnologías que estructuran las tecnologías convencionales. En la Tabla 3, se da una descripción de las diferentes tecnologías convencionales, así mismo, se presentan las ventajas y desventajas de cada una de estas y las eficiencias que presentan.

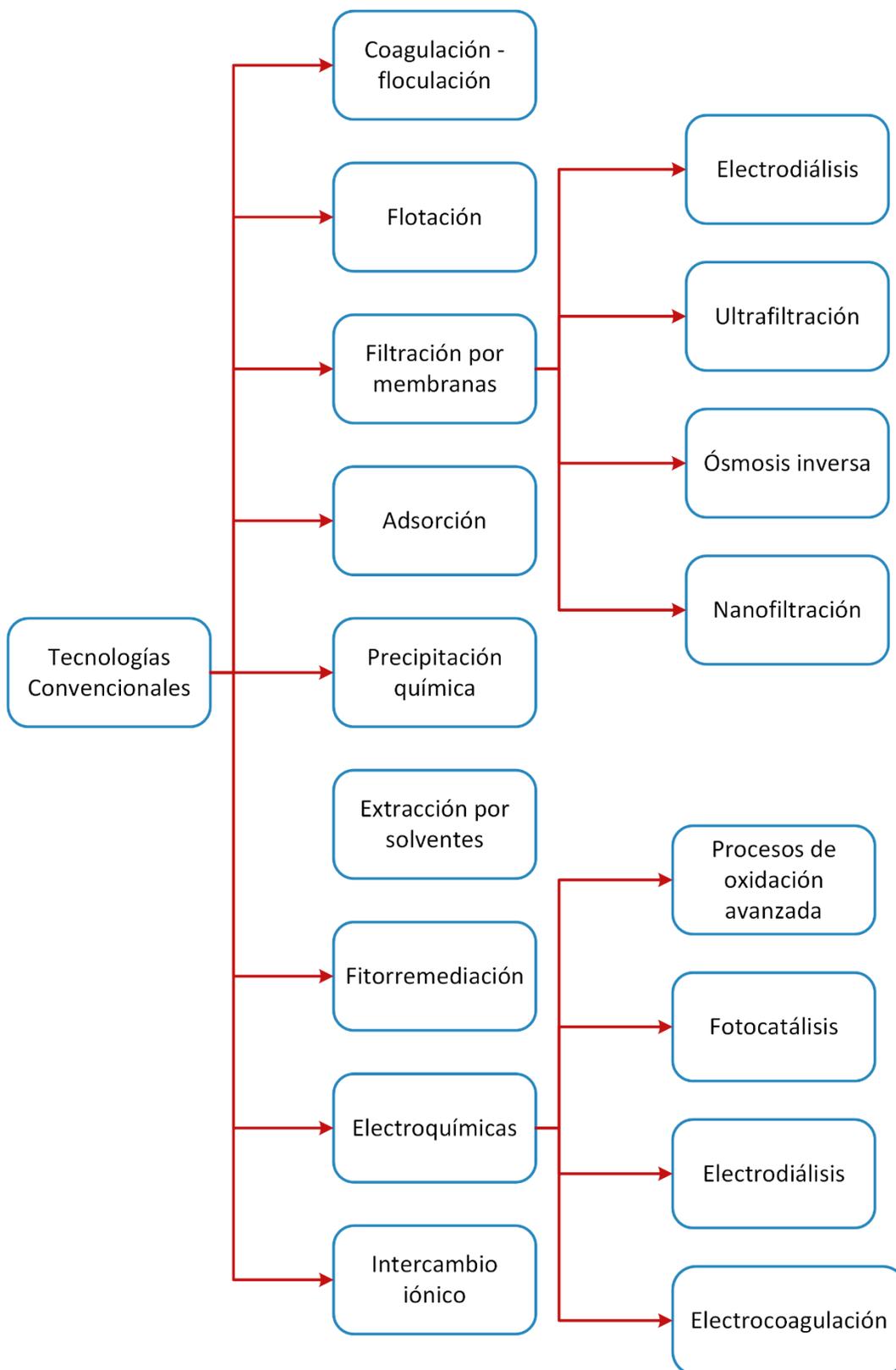


Figura 2. Tecnologías convencionales para eliminar metales pesados. (Adaptado de Caviedes Rubio et al., 2015)

2.2.2 Tecnologías no convencionales

Las tecnologías no convencionales corresponden a procesos innovadores en la eliminación de metales presentes en las aguas residuales, generalmente de origen industrial. Tienen como fin desarrollar materiales que sean amigables con el medio ambiente y que tengan una adecuada capacidad de adsorción, a partir de fuentes naturales permitiendo eliminar los contaminantes en aguas residuales. En este grupo se destacan tecnologías como: tratamientos aerobios y anaerobios, bioadsorción, adsorbentes de bajo costo y agroindustriales, biopolímeros e hidrogeles. En la Figura 3, se puede observar la clasificación de estas tecnologías. Además, en la Tabla 4, se describen las diferentes tecnologías convencionales, así mismo, se presentan las ventajas y desventajas de cada una de estas y las eficiencias que presentan.

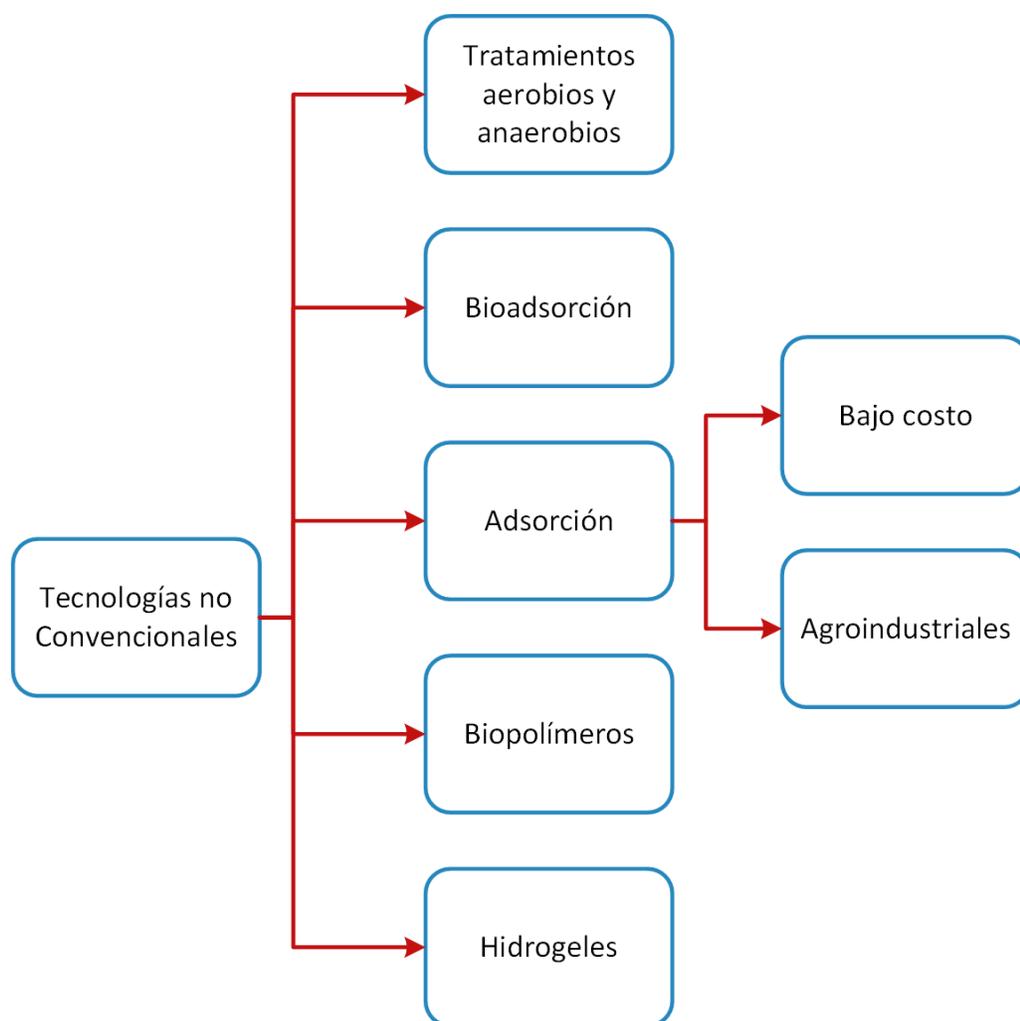


Figura 3. Tecnologías no convencionales para la eliminación de metales pesados. (Adaptado de Caviedes Rubio et al., 2015)

Capítulo 2

Tabla 3. Descripción de las tecnologías convencionales, empleadas en la eliminación de metales pesados presentes en el agua residual industrial

<i>Tecnologías convencionales</i>					
<i>Tecnología</i>	<i>Descripción</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>	<i>Eficiencia</i>	<i>Referencia</i>
Coagulación-floculación	En este proceso se desestabilizan las partículas coloidales al agregar un coagulante produciendo la sedimentación del contaminante, para posteriormente agregar un floculante he incrementar el tamaño de las partículas coaguladas, a flóculos de mayor tamaño.	Tratar efluentes con altas concentraciones de metales. Mejora la capacidad de recuperación del contaminante. El contaminante presenta mayor estabilidad.	Se emplean compuestos químicos. Pueden requerir tratamientos adicionales. Generación de lodos durante el proceso. Altos costos operativos.	90 – 95%	Semerjian & Ayoub, 2003. Lee et al., 2012.
Flotación	Se emplea para la separación de sólidos o líquidos inmersos en una fase líquida. Se basa la hidrofobicidad del mineral, que permite la adherencia de las partículas sólidas a las burbujas de aire, y la formación de espuma, que permite mantener las partículas sobre la superficie del líquido.	Alta eficiencia en la remoción de sólidos. Menor área requerida para la instalación del equipo. Alta tasa de separación de contaminantes. Remoción de microorganismos y precipitados difíciles de sedimentar y filtrar.	Es sensible a las variaciones de temperatura, concentración de sólidos en suspensión, recargas hídricas y variaciones en las características químicas y fisicoquímicas de los sólidos en suspensión. Altos costos operativos.	90 – 95%	Polat & Erdogan, 2007. Kang et al., 2017.
Filtración por membranas	Es empleada en el tratamiento de efluentes debido a la alta capacidad para la eliminación de diversos compuestos orgánicos, sólidos suspendidos y contaminantes inorgánicos	Bajos requerimientos energéticos. Alta selectividad de separación. Rápida reacción cinética.	Generación de altas cantidades de lodos.	90 – 95%	Abdel-Fatah, 2018. Barakat & Schmidt, 2010.
Procesos de oxidación avanzada	Un proceso que genera y utiliza especies transitorias poderosas, principalmente radicales hidroxilos (OH ⁻). Los compuestos presentes en los efluentes pueden oxidarse a otras especies o una mineralización total puede tener lugar, que es un camino favorecido.	Transforma compuestos orgánicos a compuestos más simple. No hay producción de lodos. Puede usarse para tratar efluentes con muy bajas cargas orgánicas. Puede tratar cualquier contaminante.	Alto costo operativo y de instalación.	95 – 99%	Boczka & Fernandes, 2017. Mercado-Borrayo et al., 2018.
Adsorción	En este proceso las moléculas o iones son atrapadas y retenidas en la superficie de un adsorbente, generalmente se emplean materiales inorgánicos como adsorbentes.	Bajo costo. Alta eficiencia. Minimización de la utilización de productos químicos y lodos. Regeneración del adsorbente.	En algunas ocasiones se pierde al adsorbente. Puede tener reacciones con algún contaminante. Difícil retención del adsorbente en sistemas a gran escala.	90 – 95%	Tran et al., 2017. Mercado-Borrayo et al., 2018.

Continuación de la tabla 3.

<i>Tecnologías convencionales</i>					
<i>Tecnología</i>	<i>Descripción</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>	<i>Eficiencia</i>	<i>Referencia</i>
<i>Electrocoagulación</i>	Esta técnica combina la coagulación y la floculación dentro de un reactor electrolítico, este se encuentra equipado con una fuente de corriente y varios electrodos encargados de aportar los iones desestabilizadores de partículas coloidales, que reemplazan las funciones de los compuestos químicos.	Alta eficiencia en la eliminación de contaminantes. Minimiza la generación de residuos secundarios.	Altos costos operativos.	95 – 99%	Al-Shannag et al.,2015.
<i>Extracción por solventes</i>	Es empleada para concentrar materiales en una solución inorgánica la cual encapsula al contaminante que se encuentra en la fase líquida, para posteriormente realizar su recuperación mediante otros sistemas.	Es aplicable a cualquier contaminante metálico presente en aguas residuales. No genera lodos. No se requiere cambiar el extractante con mucha frecuencia.	Alto costo de los solventes empleados. Requerimiento de grandes volúmenes de solvente.	95 – 100%	Kul & Oskay, 2015. Mercado-Borrayo et al., 2018.
<i>Precipitación</i>	Este proceso consiste en la adición de compuestos químicos (hidróxidos, carbonatos o sulfuros), los cuales reaccionan con los iones metálicos presentes formando precipitados insolubles, que posteriormente serán eliminados del agua mediante otros procesos físicos	Tecnología económica. Simplicidad en uso y aplicación. No requiere el uso de equipos costoso. Fácil operación.	Se requieren grandes cantidades de productos químicos. Genera un impacto ambiental debido a la generación de lodos.	95 – 99%	Peng & Guo, 2020. Barakat, 2011.
<i>Fitorremediación</i>	Es la capacidad de ciertas plantas para absorber, acumular, metabolizar, volatilizar o estabilizar contaminantes presentes en el suelo, aire, agua o sedimentos como: metales pesados, metales radioactivos, compuestos orgánicos y compuestos derivados del petróleo.	Fácil implementación y mantenimiento, No requiere gran inversión. Es aplicable a una gran variedad de contaminantes. No genera contaminantes secundarios.	Tiene una restricción en profundidad (0.5 m). Requiere largos tiempos de ejecución. Demanda estudios que proporcionen información de los contaminantes.	90 – 95%	Rezania et al., 2015. Mercado-Borrayo et al., 2018.
<i>Electrodialisis</i>	Técnica empleando membranas, las especies ionizadas de la solución pasan a través de una membrana de intercambio iónico, bajo la influencia de un campo eléctrico	Tiene la capacidad de producir una corriente altamente concentrada para la recuperación y el rechazo de impurezas no deseadas en el agua residual.	El rendimiento de la celda no depende de los iones a tratar. Va de las condiciones operativas. Alto costo operativo.	95 – 99%	Barakat, 2011. López-García, 2005.

Tabla 4. Descripción de las tecnologías no convencionales, empleadas en la eliminación de metales pesados presentes en el agua residual industrial

Tecnologías no convencionales

Tecnología	Descripción	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Referencia
Tratamientos anaerobios y aerobios	se aplican predominantemente para el tratamiento de aguas residuales domésticas debido a la alta eficiencia lograda, la posibilidad de eliminación de nutrientes y la alta flexibilidad operativa	Reduce los contaminantes biológicos presentes. Se emplean un gran número de bacterias. Es versátil (aplicación en sin número de industrias).	Altos costos operativos y de capital. Largos periodos de aclimatación o acondicionamiento.	75 – 90%	Kassab et al., 2010. Mercado-Borrayo et al., 2018.
Bioadsorción	Se lleva a cabo empleando un biomaterial, el contaminante es retenido en la parte externa del material formando una lámina molecular. Se emplean materiales de origen orgánico e inorgánico.	De bajo costo De alta versatilidad Pueda reciclarse Sea selectivo Eficiencia a altas.	Soporte variaciones de pH y temperatura No presente reacciones con la solución que contiene el contaminante	85 – 95%	Sanchez-Silva et al., 2020. Bautista-Hernández, 2008. Altun & Pehlivan, 2012.
Adsorbentes de bajo costo y agroindustriales	Es un proceso de transferencia de masa por el cual una sustancia se transfiere desde la fase líquida a la superficie de un sólido, este sólido puede ser un residuo que es transformado a una adsorbente.	Se emplean materiales de bajo costo. Son aplicables a cualquier tipo de contaminante. Fácil operación. Bajos costos de inversión.	Saturación de los sitios activos en el adsorbente. La adsorción es sensible a los cambios de pH. Requieren de un tratamiento químico para mejorar sus propiedades físicas y químicas.	90 – 95 %	Wan Ngh, et al; 2011 Anastopoulos & Kyzas, 2015
Biopolímeros	son compuestos derivados de biomasa vegetal, animal o microbiana. Los biopolímeros se consideran compuestos ecológicos y sostenibles, están teniendo un gran impacto en el área industrial, debido a su alta capacidad de reducir diferentes contaminantes contenidos en el agua residual.	Amplia aplicabilidad Bajo costo de producción Capacidad de reciclaje alta	En su desecho requieren un tratamiento adicional	80 – 90%	Kanmani et al., 2017. Chang et al., 2015. Sahithya et al., 2015.
Hidrogeles	Polímeros hidrofílicos capaces de ampliar su volumen, pueden ser sintetizados con materiales de bajo costo y fáciles de conseguir.	Fáciles de sintetizar. Alta capacidad de ampliar su tamaño.	Manipulación complicada.	85 – 90%	Caviedes Rubio et al., 2015.

2.3 Riesgos en la salud y en el medio ambiente por el vertido de metales pesados

La contaminación del ambiente se ha posicionado como uno de los problemas más importantes que afectan actualmente la salud pública y el medio ambiente. La contaminación de las aguas residuales por metales pesados ha aumentado debido al incremento de las actividades antropogénicas, así como por la alta demanda de productos metálicos. Dentro de las principales fuentes de contaminación se encuentran la minería, la industria metalúrgica y la automotriz, la agricultura y el aporte natural de ciertos acuíferos. En México existen reportes de la presencia de metales pesados en ríos, lagos, cultivos, suelos y aire de zonas urbanas, así como en ambientes costeros y marinos (Caviedes Rubio et al., 2015).

Los metales pesados pueden ser clasificados de acuerdo con su función biológica en dos grupos: como oligoelementos (As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Se y Zn), que son los requeridos en pequeñas concentraciones por los seres vivos. Son necesarios para que los organismos vivos cumplan su ciclo vital. Y los metales pesados que no tienen una función biológica conocida (Cd, Hg, Pb, Ni, Sb, Bi), estos metales en determinadas concentraciones en los seres vivos resultan ser altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los seres vivos (Sall et al., 2020).

En el trabajo descrito por Abraham Covarrubias & Peña Cabriales, (2017), se describen los principales mecanismos de toxicidad a nivel molecular, estos mecanismos se detallan a continuación:

- ✓ El bloqueo de grupos funcionales esenciales en biomoléculas, debido a la alta afinidad de los cationes metálicos por los grupos sulfhídricos de las proteínas (residuos de la cisteína, lo que ocasiona su propia desnaturalización).
- ✓ El desplazamiento de los centros catiónicos en las enzimas importantes, como el caso de la ribulosa 1-5 bisfosfato carboxilasa-oxigenasa, la cual tienen un centro catiónico de Mg^{2+} , que puede ser remplazado en presencia de cationes divalentes como Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} . Este desplazamiento provoca que la enzima pierda su actividad y sus funciones.
- ✓ La formación de especies reactivas de oxígeno, debido a la autooxidación de metales como Fe^{2+} o Cu^{2+} , lo que trae como resultado la formación de H_2O_2 y del ion OH^* vía reacción de Fenton. El ion OH^* es uno de los más reactivos que se conocen, por la capacidad de iniciar reacciones en cadena de radicales libres que ocasionan modificaciones y daño irreversible a compuestos celulares, como carbohidratos, ácido desoxirribonucleico (ADN), proteínas y lípidos.

La toxicidad de los metales pesados depende de la movilidad que tengan en el medio, que a su vez depende de la especiación química, la persistencia y tendencia a la acumulación o bioacumulación. En la Tabla 5 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se describen los síntomas típicos de intoxicación por metales pesados; también, se reportan los valores de la dosis letal en la ingesta de agua potable de acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA 2016) y por la NOM-127-SSA1-1994 que establece los límites permisibles de calidad y tratamiento a los que se debe someterse el agua para su potabilización.

Tabla 5. síntomas de intoxicación por la presencia de metales pesados y sus niveles máximos de ingesta establecidos por USEPA y NOM 127-SSA1-1994. (DOF, 1994, USEPA 2016)

<i>Metal pesado</i>	Toxicidad	Dosis letal en dieta ($mg\ día^{-1}$)	Niveles de contaminación máxima	
			USEPA 2016 ($mg\ L^{-1}$)	NOM-127-SSA1-1994
<i>As</i>	Presenta manifestaciones cutáneas, cáncer visceral, enfermedades vasculares	50 - 340	0.05	0.05
<i>Cd</i>	Daño renal, trastorno renal y efectos carcinógenos.	1.5 k – 9 k	0.01	0.005
<i>Cr</i>	Dolor de cabeza, diarrea, náuseas, vomito, cáncer.	3 k – 8 k	0.05	1.5
<i>Cu</i>	Daños hepáticos, enfermedad de Wilson, insomnio.	175 - 250	0.25	2
<i>Ni</i>	Dermatitis, náuseas, asma crónica, tos, carcinógeno humano.	---	0.2	---
<i>Zn</i>	Depresión, letargo, signos neurológicos y aumento de la sed.	6 k	0.8	5
<i>Pb</i>	Teratogenicidad cerebral, enfermedades renales, vasculares y neuronales.	10 k	0.006	0.025
<i>Hg</i>	Artritis reumatoidea y enfermedades renales, vasculares y neuronales.	150 – 300	0.00003	0.001

Los efluentes de la industria del acero inoxidable son descargados sin tratamiento previo generando grandes daños al ambiente, debido a las altas concentraciones de metales pesados, al alto contenido de nitrato, la presencia de fluoruro y el pH ácido. Además, en ocasiones pueden contener ácido cítrico, lo que causa la movilidad de los metales presentes en estas aguas (Fernández-Nava et al., 2008). Por otro lado, altas concentraciones de fosfato y de nitrógeno en forma de nitrato (NO_3^-) provocan la eutrofización del agua, produciendo un crecimiento excesivo de algas, el agotamiento del oxígeno y por consecuencia la muerte de especies acuáticas (Soncco-Murga, 2020).

Por esta razón, es que se debe obligar al cumplimiento con las normas que se encargan de las regulaciones de estos contaminantes. En México, la NOM-001-Semarnart-1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales; la NOM-002-Semarnart-1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal y la NOM-CCA-031-ECOL-1993, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se hace una comparativa de las NOM 001, 002, 031 contra con los valores reportados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA 2008b). La comparativa se hace con el fin de visualizar cuáles

normas son más rigurosas conforme a las concentraciones de descarga de contaminantes. Como se puede observar, la normativa establecida por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos es más rigurosa en cuanto a la concentración de descarga de cobre, cromo, plomo y nitrógeno total sobre los cuerpos hídricos nacionales. Sin embargo, en cuanto la concentración de sólidos suspendidos totales la USEPA presenta una mayor concentración que la NOM-001-Semarnart-2021.

Tabla 6. Parámetros de descargas de aguas residuales conforme a la NOM-001-SEMARNART-2021, NOM-002-SEMARNART-1996, NOM – CCA – 031 ECOL – 1993 y la USEPA (DOF, 2021. DOF, 1993. USEPA, 2008b)

Parámetro	NOM-001-Semarnart-2021 (ríos)	NOM-002-Semarnart-1996	NOM – CCA – 031 – ECOL – 1993	USEPA (2008b)
pH	6 – 9	7	6 – 8	6 – 7
Sólidos sedimentables ($mL L^{-1}$)	---	10	10	1
SST ($mg L^{-1}$)	72	-----	-----	500
Nitrógeno total ($mg L^{-1}$)	25	-----	-----	0.76
Cu ($mg L^{-1}$)	4	20	20	2
Cr ($mg L^{-1}$)	1	1	30	0.5
Ni ($mg L^{-1}$)	2	8	8	4
Pb ($mg L^{-1}$)	0.2	2	2.0	0.6
Zn ($mg L^{-1}$)	20	12	12	5

2.4 Desnitrificación de efluente de la industria del acero inoxidable

El nitrógeno es un componente esencial para los seres vivos, está presente en los ácidos nucleicos, las proteínas y en una gran variedad de cofactores, también se encuentra en toda la naturaleza en diferentes estados de oxidación. En la atmósfera se encuentra disponible en su forma molecular (N_2). Se considera un nutriente limitante debido a que el crecimiento de los microorganismos depende de la disponibilidad de nitrógeno al igual que la producción de biomasa (Sánchez-Balseca et al., 2019).

La principal reserva de nitrógeno en el planeta se encuentra en la atmósfera (78% de N_2), pero éste solo puede ser empleado biológicamente por los organismos debido a que el triple enlace que une las dos moléculas de nitrógeno lo hacen prácticamente inerte. No obstante, el nitrógeno atmosférico puede ser convertido a nitrógeno biológicamente disponible, siendo los microorganismos los principales implicados en este proceso, que a su vez participan en los demás procesos que constituyen al ciclo del nitrógeno, el cual se muestra en la Figura 4, (Martínez-Espinosa et al., 2011).

La eliminación de nitrógeno de las aguas residuales es un proceso importante, mantener una baja concentración de compuestos nitrogenados ayuda a no causar un deterioro en los cuerpos hídricos. Existen varios métodos para la reducción de nitrato (NO_3^-) en los efluentes, tales como

la ósmosis inversa, el intercambio iónico, por membranas, electrodiálisis y procesos biológicos (Esquivel-González, 2018).

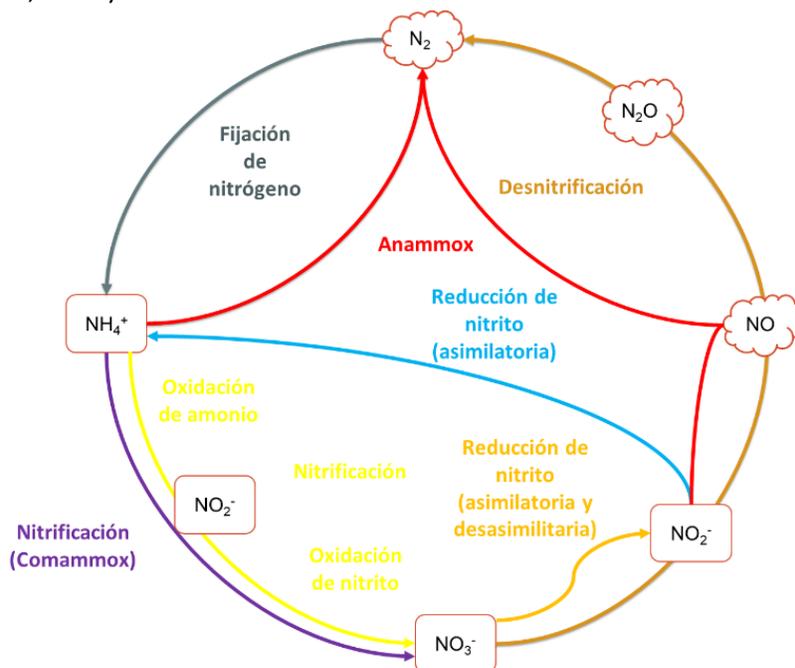


Figura 4. Esquema del ciclo biogeoquímico del nitrógeno (Adaptado de: Jiménez-Leiva 2020)

La desnitrificación es el proceso más importante del ciclo del nitrógeno, debido a que por medio de ésta las formas de nitrógeno oxidadas son convertidas a N_2 . La eliminación de NO_3^- y NO_2^- es de suma importancia para el tratamiento de aguas residuales, ya que la presencia de los compuestos nitrogenados en los ecosistemas acuáticos provoca problemas de eutrofización. El NO que se genera como intermediario durante este proceso es un gas citotóxico a altas concentraciones ($\mu moles$), aunque a bajas concentraciones ($nmoles$) actúa como molécula señal que desencadena la activación de genes específicos en bacterias, plantas y animales. Empleando bacterias heterotróficas que se encuentren en condiciones anóxicas se lleva a cabo la reducción desasimilatoria de nitrato hasta nitrógeno molecular generando intermediarios como NO_2^- , NO y N_2O (di Capua et al., 2019).

La reducción secuencial de los diferentes óxidos nitrogenados se efectúa en el periplasma y citoplasma bacteriano, mediante el transporte de electrones a las enzimas implicadas en el proceso, esto desencadena la síntesis de ATP, lo que permite a las bacterias la supervivencia y el crecimiento en condiciones anaerobias (Torres et al., 2016).

En el proceso de desnitrificación se requieren cuatro reacciones enzimáticas para llevar a cabo la reducción completa de NO_3^- a N_2 , estas reacciones están catalizadas por diferentes enzimas. El proceso de desnitrificación se puede observar en la ***¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.***, así como también se pueden observar las enzimas que participan en el proceso y el balance de electrones aceptados en cada paso.

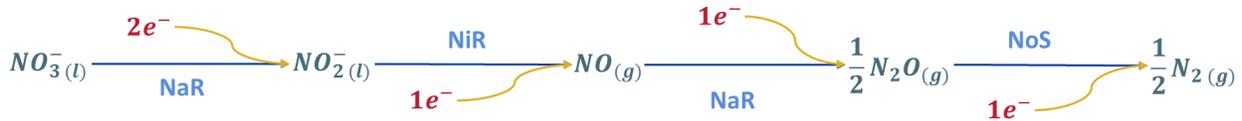
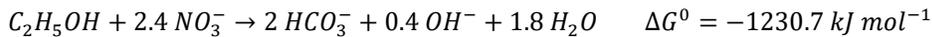
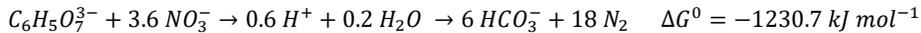


Figura 5. Vía de desnitrificación completa con las enzimas reductasa y el equivalente de electrones aceptados para cada paso. (NaR; nitrato reductasa, NiR; nitrito reductasa, NoR; óxido nítrico reductasa, NoS; óxido nitroso reductasa), (di Capua et al., 2019)

La oxidación de un donador de electrones puede ser de una fuente orgánica o inorgánica, pero también puede haber casos donde el donador de electrones actúa como fuente de carbono, a este proceso se le llama desnitrificación organoheterotrófica. Numerosos compuestos orgánicos se han estudiado como donadores de electrones, tales como el metanol, acetato, etanol, lactato, glucosa, glicerol, ácido fórmico, etc. Los donadores orgánicos de electrones se utilizan comúnmente debido a la disponibilidad de éstos. En las aguas residuales industriales, la carga orgánica es baja por lo que es necesario agregar algún donador de electrones. En los efluentes de la industria del acero inoxidable es posible encontrar citrato, el cual puede ser empleado como donador de electrones (Ramírez-Juárez, 2019). Se ha estudiado el uso de citrato y etanol como fuente de carbono y se ha demostrado que son termodinámicamente favorables, Ecuación 4 Ecuación 5 (Ramírez et al., 2017).



Ecuación 4



Ecuación 5

2.4.1 Proceso de desnitrificación en la recuperación de metales

La precipitación es un proceso fisicoquímico, en donde la adición de un agente de precipitante convierte los metales solubles del medio en sales inorgánicas insolubles. Comúnmente se utilizan reactivos alcalinos para aumentar el pH de la solución y así disminuir la solubilidad del metal e inducir la precipitación. Entre las diversas técnicas existentes para la eliminación y recuperación de metales, las más atractivas, con buena eficiencia y bajo costo, son la precipitación convencional y la mejorada. En la precipitación convencional se suelen emplear agentes precipitantes como: hidróxidos, sulfatos, carbonatos y la coprecipitación, mientras que en la precipitación mejorada se emplean agentes precipitantes como: dimetil-tiol-carbonato, dietil-tio-carbonato, trimercapto-s-tricina y sal trisódica (Vilca-Cabana, 2018).

En el proceso de precipitación el pH juega un papel importante, en algunas ocasiones las variaciones de pH pueden provocar que la especie química de interés no precipite, de igual manera otros factores que influyen son el tiempo de sedimentación y la adición de un agente precipitante adecuado. La adición de hidróxido puede ayudar a la eliminación de especies, como Cd, Cr(III), Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn. Éstos estarán disponibles en el medio en forma de hidróxidos, mientras que la adición de sulfuro provoca la precipitación de Cd, Cr(VI), Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni,

Ag, Sn y Zn. La adición de algún carbonato elimina el Ni, el Cd, el Pb y el Zn. En el proceso de desnitrificación las condiciones del medio son de gran importancia entre ellas el pH. El pH óptimo para el proceso de desnitrificación mediante el uso de ácido cítrico o metanol como donadores de electrones se encuentra en un intervalo de 8 – 9.5, si el pH se encuentra por debajo de 4, se produce la acumulación de NO_3^- , lo que ejercerá un efecto tóxico sobre la mayoría de las enzimas y podría darse la inhibición total del proceso. La desnitrificación cesa en ambientes ácidos y básicos, para pH por debajo de 4 y por encima de 9.5 (Mielcarek et al., 2017).

Otro aspecto de gran importancia en el proceso de desnitrificación es la relación C/N , si esta relación es muy alta existe la probabilidad que el NO_3^- sea reducido en forma de NH_4^+ debido al exceso poder reductor que hay en el medio, ahora si la relación es adecuada, el nitrato será reducido a nitrógeno molecular (N_2) (Ramírez-Juárez, 2019).

2.4.2 Efecto de los metales pesado en el proceso de desnitrificación

La comunidad microbiana puede ser estimulada por concentraciones traza de metales pesados mejorando el proceso de desnitrificación, mientras que en concentraciones elevadas normalmente reprimen la actividad de las bacterias desnitrificantes. Se han realizado estudios que demuestran los efectos del cromo sobre el lodo anaerobio y en la estructura de la comunidad microbiana, se observa que a concentraciones bajas el cromo no presenta ningún efecto. Sin embargo, a concentraciones superiores de $120 \text{ mg de Cr(VI) L}^{-1}$, ocurre una inhibición sobre los microorganismos por la alta toxicidad que éste presenta (Liu et al., 2017). Además, se ha reportado que a pH neutro o alto ocurre la formación de precipitados, como hidróxido de cromo ($Cr(OH)_3$). Así mismo, se describe que las comunidades heterotróficas tienen una menor inhibición que la comunidad autotrófica (Zheng et al., 2017).

En estudios recientes se ha observado, los posibles efectos del hierro, cromo y níquel sobre el proceso de desnitrificación, lo que ha evidenciado que tanto el hierro y el cromo inhiben completamente el proceso de desnitrificación. Por otro lado, el níquel causa acumulación de intermediarios del proceso de desnitrificación. Se ha descrito que, al estar en contacto, los productos de la desnitrificación con los metales pesados forman especies que tienden a precipitar debido a sus características (Ramírez et al., 2018).

Los microorganismos pueden soportar alta concentraciones de compuesto inhibitorios desarrollando mecanismos de tolerancia, ciertos consorcios microbianos son capaces de involucrar metales pesados en reacciones redox empleándolos como aceptores finales de electrones en sistemas anaerobios obteniendo energía para su crecimiento. También, su metabolismo se ve favorecido mediante la formación de complejos de los iones metálicos dentro de la célula y la reducción de los metales a un estado menos tóxico. Los consorcios microbianos en medios ácidos pueden verse afectados debido a la inhibición por pH, causando la aparición de intermediarios indeseables como el óxido nitroso, el cual es un gas de efecto invernadero. Una desventaja de tener medios ácidos y presencia de metales pesados es que éstos se mantendrán en solución, resultando en algunos casos con efectos negativos al proceso como en el caso del hierro ferroso (Papirio et al., 2013).

2.4.3 Efecto del nitrato en el medio ambiente y en la salud

El nitrógeno molecular (N_2) es el componente más abundante de la atmósfera terrestre, sin embargo, en el agua sus formas más abundantes son NH_4^+ , NO_3^- o NO_2^- . El NO_3^- es uno de los contaminantes que causan serios problemas a la vida acuática y a la salud humana (Fewtrell, 2004). Estos iones llegan a los cuerpos hídricos como consecuencia de la deposición atmosférica, la escorrentía, la disolución de depósitos geológicos ricos en nitrógeno y la descomposición biológica de materia orgánica. Además, las actividades humanas también han contribuido significativamente en incrementar la concentración de compuestos nitrogenados en los cuerpos de agua. Esto ha generado, como resultado, graves problemas ambientales, como la acidificación de ríos y lagos, la eutrofización y la disminución del oxígeno disuelto (Camargo & Alonso 2006). La contaminación por NO_3^- tiene demasiados efectos negativos en la salud humana y en el ambiente. Es sabido que una alta concentración de NO_3^- en el agua potable expone a los humanos, especialmente a los bebés (hasta los 6 meses) a un alto riesgo de metahemoglobinemia. Esta condición se produce como resultado de la ingesta de agua que contiene una gran cantidad de NO_3^- . Dentro del cuerpo, el NO_3^- se convierte en NO_2^- , que a su vez convierte el centro de hierro de la hemoglobina de Fe^{2+} a Fe^{3+} , lo que da como resultado la formación de metahemoglobina que no puede unirse al oxígeno ni transportarlo, lo que provoca metahemoglobinemia (Rajta et al., 2020). También se han documentado otros efectos graves del exceso de NO_3^- . y están relacionados con varios tipos de problemas respiratorios, tumores en niños, defectos de nacimiento, mutaciones genéticas y varios tipos de los cánceres a través de la formación de compuestos N-nitroso cancerígenos, como la N-nitroso-dimetilamina, que reaccionan y alteran las bases nitrogenadas en el ADN que conducen al cáncer (AL-Housni et al., 2020).

2.5 Contaminantes emergentes

Anteriormente, los problemas relacionados con la contaminación del agua se centraban en determinar la presencia de compuestos cuya toxicidad era ampliamente conocida. No obstante, en la actualidad el avance científico y tecnológico han hecho evidente el surgimiento de nuevos compuestos tóxicos que repercuten no sólo en el ambiente, sino también en la salud de los seres humanos. A estas sustancias se les ha denominado contaminantes emergentes (Taheran et al., 2018). La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), los ha definido como “sustancias químicas o materiales que se presentan como una amenaza inminente para la salud humana y para el ambiente, y que no se pueden controlar debido a la falta de normativas vigentes” (USEPA, 2008a). No obstante, la gran mayoría de los investigadores definen a los contaminantes emergentes como aquellos compuestos cuya presencia en el ambiente no se considera de importancia en términos de distribución o concentración, pero que en la actualidad están siendo ampliamente detectados y tienen potencial de perjudicar la salud y el ambiente. De acuerdo con Houtman (2010), se tiene al menos tres categorías de compuestos que comprenden los contaminantes emergentes.

La primera categoría son aquellos compuestos que se introducen recientemente en el medio ambiente, como compuestos industriales que se han desarrollado recientemente. La segunda categoría son compuestos que ha sido introducidos en el medio ambiente durante un periodo de tiempo considerable, pero que han sido detectados recientemente. La tercera categoría consta de compuestos que se conocen y miden desde hace algún tiempo y además se conoce que pueden causar efectos adversos en los ecosistemas y en los seres humanos.

Tabla 7. Contaminantes emergentes listados como contaminantes prioritarios por la Unión Europea (USEPA 2016)

Grupos	Producto químico
PPCPs	
Analgésicos – antiinflamatorios	Diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno
Antibióticos	Amoxicilina, sulfametoxazol, eritromicina
Antiepilépticos	Carbamazepina, primidona
β – bloqueadores	Atenolol, metropolol
Hormonas	17 β – estradiol
Estimulantes	Cafeína, nicotina
Almizcles	Galaxolide (HHCB), cetona de almizcle
Filtro ultravioleta	Octodrileno
Agentes antisépticos	Triclosán, tricabán
Repelente de insectos	N, N – dietil – meta – toluamida (DEET)
Pesticidas	Atrazina, simazina, terbutilazina (TBA), clorfenvinfos, clorpirifos, malatión
Drogas ilegales	Cocaína, Anfetamina, Morfina
Plastificantes	Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP), Bisfenol A (BPA)
Retardantes de llama	Éteres de difenilo polibromados (PBDES), hexabromociclododecanos (HBCDS)
Surfactantes	Nonilfenol, compuestos amonio cuaternario
Nanomateriales	Nanopartículas y nanotubos de carbono

En la Tabla 7, se describen algunos de los contaminantes emergentes más estudiados. Algunos de estos contaminantes presentan persistencia, lo que indica que pueden permanecer intactos por un largo tiempo (Dulio et al., 2018). Un contaminante se considera persistente, cuando su vida media es superior a 2 meses en agua o 6 meses en suelo. Los contaminantes emergentes son liberados constantemente al ambiente debido, entre otras cosas, a la producción masiva y consumo elevado. Además, pueden biodegradarse en intermedios más tóxicos que sus precursores, aunque en el mejor de los casos pueden degradarse a moléculas menos perjudiciales. Los contaminantes emergentes, pueden promover efectos de inmunotoxicidad, neurotoxicidad, carcinogenicidad y disrupción endocrina (Balducci et al., 2012). Estos compuestos suelen encontrarse en concentraciones de $\mu g L^{-1}$, $ng L^{-1}$ o $mg L^{-1}$, lo que hace difícil su detección analítica, lo que deriva en pocos conocimientos sobre su naturaleza (Khan et al., 2020).

2.5.1 Legislación sobre los contaminantes emergentes

En la actualidad los contaminantes emergentes no se encuentran regulados en ninguna parte del mundo. Sin embargo, la Unión Europea y América del Norte están tratando de crear listas de contaminantes prioritarios y reducir su liberación al ambiente. En la Unión Europea, algunos de los contaminantes emergentes han sido considerados como prioritarios dentro de diferentes normativas (Directiva marco del agua de la Unión Europea) y algunos otros se encuentran en listas de vigilancia. Esta directiva actualmente tiene bajo observación 45 sustancias, de las cuales 21 ya ha sido identificadas como sustancias peligrosas para el ambiente y para la salud humana (European, U., 2000). Por otro lado, en la mayoría de los países de Latinoamérica no existen normativas ni legislaciones que regulen los contaminantes emergentes en el agua, lo que refuerza la necesidad de buscar nuevas alternativas para la detección y eliminación correcta de estas sustancias en las plantas de tratamiento, tanto de agua potable como de aguas residuales (Gaffney et al., 2014)

2.5.2 Clasificación de los contaminantes emergentes

Actualmente no existe una clasificación universal para los contaminantes emergentes, por lo que se pueden incluir una amplia variedad de productos o sustancias de diferente estructura química, aplicaciones domésticas e industriales que comparten en común ser tóxicos, persistentes, bioacumulables y de carácter polar. En la Figura 6, se muestra una clasificación resumida de contaminantes emergentes por familias basada en los trabajos de Bilal et al., (2019).

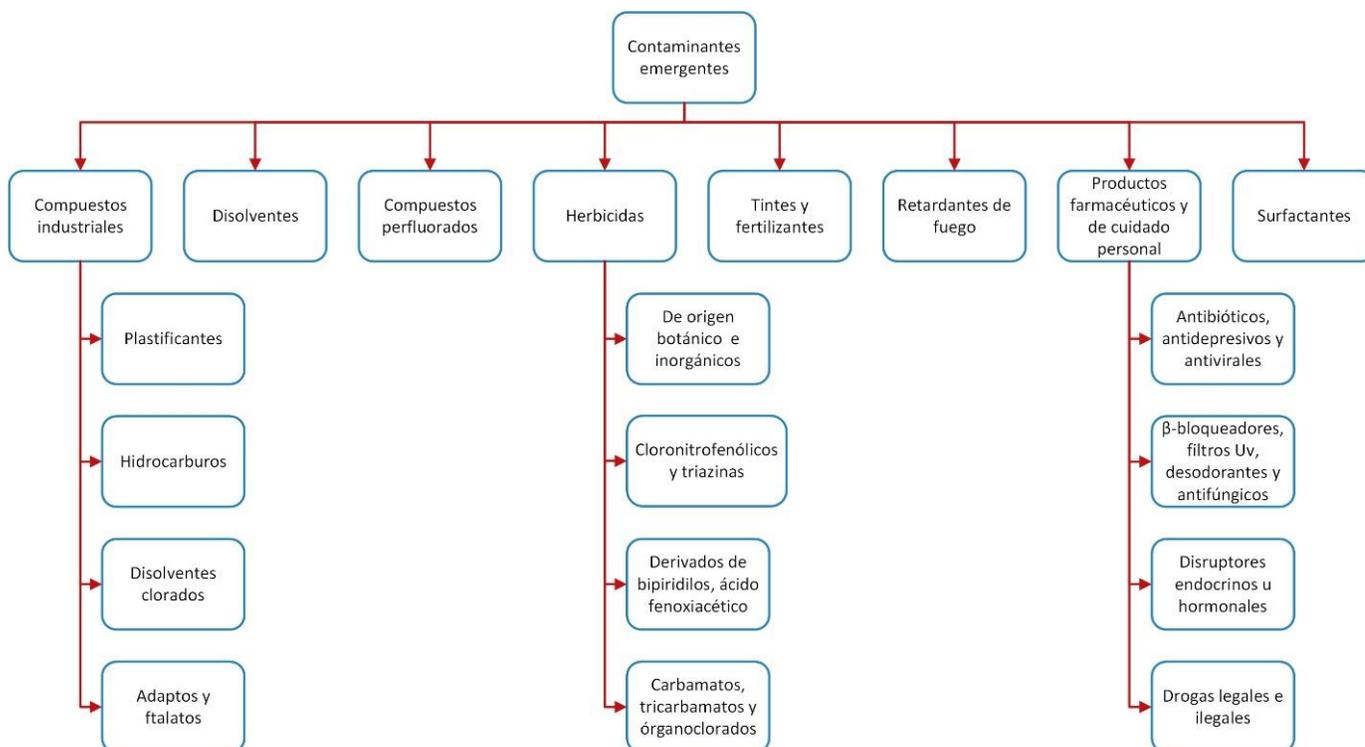


Figura 6. Clasificación de los contaminantes emergentes (Bilal et al., 2019)

Todos estos contaminantes se encuentran dentro de un grupo de diversos compuestos utilizados en la vida diaria, en la Tabla 8, se describen los contaminantes emergentes más comunes detectados en aguas residuales, así como también se describe como es que estos llegan a las aguas residuales.

Tabla 8. Descripción de los contaminantes emergentes más comunes en aguas residuales

Contaminante	Descripción	Entrada a aguas residuales	Referencia
Productos farmacéuticos	Productos que sirven para controlar o curar enfermedades en los seres vivos	A través de los fluidos corporales o heces de los humanos y animales	Rodriguez-Narvaez et al., 2017 Gogoi et al., 2018
Productos de cuidado personal	Productos empleados con fines de salud, belleza y limpieza	Proviene de los efluentes de las viviendas, hoteles, clubes los cuales comúnmente llegan a las entradas de las PTAR	Gogoi et al., 2018 Montes-Grajales et al., 2017
Filtros UV	Productos usados para el cuidado del cabello y para la piel contrarrestando los efectos nocivos de la luz solar		Gogoi et al., 2018 Montes-Grajales et al., 2017 Ribeiro et al., 2017
Disruptores endocrinos	Son hormonas naturales, que provocan una implicación negativa en el sistema endocrino de humanos y animales	A través de los fluidos corporales o heces de los humanos y animales	Vilela et al., 2018
Hidrocarburos	Son compuestos que proceden de industrias de giro químico y petroquímico	Los incendios liberan hidrocarburos aromáticos policíclicos, que ingresan a la atmósfera y las aguas superficiales y los sedimentos. Llegan como aguas residuales industriales no tratadas, cocción y reacciones de combustión de combustibles fósiles	Tursi et al., 2018 Starling et al., 2019
Drogas ilícitas	Son compuestos con propiedades psicoactivas.	A través de los fluidos corporales o heces de los humanos	Cosenza et al., 2018
Aditivos de alimentos	Compuestos sintéticos que se emplean para alargar la vida de los productos envasados.	Proviene de los efluentes de las industrias de giro alimenticio	Postigo & Barceló, 2015
Metabolitos	Productos que quedan después de la descomposición de un compuesto químico	Ingresa a los recursos hídricos luego de la ingestión de productos farmacéuticos y posterior excreción de compuestos no metabolizados o metabolitos	Bilal, Iqbal, et al., 2019
Retardantes de fuego	Sustancias químicas añadidas a los productos de consumo para satisfacer las necesidades de retardo del fuego	Procedentes de incendios o por el mane inadecuado de productos que contienen estas sustancias químicas	Postigo & Barceló, 2015
Pesticidas	Compuestos que controlan la propagación de plagas y enfermedades en los cultivos; utilizados en agricultura, silvicultura, horticultura, etc.	En el momento de la aplicación, estos compuestos llegan al suelo a partir del agua de lluvia o del lavado del agua de riego.	Pal et al., 2013

2.5.3 Efecto de los contaminantes emergentes en la salud y el medio ambiente

Los seres humanos están expuestos a una gran variedad de contaminantes orgánicos emergentes (Jurado et al., 2012). Por ejemplo, el bisfenol – A es uno de los plastificantes más empleados a nivel mundial. Esta sustancia induce diversos tipos de trastornos endócrinos, neuro de generativos y también induce desequilibrios hormonales, aumentando el riesgo de cáncer de mama en humanos (Bolong et al., 2009). Pereira et al. (2015) describe los efectos en la salud de varios retardantes de llama. El éter de tetrabromodifenilo puede causar alteraciones endócrinas, desequilibrio hormonal, además de daño en el ADN y las mitocondrias. También se sabe que el éter de pentabromodifenilo y el éter de hexabromodifenilo pueden dañar el desarrollo neurológico y las mitocondrias. Por su parte, el éter de decabromodifenilo es cancerígeno por naturaleza y puede afectar la función tiroidea, la formación del cerebro, la función neuronal, la fertilidad y el crecimiento general (Lei et al., 2015). En la **referencia**, se presenta un diagrama de los principales efectos que causan los contaminantes emergentes sobre la salud humana, se describen los principales productos químicos (fármacos, productos del cuidado personal, herbicidas y retardantes de flama) que han sido detectados en aguas residuales.

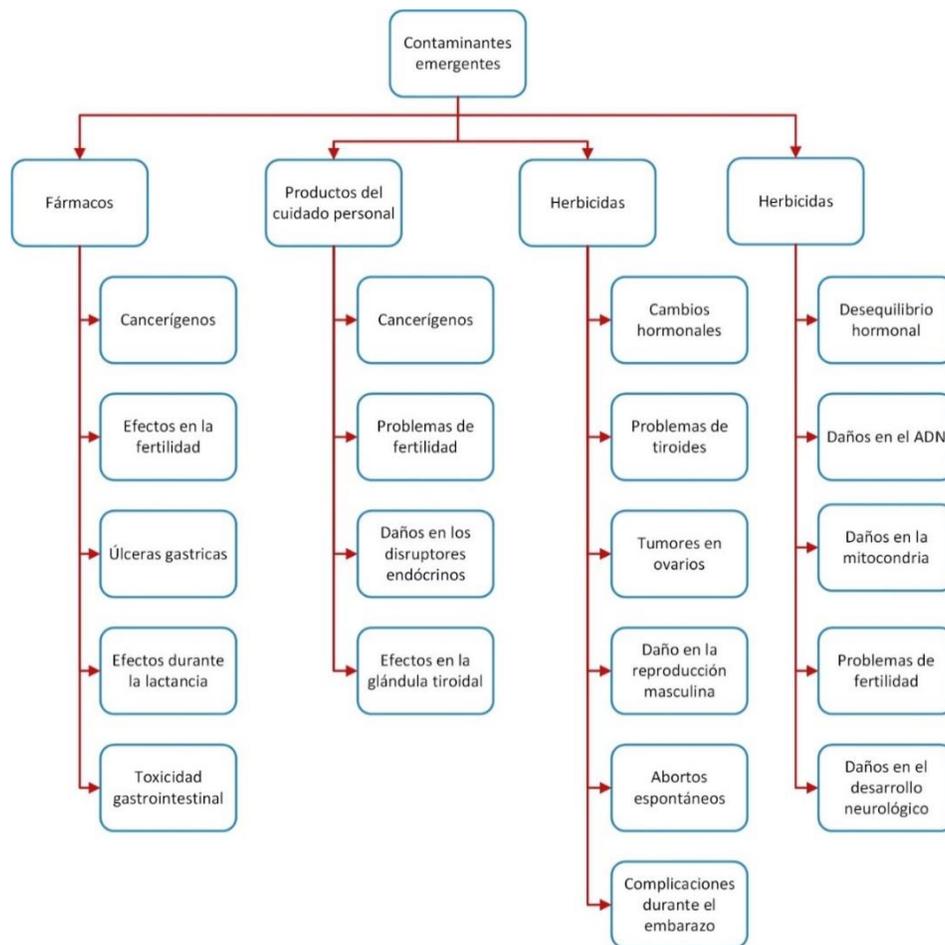


Figura 7. Resumen de los principales efectos de los contaminantes emergentes sobre la salud de los seres humanos (Rathi et al., 2021)

Uno de los mayores desafíos que presentan los investigadores hoy en día, es tratar de crear las conexiones directas entre causas y efecto de los diferentes contaminantes en relación con la salud humana. En este contexto, diversos contaminantes emergentes han sido minuciosamente observados, tal es el caso del bifenilo – A, que es un neurotóxico y afecta la división celular (Pereira et al., 2015).

En estudios realizados por Smital (2008), se demostró que varios entornos están contaminados con triclosán, incluso se ha encontrado en el tejido adiposo de ciertos animales. La exposición prolongada a compuestos organoclorados, como dicloro fenil tricloroetano (DDT) y Bifenilos policlorados (PCBs) afecta la reproducción y la función inmune de focas causando la disminución de la población.

2.5.4 Métodos de detección de contaminantes emergentes en aguas residuales

El principal problema que atraviesa las técnicas cuantitativas es generar resultados confiables y válidos para la identificación de contaminantes emergentes. El estudio, detección y la cuantificación de los contaminantes emergentes se debe realizar con métodos sensibles, selectivos, precisos y automáticos que puedan ser aplicables a un gran número de compuestos en una amplia gama de matrices. En la actualidad, uno de los principales problemas con los tratamientos de muestras son las interferencias, esto se ve reflejado en el aumento o supresión de las señales debido a la presencia de otros componentes en la muestra, esto puede sesgar el límite de detección y el límite de cuantificación del análisis químico. Es por ello, que se requiere realizar un pretratamiento de la muestra para aislar los analitos de interés, purificar los extractos o preconcentrar los analitos (Lorenzo et al., 2018; Peña-Guzmán et al., 2019).

Las principales técnicas de detección que han sido empleadas en la actualidad para determinar este tipo de contaminantes son la cromatografía en fase líquida sola o acoplada a alguna técnica basada en espectrometría, la cromatografía líquida con detector de fluorescencia, la cromatografía líquida tándem, la espectrometría de masas de triple cuadrupolo, la espectrometría de masas, la espectrometría de masas en tándem, la espectrometría de masa en tándem con electrospray, la espectrometría de masas de alta resolución y la detección por ajuste de diodos (Peña-Guzmán et al., 2019).

Se han ampliado los métodos de detección de este tipo de contaminantes, recientemente en investigaciones realizadas en Europa, Asia y América del Norte se han utilizado biosensores (enzimáticos, inmunosensores y biosensores microbianos), así como también han empleado el método de resonancia de plasmones superficiales, siendo una técnica prometedora que puede ser empleada para analizar contaminantes emergentes en diferentes tipos de aguas, además de presentar beneficios económicos, una rápida detección, una mejor sensibilidad e inclusive el análisis de datos en tiempo real (Boruah & Biswas, 2018).

2.5.5 Tecnologías para el tratamiento o eliminación de contaminantes emergentes

En general, la prevalencia de los contaminantes emergentes ha generado preocupaciones por los efectos que tienen en la salud humana y en el ambiente. Estos contaminantes pueden llegar a la atmósfera y causar graves problemas. Se han establecido diversas técnicas para el tratamiento, eliminación y degradación de contaminantes emergentes como la adsorción, uso de membranas, proceso de oxidación avanzada, métodos biológicos y humedales artificiales (Vieira et al., 2020).

2.5.5.1 Adsorción

En la adsorción se pueden emplear una gran variedad de adsorbentes que facilitan la eliminación de contaminantes emergentes. Se ha reportado que contaminantes como el 17 β -estradiol, el 17 α -etinilestradiol, el bisfenol-A, los ácidos fluoroquinolónicos, el ácido salicílico y las floxacinas se han eliminado eficientemente empleando carbón activado en polvo y biocarbón (derivado de productos agroindustriales) y se han alcanzado porcentajes de eliminación del ~80 % (Kim et al., 2016; Senthil Kumar et al., 2019).

2.5.5.2 Tecnologías de membranas

El uso de membranas ha tenido diversas aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales; sin embargo, en la eliminación de contaminantes emergentes han tenido un éxito muy aceptable por la comunidad científica debido a las altas eficiencias de eliminación que presenta esta tecnología. En el estudio realizado Asif et al. (2017) se estudió la descomposición 13 compuestos fenólicos y 17 no fenólicos observando una eliminación del 90 – 99 %. La alta eficiencia fue alcanzada por medio de un sistema de destilación por membrana.

2.5.5.3 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada presentan múltiples beneficios sobre las técnicas de oxidación convencionales. Se ha demostrado en diversas investigaciones que los sistemas de oxidación avanzada han logrado eliminaciones superiores al 80 % de contaminantes emergentes, en combinación con otros procesos como coagulación o floculación y nanofiltración. Por su parte, procesos de oxidación avanzada que se acoplan con sonólisis, reacción de Fenton, ozonización y radiación UV, ha alcanzado eficiencias superiores al 90 % (Pavithra et al., 2019).

En un estudio realizado por Sichel et al. (2011) se demostró que los contaminantes emergentes como la desetilatrizina, el sulfametoxazol, la carbamazepina, el diclofenaco, el benzotriazol, el toliltriazol, el iopamidol y el 17 α -etinilestradiol fueron oxidados en su totalidad mediante procesos de oxidación avanzada.

2.5.5.4 Humedales artificiales

Los humedales artificiales son sistemas de tratamiento de aguas residuales de bajo costo que pueden eliminar o reducir una serie de contaminantes transmitidos por el agua. Se ha documentado que los humedales artificiales pueden presentar altas eficiencias de eliminación

de contaminantes emergentes superiores al 80 %. De este modo, se ha estudiado la eliminación de medicamentos antiinflamatorios, reguladores de lípidos, agentes antiepilépticos, fragancias, tensioactivos y estrógenos en sistemas de humedales artificiales (Matamoros et al., 2012).

Ranieri et al. (2011) propuso humedales artificiales de flujo lateral construidos con varias micrófitas como *Phragmites australis* y *Typha latifolia* para determinar la eficiencia en la eliminación de paracetamol, alcanzando el 99.9 % de eliminación del fármaco. Además, menciona que los humedales artificiales son prometedores como una biotecnología económica y viable para el tratamiento de aguas con contaminantes emergentes.

2.6 Antivirales y su relación con SARS-CoV-2

Con base en las secuencias de nucleótidos, el SARS-CoV-2 es miembro de los *Coronaviridae*, como los alfa y betacoronavirus. Se tiene conocimiento de siete sepas diferentes de coronavirus humanos (alfacoronavirus: cepa 229E y NL63. Betacoronavirus: HCoV OC34, NKU1, SARS, MERS y SARS-CoV-2), siendo los betacoronavirus más conocidos y agresivos (Ibrahim et al., 2020).

Los HCoV son virus de ARN monocatenario, largos (30 000 pb) de sentido positivo. Dos grupos de proteínas caracterizan a los HCoV: proteínas estructurales, como Spike que marca todos los coronavirus, Nucleocapsid, Matrix y Envelope; y proteínas no estructurales, como las proteasas (nsp3 y nsp5) y RdRp (nsp12). RdRp es una enzima viral crucial en el ciclo de vida de los virus de ARN; por lo tanto, ha sido el objetivo de varias infecciones virales, incluido el virus de la hepatitis C, el virus Zika y los coronavirus (Elfiky, 2020). El sitio RdRp activo está altamente conservado, con dos aspartatos sucesivos y accesibles desde la superficie en una estructura de giro en forma beta.

Con la aparición del virus SARS-CoV-2 se ha impulsado a buscar alternativas de tratamiento empleando fármacos existentes, como aquellos que regulan la respuesta inmune (anticuerpos monoclonales y tocilizumab), los modificadores del medio intracelular (cloroquina y Arbidol), los inhibidores de la ARN polimerasa viral (Remdesivir, ribavirin), los inhibidores de proteasas (ritonavir y teicoplanina) y los inhibidores de la transcriptasa inversa (tenofovir y sofosbuvir), estos fármacos son ampliamente utilizados para el tratamiento de enfermedades como la Hepatitis crónica, el VIH, y además han sido probados en ensayos y experiencias clínicas con virus similares (SARS y MERS)(Barnard & Kumaki, 2011; Mair-Jenkins et al., 2014; Moneriz & Castro-Salguedo, 2020)

Ahora bien, este estudio está enfocado en la degradación de antivirales los cuales son un grupo de fármacos que se emplean para el tratamiento de diversos virus, los mecanismos de acción son mediante la interferencia de las fases infecciosas y durante la replicación del virus. La clasificación de los antivirales se puede realizar por su mecanismo de acción, por el perfil de actividad o bien por su estructura química. En los últimos años, los avances en científicos han traído consigo el

desarrollo y la síntesis de nuevos fármacos, entre los que se encuentran una gran variedad de antivirales análogos de nucleósidos que ayudan al tratamiento del virus del VIH y la hepatitis crónica (Tuset et al., 2003).

2.6.1 Ribavirin y tenofovir, su presencia en aguas residuales

El ribavirin (RBV) Figura 8 a), (1-β-D ribofuranosil-1,2,4-triazol-3 carboxamida) fue sintetizado por primera vez en 1972 combinando químicamente derivados de 1,2,4-triazol-3-carboxamida y ribofuranósido. Es un agente antiviral que ha mostrado actividad in vitro en un amplio espectro de virus (Kirsi et al., 1983). El RBV es un análogo de la guanosina que interfiere con la replicación de los virus de ARN y ADN. Su actividad antiviral no se limita a la interferencia con las polimerasas, es decir, su estructura causa la interferencia con la protección del ARN que depende de la guanosina natural para evitar la degradación del ARN. Para promover aún más la desestabilización del ARN viral, la ribavirina inhibe la generación natural de guanosina al inhibir directamente la inosina monofosfato deshidrogenasa en una vía que es vital para la producción del precursor de guanina de la guanosina (Khalili et al., 2020). El RBV ha demostrado una alta eficiencia clínica contra los virus de la influenza A y B, el virus sincitial respiratorio (VSR) y las infecciones por el virus de la para-influenza (Gilbert et al., 1985) y la fiebre de Lassa (McCormick et al., 1986).

El análogo de nucleótido tenofovir (TNF) Figura 8 b), químicamente llamado [(2R)-1-(6-aminopurin-9-il)propan-2-il]oximetil-(propan-2-iloxicarboniloximetosi)fosforil]oximetilpropan-2-il carbonato ácido (E)-but-2-enedioico, presenta una estructura parecida a la de la adenosina 5 monofosfatos. Originalmente este antiviral fue diseñado para inhibir la polimerización de ATP en la cadena de ácido nucleicos en crecimiento de la transcriptasa inversa del VIH y de la hepatitis B (Tsai et al., 1995).

El TNF puede ser activado a tenofovir difosfato tanto en células en reposo como en células activas, y de esta forma compite con el sustrato natural deoxiadenosina 5 trifosfato, para incorporarse al ADN durante el proceso de transcripción del virus del VIH. Una vez que se incorpora al ADN en formación, se produce una inhibición de la acción de la transcriptasa reversa, con lo que se previene la elongación de la cadena de ADN, produciendo la inhibición de la replicación viral (Azanza et al., 2008). En el tratamiento del SARS-CoV-2, se ha demostrado que puede unirse al complejo RdRp, inhibiendo la replicación viral (Elfiky, 2020).

En la Tabla 9, se muestran algunas de las propiedades fisicoquímicas que presenta el ribavirin y el tenofovir.

Los medicamentos antivirales comprenden una clase de medicamentos utilizados para el tratamiento de infecciones virales, como la influenza, el herpes, la hepatitis, el VIH, el zika, el ébola e incluso el SARS-CoV-2. Estos antivirales influyen positivamente en la salud y en el bienestar humano, ya que reducen la mortalidad y el sufrimiento de muchas enfermedades

infecciosas aumentado la esperanza de vida y disminuyendo las estancias hospitalarias (Nannou et al., 2020).

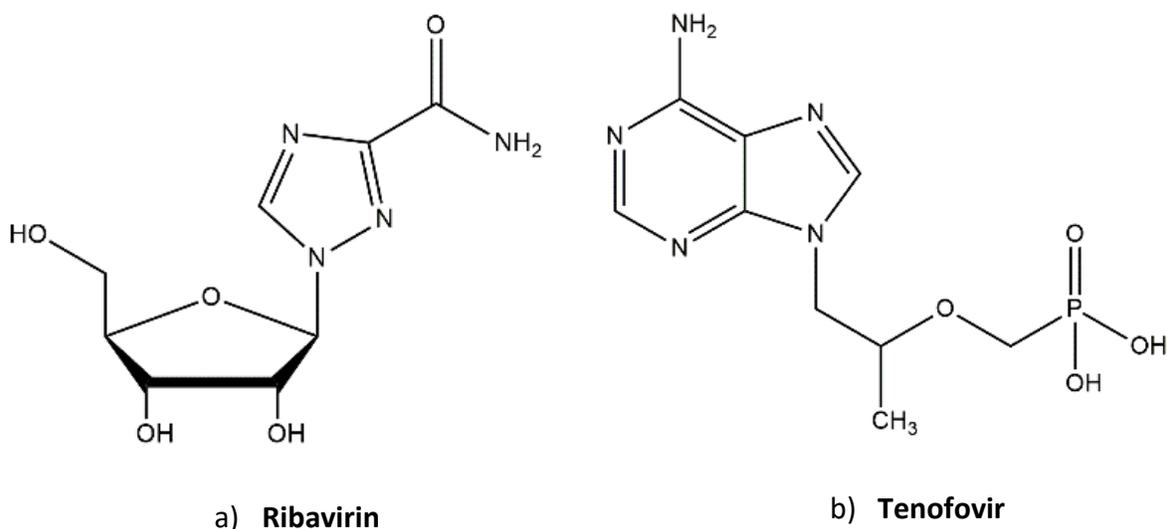


Figura 8. Estructuras químicas del a) Ribavirin y b) Tenofovir

Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas del Ribavirin y Tenofovir

Propiedades y/o características	Antivirales		Referencias	
	Ribavirin	Tenofovir		
Fórmula química	C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₅	C ₉ H ₁₄ N ₅ O ₄ P	National Center for Biotechnology Information (2022) Liu et al. (2022)	
Peso molecular (g mol ⁻¹)	244.207	287.1		
Densidad (g cm ⁻³)	2.09	1.79		
Solubilidad (mg mL ⁻¹ a 25 °C)	Agua – 142 DMSO – 50 Etanol – 1	Agua - DMSO – 2.87 Etanol -		
Punto de fusión (°C)	174 – 176	276 – 280		
Punto de ebullición (°C)	639.80	616.1		
Color	Blanco	Blanco – amarilloso		
Estado físico	Sólido (polvo)	Sólido (polvo)		
pka (25 °C)	12.95	2.36		
Coefficiente de reparto Octanol/agua	-1.85	1.017		
Anillos presentes	Triazol y furano	Purina		
CAS	36791-04-5	147127-20-6		
Categoría	Nucleósido antiviral	Nucleósido antiviral		Liu et al. (2022) Basado en el paquete EPI del sitio de la USEPA (USEPA 2019)
Pka	12.95	6.7		
Log K _{ow}	-1085	-2584		
H (atm · m ³ mol ⁻¹)	9.96 × 10 ⁻²²	8.91 × 10 ⁻²²		
Log K _{oc}	1.000	2.03		

Algunos antivirales son altamente bioactivos, pueden afectar negativamente a organismos no objetivo y persistir en ambientes acuáticos, sin embargo, si el fármaco antiviral como el virus a

ser tratado se encuentran en el mismo cuerpo de agua, se desarrollan cepas de resistencia, provocando la aceleración de resistencia al antiviral y limitando la utilidad clínica de los antivirales en humanos y animales (Feuillet et al., 2021). La evidencia sobre la ocurrencia ambiental y el comportamiento de los medicamentos antivirales es escasa y cubre regiones geográficas limitadas. A pesar de las altas tasas de consumo, se han detectado varios medicamentos antivirales en el medio acuático, pero no son monitoreados sistemáticamente. La mayoría de los estudios se refieren a las PTAR y las aguas superficiales, mientras que hay un número menor de estudios que analizan las aguas subterráneas y agua potable (Nannou et al., 2020).

Es posible estimar la carga ambiental de estos antivirales, en la

Tabla 10 y Tabla 11 se describen las concentraciones estimadas de la carga ambiental del ribavirin y tenofovir en aguas residuales antes y durante la pandemia del SARS-CoV-2. De acuerdo con los registros obtenidos de PubChem, después de suministrar una dosis de 600 mg de ribavirin, la recuperación total media de la dosis es superior al 73%, esto es aproximadamente el 61 y 12% recuperado en la orina y en las heces respectivamente. Esto será útil, ya que no hay publicaciones sobre la presencia y destino ambiental del ribavirin. Ahora bien, en base a los niveles de absorción en el cuerpo humano (65%) y en el número de prescripciones médicas a nivel mundial (71,000,000 personas), se realiza la estimación de la carga ambiental a nivel mundial. Ahora bien, en México 1.6 millones de personas consumen ribavirin en un tratamiento indicado a una dosis de 1200 mg día^{-1} , aunque el tiempo de tratamiento dependerá de las indicaciones y evaluaciones médicas.

En el caso del tenofovir se estima que aproximadamente se dan 110 000 000 prescripciones a personas que padecen VIH. El tratamiento recomendado es 250 mg durante 12 meses y se sabe que aproximadamente el 65 y 20% es recuperado en la orina y en las heces. Con base en el nivel de sorción en el cuerpo humano (70%) y con el número de prescripciones se estima que una persona desecha 75 mg día^{-1} de este antiviral. en la

Tabla 10, se pueden observar estos datos.

Para conocer las estimaciones de la carga ambiental durante la pandemia de ambos antivirales, se investigaron las dosis y los tratamientos que han sido empleados. En México 336,515 personas consumen tenofovir en dosis de 250 mg día^{-1} , como tratamiento para el VIH.

En el caso del ribavirin se emplearon tratamiento con nebulizadores (100 mg en 10 mL en periodos de 30 min., durante dos veces al día, por seis días consecutivos) este tratamiento de acuerdo con la OMS se aplicó a 268 412 812 millones de personas en diferentes partes del mundo. En México, este tratamiento fue aplicado en 5,000,000 de personas con una biodisponibilidad del 65%. El tenofovir se aplicó en conjunto con otros antivirales, empleando un tratamiento de 500 mg día^{-1} , en dos tomas, por un tiempo de 6 días consecutivos, con una biodisponibilidad del 70%. En México aproximadamente 5,000,000 de personas recibieron este tratamiento. Estas estimaciones pueden ser observadas en la Tabla 11.

Tabla 10. Carga ambiental de ribavirin y tenofovir en aguas residuales antes de la pandemia de SARS-CoV-2

Carga de antivirales antes de la pandemia SARS-CoV-2				
Condiciones	Antivirales		Referencia	
	Ribavirin	Tenofovir		
Dosis oral única	600 mg	250 mg	Ribavirina: MedlinePlus medicinas, 2016. Hepatitis C: problema de salud pública y enfermedad generadora de gastos catastróficos, 2020. Ribavirin (Compound), 2015 Gayet et al., 2007	
Tratamiento recomendado	1 200 mg día ⁻¹	250 mg día ⁻¹		
No biodisponible	35%	30%		
Tiempo de tratamiento	12 meses	12 meses		
Personas que consumen	170 000 000 personas	110 000 000 personas		
Aportación por paciente	420 mg día ⁻¹	75 mg día ⁻¹		
Carga Ambiental estimada	Paciente	153.3 g año ⁻¹		273.7 g año ⁻¹
	Nivel mundial	26 061.00 ton año ⁻¹		3 011.25 ton año ⁻¹
	México	245 ton año ⁻¹		9.12 ton año ⁻¹

Tabla 11. Carga ambiental de ribavirin y tenofovir en aguas residuales durante la pandemia de SARS-CoV-2

Carga de antivirales durante la pandemia SARS-CoV-2				
Condiciones	Antivirales		Referencia	
	Ribavirin	Tenofovir		
Dosis oral única	100 mg	250 mg	Messina et al., 2021. Clososki et al., 2020. Coronavirus, 2020. Coronavirus – gob.mx, 2020. Statista, 2020.	
Tratamiento recomendado	200 mg día ⁻¹	500 mg día ⁻¹		
No biodisponible	25%	30%		
Tiempo de tratamiento	6 días	6 días		
Personas que consumen	268 412 812 personas	268 412 812 personas		
Aportación por paciente	0.05 g día ⁻¹	0.15 g día ⁻¹		
Carga Ambiental estimada	Paciente	0.3 g 6 día ⁻¹		0.9 g 6 día ⁻¹
	Población mundial	80.52 ton por tratamiento		241.57 ton Por tratamiento
	Población en México	1.5 ton Por tratamiento		4.5 ton Por tratamiento

2.7 Metales catalíticos y su aplicación en la degradación de contaminantes emergentes

Los metales de transición suelen ser empleados como catalizadores a nivel laboratorio e industrial para ejecutar un gran número de reacciones y procesos. La alta demanda de estos metales en el desarrollo de nuevas tecnologías (celulares, laptops, relojes inteligentes, etc.) ha traído consigo una gran preocupación ambiental, por un lado, la contaminación excesiva de aguas subterráneas y superficiales con metales pesados y por otro, la sobre explotación de las minas ricas con este tipo de metales (Islam et al., 2020).

La búsqueda de nuevos catalizadores que puedan ser sintetizados partiendo metales recuperables es un gran reto y aún más emplearlos en sistemas biológicos para la degradación de contaminantes en medio acuoso impone la necesidad de explorar la actividad catalítica de nuevas especies metálicas. Además de la creciente búsqueda de nuevos metales para la aplicación como catalizadores, también ha surgido la necesidad de recuperar aquellos metales en donde las fuentes del mineral son limitadas y finitas como es el caso de los efluentes metalúrgicos (Pat-Espadas et al., 2016). Los procesos biológicos han surgido como alternativa para la recuperación de metales. Estos sistemas resultan atractivos porque implica condiciones menos agresivas comparadas con los procesos fisicoquímicos, y además se evita la producción de subproductos tóxicos o residuos peligrosos (Deplanche et al., 2010). En diversos estudios se ha informado sobre el uso de cultivos microbianos puros para lograr la reducción de iones metálicos a su estado metálico, y así recuperar los metales con alto valor agregado en forma de nanopartículas (Pat-Espadas et al., 2012). Este proceso por lo general es favorecido en condiciones anaerobias y puede estar mediado por una gran variedad de bacterias Gram negativas que emplean formiato e hidrógeno como donadores de electrones.

2.7.1 Aplicaciones en la biodegradación de contaminantes emergentes

Se ha demostrado que es posible enriquecer un lodo granular anaerobio empleando metales de transición. Los catalizadores biogénicos han llamado cada vez más la atención, el lodo granular anaerobio, como gránulo microbiano especial demuestra un fuerte potencial para reducir casi cualquier metal de transición y precipitar el bio-metal en el cuerpo del lodo. Este tipo de catalizadores han sido empleado en la degradación de aquellos contaminantes que presentan una alta persistencia a la degradación en los sistemas anaerobios o inclusive aerobios (Quan et al., 2020).

Ahora en el trabajo realizado por Pat-Espadas et al. (2016) se estudió la reducción de Pd(II) a Pd(0) biogénico mediante el uso de un lodo granular anaerobio, demostrando que la reducción se puede lograr mediante la adsorción sobre la biomasa, quien puede efectuar reacciones de óxido-reducción. Así mismo, en el trabajo descrito por Quan et al. (2020) realizaron la reducción de Pd(II) a Pd(0) biogénico observando que el consorcio empleado efectúa la reducción del paladio quedando este sobre la biomasa, así como también observaron que se provoca la

inhibición de la actividad microbiana durante los procesos de acidogénesis y metanogénesis cuando aumenta la cantidad de paladio sobre la biomasa.

Como se ha mencionado, la eliminación de contaminantes emergentes del agua es una de las mayores preocupaciones de hoy en día. Buscando mitigar sus efectos nocivos, se han propuesto en marcha numerosas técnicas de tratamiento para dichos contaminantes, pero en general muchas suelen presentar algún inconveniente. Por esta razón han surgido otras alternativas utilizando catalizadores de metales de transición, y se ha observado que, pueden promover transformaciones reductoras de varios compuestos incluso en compuestos aromáticos (Chaplin et al., 2012). Los materiales de desecho que contienen altas concentraciones de metales pueden servir como materias primas secundarias para este proceso, tales como catalizadores usados, lixiviados basura electrónica, lixiviados del proceso de decapado, y lixiviados ácidos (Pat-Espadas et al., 2012).

En un trabajo realizado por Pat-Espadas et al. (2016), estudio la recuperación de Pd(II) de aguas residuales sintéticas, empleando un consorcio metanogénico que posteriormente se aplicó como catalizador para la biotransformación de contaminantes emergentes (iopromida y el 3-nitroclorobenceno) en un reactor UASB. Se menciona que el Pd(0) biogénico ha sido un catalizador eficaz para la biodegradación de la iopromida y el 3-nitroclorobenceno.

Capítulo 3. Materiales y métodos

En este capítulo se describe la metodología empleada para el desarrollo de este trabajo de investigación. Se trabajó con metales recuperados de un efluente de la industria del acero inoxidable mediante el proceso de desnitrificación. Con los metales precipitados se enriqueció un consorcio metanogénico, con el cual se evaluó la biodegradación de dos antivirales empleados en el tratamiento del SARS-CoV-2.

3.1 Recuperación de metales pesados del efluente metalúrgico

3.1.1 Recuperación de metales precipitados

La recuperación de los metales pesados provenientes del efluente de la industria del acero inoxidable se realizó en un estudio previo (Ramírez et al., 2020) empleado un reactor de tipo hidrociclón el cual consta de una sección cónica (parte inferior) y una sección cilíndrica (parte superior), el volumen de trabajo de dicho reactor es de 1.57 L. Al reactor se le integró una columna de precipitación con un volumen de trabajo de 1.1 L. El flujo de entrada al reactor genera una fluidización en forma de remolino. Mediante el proceso de desnitrificación del efluente industrial y empleando diferentes donadores de electrones (citrato y etanol), se llevó a cabo la desnitrificación del efluente y se produjo una alcalinidad, la cual fue recirculada a la columna de precipitación donde se precipitaron los metales presentes en el efluente industrial, en forma de oxihidróxidos, carbonatos, entre otros minerales (Ramírez et al., 2020).

Los metales fueron almacenados y preservados en recipientes a temperatura ambiente para su posterior utilización. A estos minerales se les realizó un lavado con agua destilada y posteriormente se centrifugó el líquido a 3600 rpm durante 20 min., empleando una centrífuga Solvat C-40. Los metales recuperados fueron secados a 105 °C durante 24 horas, empleando una estufa Venticell 111 - ECO line.

3.1.2 Caracterización fisicoquímica de los metales precipitados

Los metales precipitados fueron secados y homogenizados empleando un mortero de ágata, esto con la finalidad de tener un mismo tamaño de partícula en las muestras que se emplearon para las caracterizaciones mediante difracción de rayo X (DRX) y microcopia electrónica de barrido acoplado inductivamente a espectroscopía de energías dispersivas (SEM-EDS).

Adicionalmente, se tomó 1 g de metales precipitados, para realizar una digestión ácida empleando ácido nítrico (HNO_3), con el fin de tener un análisis cuantitativo de los metales presentes mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

3.2 Degradación de contaminantes emergentes

3.2.1 Obtención del lodo granular anaerobio

Se empleó un lodo granular anaerobio de un reactor anaerobio de tipo UASB, que trata los efluentes de una empresa harinera (Ingredion México S.A. de C.V.), ubicada en San Juan del Rio, Querétaro.

Este inóculo fue aclimatado a condiciones metanogénicas, empleando un reactor tipo UASB (volumen de trabajo de 1 L) que se alimentó de forma continua manteniendo un TRH de 1 día, con el medio mineral descrito en la Tabla 13. El proceso de aclimatación tomó aproximadamente 4 meses.

3.2.2 Potencial bioquímico de metano y máxima producción de metano

Se probaron diversas relaciones peso lodo - peso metal, para establecer la relación óptima entre éstos e inocular en un reactor UASB. Las relaciones de metales que fueron probadas se muestran en la Tabla 12. Además, para los ensayos que se realizaron en los reactores serológicos, así como para las pruebas de degradación en los reactores UASB, se empleó un medio mineral y una solución de oligoelementos, la composición del medio mineral y de la solución de oligoelementos se muestran en la Tabla 13. El medio mineral fue empleado en todos los experimentos que se realizaron en este estudio.

Tabla 12. Relación peso mineral - peso biomasa

%Metal	Biomasa ($g\ SV\ L^{-1}$)
0.00	10
0.10	10
0.50	10
1.00	10
5.00	10

Para demostrar la inexistencia de un efecto tóxico o algún efecto inhibitorio de los metales hacia el consorcio metanogénico, se evaluó el potencial bioquímico de metano (PBM) y la máxima producción de metano (Owen et al., 1979). Para ello se empleó el equipo AMPTS II (equipo de BPC instrument), el cual consta de un baño termostático en el cual caben 15 reactores anaerobios de 500 mL con motor de agitación individual, además de 15 botellas de fijación de CO_2 que es producido durante el proceso de incubación y una celda que cuantifica la cantidad de CH_4 producido por desplazamiento. Las condiciones experimentales se describen en la Tabla 14.

Cada serie de experimentos se realizó por triplicado, los reactores anaerobios fueron incubados a una temperatura de 37 °C por un periodo de 67 horas. Cada uno de los reactores fue agitado a 150 rpm cada 180 s con un tiempo de paro de 60 s. Además, a cada uno de los reactores se le determinó el pH al inicio y al finalizar el experimento. Así como también, al inicio de las

incubaciones se tomó una alícuota de 10 mL y al finalizar el periodo de incubación se tomó una alícuota de 40 mL de cada uno de los reactores.

Tabla 13. Solución de medio mineral y solución de oligoelementos empleada (Pat-Espadas et al., 2015)

Medio mineral		Oligoelementos	
Compuesto	Concentración ($mg L^{-1}$)* o ($mL L^{-1}$)**	Compuesto	Concentración ($mg L^{-1}$)* o ($mL L^{-1}$)**
$NaHCO_3$	5*	H_3BO_3	50*
K_2HPO_4	0.25*	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	2000*
$MgCl \cdot 6H_2O$	0.2*	$ZnCl_2$	50*
NH_4Cl	0.1*	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	50*
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.01*	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	50*
Glucosa	2*	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	90*
Sol. De oligoelementos	1**	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2000*
		$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	50*
		$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	30*
		$NaSeO_3 \cdot 5H_2O$	100*
		EDTA	1000*
		HCl (36 %)	1**

Tabla 14. Condiciones experimentales para la determinación del PBM y la máxima producción de metano (adaptado de Wang et al., 2014)

	Control endógeno	Control glucosa	Muestra 1 Metal 0.1 %	Muestra 2 Metal 0.5 %	Muestra 3 Metal 1 %	Muestra 4 Metal 5 %
Biomasa	9.8 g	9.8 g	9.8 g	9.8 g	9.8 g	9.8 g
Metales	----	----	4 mg	20 mg	40 mg	200 mg
Glucosa	----	41 mL	41 mL	41 mL	41 mL	41 mL
Medio mineral	4.1 mL	4.1 mL	4.1 mL	4.1 mL	4.1 mL	4.1 mL
Sol. Fosfatos	0.82 mL	0.82 mL	0.82 mL	0.82 mL	0.82 mL	0.82 mL
Sol. Bicarbonatos	24.6 mL	24.6 mL	24.6 mL	24.6 mL	24.6 mL	24.6 mL
Agua destilada	Completar un volumen de trabajo de 410 mL					

3.3.3 Degradación de contaminantes emergentes en reactores UASB

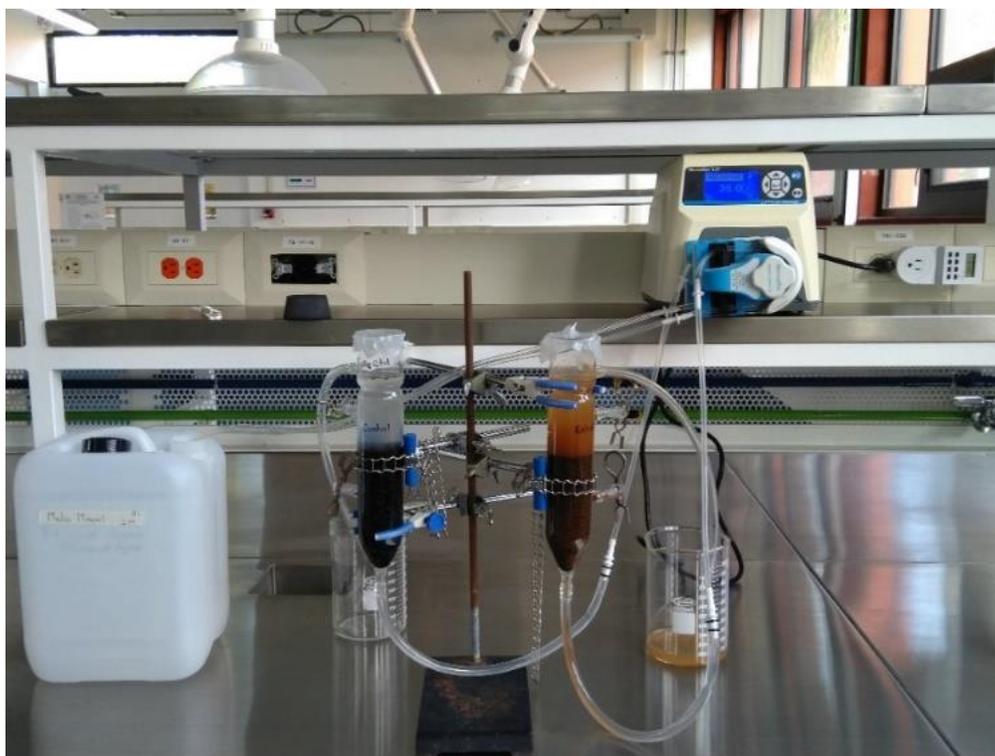
Para la degradación de los antivirales se emplearon dos reactores UASB (volumen de trabajo de 400 mL). Uno de los reactores UASB sirvió como control (inoculado con 150 mL de lodo anaerobio que contenía $6.3 g L^{-1}$ de sólidos volátiles) y el segundo reactor UASB (estudio) se inoculó con la relación óptima (95% peso lodo – 5% peso metal) encontrada en las pruebas de inhibición, la configuración experimental puede ser observada en la Figura 9 a) y b). Además, el TRH en los reactores fue de 24 horas (carga orgánica másica de $2 g DQO L^{-1} día^{-1}$) y fueron alimentados de forma continua empleando un medio mineral y una solución de oligoelementos (Tabla 13) cuyo pH estuvo entre 7 – 8.

Para los experimentos de degradación de los antivirales, se probó una concentración de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de ribavirin y tenofovir. Tanto el ribavirin como el tenofovir fueron adquiridos de la empresa Sigma Aldrich con una pureza del 99.9%. El seguimiento de la degradación de los antivirales se realizó mediante cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) y los metabolitos generados durante su degradación fueron identificados mediante cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a espectroscopía de masas (HPLC – MS).

Para medir el funcionamiento adecuado y el rendimiento de los reactores se evaluaron diversos parámetros, como el pH, el consumo de sustrato en forma de DQO y la producción de biogás. En la parte superior de los reactores se adaptó un sistema para la recolección del biogás producto de la degradación anaerobia, el biogás producido se almacenó en una bolsa Tedlar de 5 L.

El sistema experimental empleado en este estudio está integrado por dos reactores tipo UASB, con un volumen de trabajo de 400 mL . Los reactores se alimentaron por medio de una bomba peristáltica (Masterflex Cole palmer L/S, modelo: 7523-80, rango de 0.1 – 600 RPM), equipada con dos cabezales Masterflex (modelo: 77800-50). La conexión eléctrica de la bomba se conectó a un temporizador (LLOYD'S modelo: LR912) con ocho canales programables de encendido – apagado. La programación de encendido – apagado de la bomba era de cada 3 horas por un tiempo de 3 minutos, manteniendo un tiempo de residencia hidráulico (TRH) de 24 horas (caudal de 42 mL min^{-1}). En la Tabla 15, se muestran las condiciones operativas de los reactores durante la degradación de los antivirales.

a)



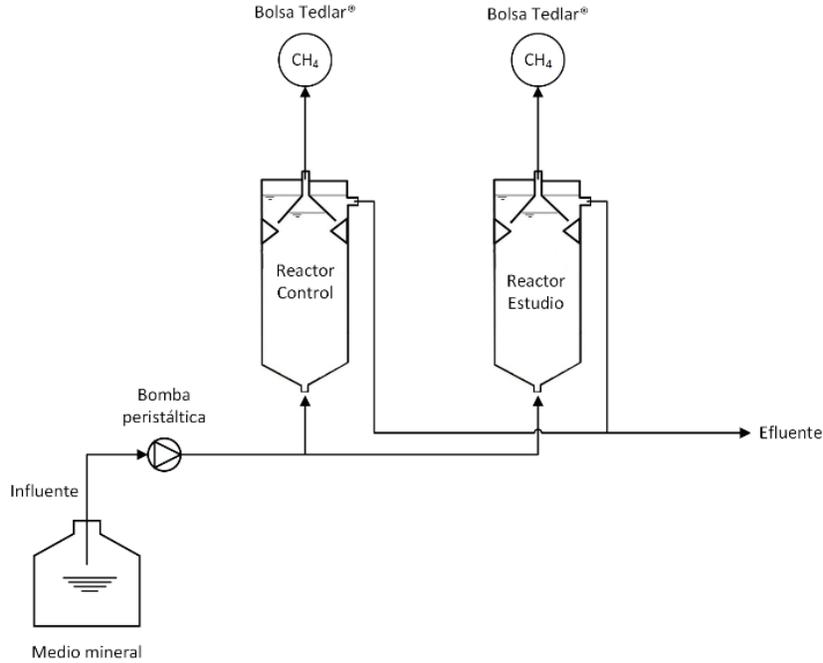


Figura 9. a) Configuración experimental y b) diagrama para la degradación de los antivirales. En el lado izquierdo se observa el reactor control (lodo anaerobio) y en el lado derecho el reactor enriquecido (lodo anaerobio con metales añadidos).

Tabla 15. Condiciones de operación de los reactores UASB en la degradación de los antivirales.

Condiciones operativas de los reactores en la degradación de los antivirales	
Parámetro	Valor
Caudal	42 mL min ⁻¹ , cada 3 horas durante 3 minutos.
Concentración de sustrato	2 g L ⁻¹
Concentración de metales	Concentración fija del 5%
TRH	24 horas
Carga orgánica	2 g DQO L ⁻¹ día ⁻¹
Temperatura	24 °C

3.3.4 sorción del antiviral sobre la biomasa

Los experimentos de sorción fueron llevados a cabo empleando la biomasa con la cual se realizaron los experimentos de degradación de los antivirales. Para evaluar la capacidad de sorción de los antivirales sobre la biomasa se efectuaron experimentos en condiciones anaerobias. La isoterma de sorción experimental se realizó añadiendo 3.62 g de biomasa en 10 mL de medio mineral probando seis concentraciones diferentes de antiviral 0.1, 0.5, 1, 5, 10 y 20 mg L⁻¹. Estos experimentos se realizaron por triplicado, además fueron llevados a cabo en

condiciones anaerobias. Se realizaron 3 ciclos de esterilización empleando un esterilizador vertical con control de temperatura (autoclave Felisa, modelo Fe 398) a 121 °C por 15 min.

Después de los ciclos de esterilización a las botellas se les añadió 1 mL de las soluciones madre para obtener al final la concentración deseada del antiviral (ribavirin y tenofovir), las botellas se mantuvieron en incubación por 24 h a temperatura ambiente.

Posteriormente, se tomaron 0.5 mL de muestra de cada una de las botellas serológicas antes de realizar la incubación, así como al finalizar las incubaciones se tomaron nuevamente 0.5 mL de muestra, estas fueron centrifugadas a 15500 rpm durante 20 minutos, empleado una centrifuga eppendorf MiniSpin Plus. Finalmente, se determinó la concentración de antiviral presente en las muestras mediante cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), empleando el equipo y la metodología descrita en el apartado de métodos analíticos.

3.3.5 Prueba de actividad metanotrófica

Para verificar si los minerales ricos en hierro podrían promover una actividad metanotrófica en el reactor enriquecido con metales, se realizaron análisis de trazadores en incubaciones de lodos por lotes con metano marcado ($^{13}\text{CH}_4$). Se inocularon botellas serológicas de 120 mL con 1 mL de lodo homogeneizado tomado del reactor enriquecido con los metales recuperados de un efluente metalúrgico. Este procedimiento de inoculación se llevó a cabo dentro de una cámara anaerobia bajo una atmósfera de nitrógeno (LABCONCO, modelo de atmósfera controlada precisa, Kansas City, MO). Una vez inoculados, se dispensaron 60 mL de medio basal lavado con N_2 en los viales, que luego se sellaron con tapones de goma herméticos y tapas de aluminio y se sacaron de la cámara anaerobia. La composición del medio basal fue la siguiente (g L^{-1}): NH_4Cl 0.3, K_2HPO_4 0.2, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.03, CaCl_2 0.1 y 1 mL L^{-1} de una solución de oligoelementos, cuya composición ha sido previamente reportada (Valenzuela et al., 2017). Las condiciones anóxicas se establecieron saturando el espacio de cabeza con N_2 (Ultra High Purity; Praxair, México) durante 5 min. Los tratamientos experimentales incluyen incubaciones con solo lodo, lodo enriquecido con ferrihidrita sintetizada químicamente (4 mM), lodo enriquecido con $^{13}\text{CH}_4$ (4 mL) y lodo provisto de ferrihidrita y $^{13}\text{CH}_4$. Además, también se prepararon controles abióticos (modificados con las mismas concentraciones de ferrihidrita y $^{13}\text{CH}_4$) dando tres ciclos de esterilización en autoclave con los microcosmos sellados a 120 °C durante 21 min., y la posterior adición de cloroformo anhidro al 10 % V/V.

3.4 Métodos analíticos

3.4.1 Análisis por difracción de rayos X

El estudio de DRX se realizó mediante el método de polvos, el cual es útil para el análisis de muestras policristalinas. Se empleó un difractómetro de rayos X – marca Rigaku modelo UIV con detector de ultra alta velocidad DteX. Las condiciones de operación fueron las siguientes: rango de medición (2θ) de 5 a 80°, la velocidad fue de 2 °/min con un muestreo cada 0.02 seg. Teniendo una incertidumbre en la medición de $\pm 0.017^\circ$.

3.4.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido acoplada inductivamente a espectroscopía de energías dispersivas (SEM-EDS)

El análisis por SEM-EDS se realizó empleando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Hitachi SU-8230 (FE-SEM) con un voltaje de funcionamiento de 3 kV. Los elementos constituyentes se determinaron mediante espectrofotómetro de rayos X de dispersión de energía XFLASH 6160 empleando una tensión de funcionamiento de 6 kV.

3.4.3 Determinación de sólidos suspendidos totales y volátiles (SST y SSV)

La determinación de los SST y SSV, se realizó de acuerdo con la metodología descrita por los métodos estándar APHA. Esta metodología se describe en el anexo (A2.1 Sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV)).

3.4.4 Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)

La determinación de la DQO se realizó empleando un método colorimétrico a reflujo cerrado, utilizando tubos de alto rango (20 a 1500 mg L^{-1}) de la marca HACH. Los tubos contienen: dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), sulfato de mercurio ($HgSO_4$) y sulfato de plata (Ag_2SO_4). Para la digestión de los tubos se utilizó un calentador de bloque AccuBlock con control automático de temperatura de $15 - 150\text{ }^\circ\text{C}$. La determinación colorimétrica se realizó empleando un espectrofotómetro marca HACH DR 2008 a una longitud de onda de 420 nm .

3.4.5 Determinación del pH

El pH se determinó utilizando un potenciómetro marca HANNA (modelo: HI5221), equipado con una sonda de temperatura de acero inoxidable (modelo: HI7662-T) y una sonda de pH marca HANNA (modelo: HI5522). Se emplearon soluciones buffer de pH 4, 7 y 10 para la calibración del equipo.

3.4.6 Análisis de CH_4 y CO_2

Las concentraciones de CH_4 y CO_2 se determinaron en fase gaseosa mediante cromatografía de gases, empleando un cromatógrafo SRI-8610C (SRI Instruments, Torrance, CA, EE. UU.) usando como gas portador N_2 a una presión de 35 psi y un flujo de 20 mL/min . El cromatógrafo está equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), una columna empacada de sílice gel de $6' \times 1/8''$ y una columna empacada con tamiz molecular 13x. El inyector y detector se mantuvieron a 90 y $150\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. La temperatura inicial del horno fue de $42\text{ }^\circ\text{C}$, la cual se mantuvo por 4 minutos y se incrementó a $110\text{ }^\circ\text{C}$ a una razón de $20\text{ }^\circ\text{C/min}$. La temperatura final de la columna se mantuvo por 3 minutos.

3.4.7 Cuantificación de antivirales y seguimiento de degradación

En la determinación de la degradación del ribavirin y tenofovir, se empleó la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) empleando un equipo Hewlett Packard, (USA) Series 1100, equipado con auto muestreador y una columna de Agilent Technologies (Poroshell 120 EC-C18, 2.7 μm , 4.6 X 50 mm). Las muestras fueron identificadas mediante un detector de arreglo de diodos a diferentes longitudes de onda. En la Tabla 16, se describen las condiciones a las cuales fueron determinados el ribavirin y tenofovir en el HPLC.

Tabla 16. Condiciones para la determinación del ribavirin y tenofovir mediante HPLC

Parámetro	Antiviral	
	Ribavirin	Tenofovir
Temperatura de columna ($^{\circ}\text{C}$)	35	25
λ (nm)	208	260
Flujo (mL min^{-1})	0.5	0.5
Fase móvil (V/V)*	Agua	Acetonitrilo – agua (75:25)*
Gradiente (min)	10	6
Volumen de inyección (μL)	10	20
Presión del sistema (bar)	44	50

3.4.8 Cuantificación de metales

El contenido de metales presentes en la digestión ácida y en las muestras líquidas recolectadas del reactor de estudio, se analizaron mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES Varian 730 ES, Varian Inc., Agilent Technologies, PA, California, EE. UU.) a una longitud de onda de 340.5 nm. Después de filtrar con filtros de membrana Millipore de 0.45 μm (Billerica, MA, EE. UU). El límite de detección para los diferentes analitos fue de 10 mg L^{-1} potencia de 1 KW, un flujo de plasma y de nebulizador de 15 y 0.75 (L/min) respectivamente. Para la curva de calibración se empleó el estándar EPA method 200.7 Calibration Standard 6, Solution A High Purity.

3.4.9 Determinación de hierro ferroso (Fe^{2+})

La reducción de hierro férrico a hierro ferroso se evaluó mediante la técnica de ferrocina, la metodología fue adaptada de Valenzuela et al. (2017). La determinación colorimétrica se realizó empleando un espectrofotómetro marca HACH DR 2008 a una longitud de onda de 562 nm. Esta metodología se describe en el anexo (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.).

3.4.10 Determinación de la actividad metanotrófica

La actividad metanotrófica se monitoreó cuantificando el $^{13}\text{CO}_2$ y el hierro ferroso (Fe^{2+}) producidos durante el período de incubación como se describe a continuación. La determinación de $^{13}\text{CO}_2$ se realizó empleando un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies 6890 N, acoplado a Detector de Masas inerte Agilent Technologies 5975. Con Ionización por impacto

electrónico positivo y analizador de cuadrupolo. Con una Columna capilar Agilent Technologies HP-PLOT/Q con fase estacionaria de poli(estireno-divinilbenceno) 30 m por 0.32 mm por 20 μm . Usando como gas portador He (Criogas, 99.999%). Con una temperatura inicial de 70°C mantenida por 3 min., incrementándola de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar 250 $^{\circ}\text{C}$, manteniéndola por 1 min. El tiempo de la corrida fue de 13 min., teniendo una temperatura en el puerto de inyección de 250 $^{\circ}\text{C}$. y un volumen de inyección de 20 μL .

La determinación de hierro ferroso se describe en el anexo (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

3.5 Análisis estadístico

Para determinar las diferencias significativas en los valores promedio de cada uno de los parámetros determinados. Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con $\alpha=0.05$. El ANOVA considera que $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_n$ y $H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_n$, donde μ es el valor medio del parámetro i . Para el caso cuando H_0 sea rechazada se realizará la prueba de Tukey. Tanto el ANOVA como la prueba de Tukey se realizaron con el software Rstudio

Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de este trabajo experimental, se comienza con la descripción de la caracterización fisicoquímica de los metales recuperados, seguido por los resultados obtenidos de los parámetros de control de ambos reactores en el proceso de degradación. Posteriormente, se muestran los resultados de la degradación de los antivirales y los metabolitos generados durante el proceso. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos de las curvas de sorción realizadas, así como también los resultados obtenidos de la prueba de actividad metanotrófica en el lodo del reactor de estudio.

4.1 Caracterización fisicoquímica de los metales recuperados

En el proceso de recuperación de los metales precipitados, se observó que el licor que contenía los metales pesados posee un color verde – azulado. En el caso de los metales recuperados, puede observarse que tienen una tonalidad anaranjada oscura (Figura 10) lo que da un indicio de la presencia de hierro férrico (Fe III), ya que es sabido que el hierro tiene una gran capacidad cromófora la cual depende de su estado de oxidación. Generalmente, las especies de hierro férrico presentes en minerales puede tener tres colores; amarillo, anaranjado y rojo. Estas especies son la goetita ($\alpha - FeO(OH)$), lepidocrocita ($\gamma - FeO(OH)$) y la hematita (Fe_2O_3) (Zorzi et al., 2018).

Por otro lado, en el proceso de recuperación de los metales precipitados, se observaron diferentes tamaños de partícula; siendo el tamaño más pequeño encontrado de $38 \mu m$; posteriormente, se encontraron otros tamaños ($45, 75, 180$ y $212 \mu m$), siendo el tamaño de partícula predominante el de $75 \mu m$ (Zuloaga, 2019). Se recuperaron 27 g de precipitados los cuales fueron aplicados en las diferentes pruebas realizadas.



Figura 10. Minerales recuperados de los efluentes del acero inoxidable

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los resultados obtenidos por DRX, arrojaron cuatro diferentes fases cristalinas presentes en los minerales recuperados. Dos de estas fases corresponde a compuestos de hierro; una fase cristalina corresponde al hierro cero valente (0), mientras que la segunda fase cristalina corresponde a un compuesto de hierro férrico (Fe(III)) presente en el material (FeO(OH)). La fase cristalina detectada con paladio corresponde a un complejo formado de paladio (tetraamminapaladio(II) monohidratado, $Pd(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$), donde el estado de oxidación del paladio es (II). La cuarta fase cristalina detectada corresponde al óxido de silicio, las fases cristalinas pueden ser observadas en la Figura 11.

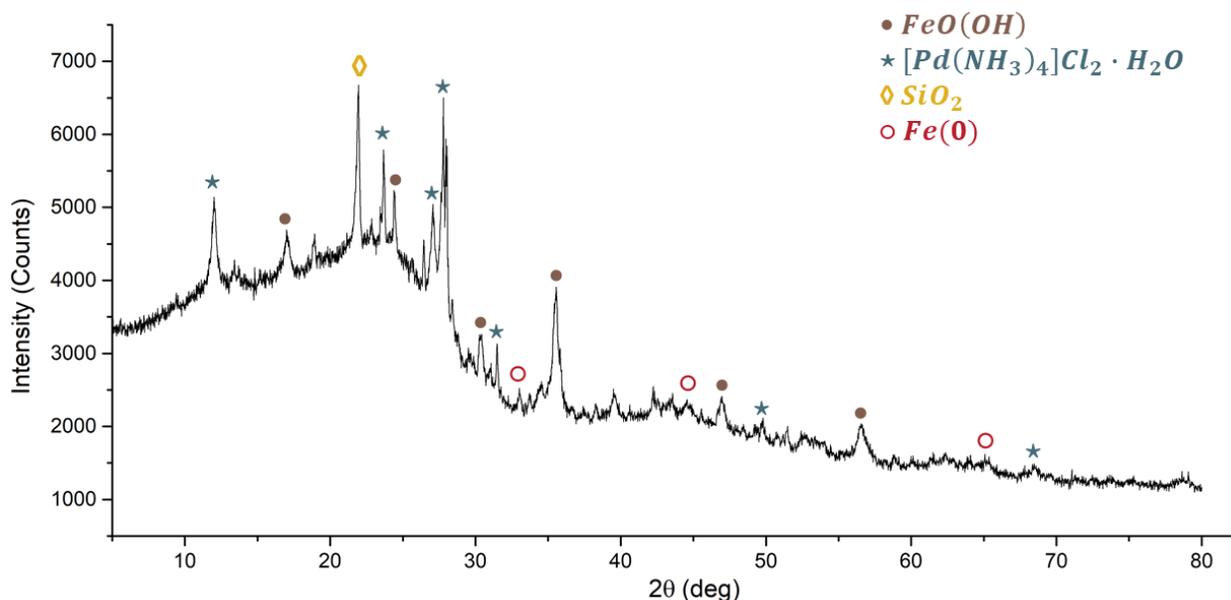


Figura 11. Difractograma de rayos X de los metales recuperados del efluente metalúrgico

De acuerdo con los resultados obtenidos por Ramírez et al. (2020), se hace mención que durante los experimentos empleando citrato como donador de electrones, no fue posible detectar minerales con hierro mediante los estudios de DRX. Sin embargo, en los experimentos en donde se empleó etanol como donador de electrones fue posible identificar alcaganeita ($\beta - FeOOH$), el cual es un producto de la precipitación de Fe(III). Además, se menciona que detectó otras especies con hierro, como la lepidocrocita ($\gamma - FeOOH$) y hierro metálico. En este caso, el posible oxihidróxido reportado en el difractograma puede ser la alcaganeita. En estudios donde se hace la caracterización de este mineral, se menciona que el pico característico de este oxihidróxido se muestra en 35.2° presentando una intensidad muy alta (Bakoyannakis et al., 2003, Murad, 1979). En este caso, el pico con mayor intensidad correspondería al complejo de paladio el cual es detectado en 27.8° ; otro pico de mayor intensidad es el correspondiente a la fase cristalina de silicio en 23.5° (Kim et al., 2007, Rajagopal et al., 1994).

4.1.2 Microscopia electrónica de barrido acoplado a espectroscopia de energías dispersivas

La composición elemental obtenida mediante SEM-EDS se muestra en la Tabla 17. Mientas que la micrografía de donde se realizó el estudio, así como el mapa de composición elemental se muestran en la Figura 12. Se puede observar en la Tabla 17, la composición elemental reportada en porcentaje en peso y porcentaje atómico de los metales precipitados se puede observar que están constituidos por diversos elementos de interés, tales como hierro, siendo este el mayoritario, níquel, manganeso y circonio. Metales como circonio y níquel tienen la capacidad de ser empleados como catalizadores a nivel industrial (Keim, 1990). No obstante, también se ha demostrado que metales como hierro, manganeso y níquel pueden ser reducidos u oxidados por diferentes microorganismos para ser aplicados en la biodegradación de compuestos emergentes en forma de nanopartículas biogénicas o en la adsorción de colorantes y metales pesados como el Cr(VI), Pb(II) y As(V) (Hennebel et al., 2009).

Tabla 17. Composición elemental obtenida mediante SEM-EDS

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
Hierro	34.32	41.31
Oxígeno	20.83	38.48
Carbón	12.33	14.84
Cromo	4.90	5.89
Flúor	3.37	4.06
Potasio	1.94	2.34
Fosforo	1.39	1.67
Circonio	1.20	1.44
Níquel	0.96	1.16
Manganeso	0.79	0.96
Calcio	0.69	0.84
Silicio	0.36	0.44

Además, se detectaron otros elementos de interés, níquel, manganeso y circonio, los cuales pueden ser empleados como catalizadores a nivel industrial, para la fabricación de piezas biomédicas y en el tratamiento de aguas residuales (Singh et al., 2021). Además, pueden ser empleados para la formación de nanopartículas biogénicas o biocatalizadores, siendo de especial interés las nanopartículas biogénicas de níquel y circonio que han sido empleadas en la degradación de diversos compuestos, como colorantes, en el tratamiento de efluentes que contienen radionúclidos y contaminantes de alta persistencia (Macaskie, 1991). Así como también, el níquel y el circonio exhiben propiedades inhibitoras excepcionales y se pueden aplicar para descontaminar aguas residuales mediante la erradicación de todos los microorganismos nocivos transmitidos por el agua (Mansour et al., 2022).

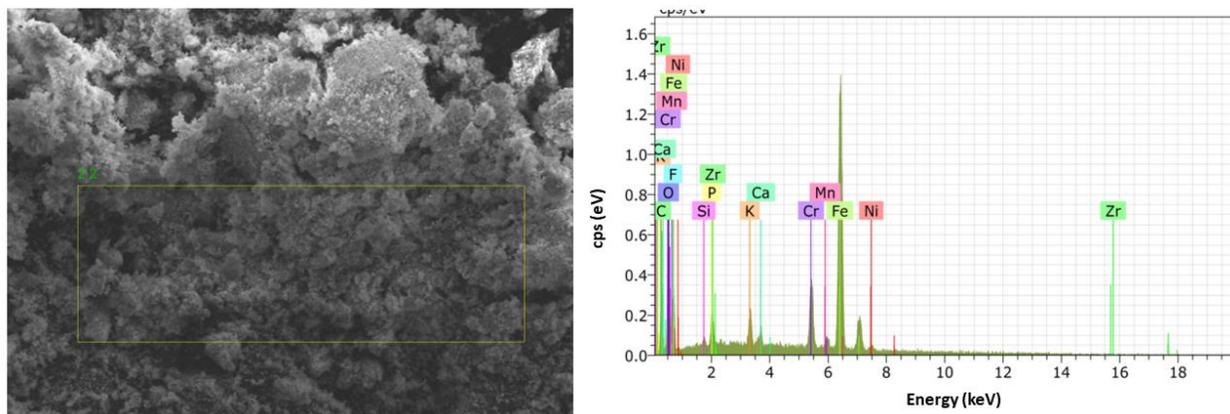


Figura 12. Micrografía y mapa de composición elemental de los minerales precipitados

4.1.3 Cuantificación de los elementos presentes en los minerales recuperados

La caracterización cuantitativa del mineral recuperado mediante ICP-OES, mostró que los principales elementos presentes son el Silicio, hierro, estaño, cromo, potasio, fósforo, níquel, calcio, entre otros. Siendo el silicio el de mayor abundancia, seguido por el hierro y el estaño, estos valores pueden ser observados en la Tabla 18.

Tabla 18. Determinación mediante ICP-OES de los elementos presentes en la muestra de metales recuperados

Elemento	Concentración ($mg\ g^{-1}$)
Al	N. D.
B	0.0119
Ca	0.5417
Co	0.0120
Cr	2.7135
Cu	N. D.
Fe	8.2024
K	1.7419
Mg	0.0854
Mn	0.0947
Mo	0.0772
Na	0.2142
Ni	0.5511
P	1.0176
Pb	N. D.
Si	17.2699
Sn	3.3189
V	N. D.

N. D. No detectado

Ahora bien, los metales pueden ejercer un impacto negativo sobre el lodo anaerobio (consorcio metanogénico), inhibiendo la producción de metano y las reacciones bioquímicas que ocurren

durante la digestión anaerobia, siendo un factor determinante la concentración en la que se encuentren los metales. Se ha encontrado que metales pesados, como el cobre, el níquel, el zinc, el cadmio, el cromo y el plomo son inhibidores y bajo ciertas condiciones, tóxicos en el proceso de digestión anaerobia (Bulut & Baysal, 2006).

Al agregar metales como Fe, Ni y Co durante el proceso de digestión anaerobia (AD) se observa un aumento de la producción de metano, de ácidos grasos volátiles y una disminución en el potencial óxido-reducción, promoviendo la hidrólisis, acidogénesis y la acetogénesis (Zaidi et al., 2018). Ahora bien, el hierro es un donador de electrones de bajo costo y generalmente no tóxico. Se ha observado que a concentraciones de 1 mM de hierro se puede generar H₂ y la acumulación de ácidos grasos volátiles, inhibiendo la metanogénesis; sin embargo, al emplear oxihidróxidos de hierro se observa un aumento del 25% en el rendimiento de la digestión anaerobia y además se puede promover los procesos metanótrofos en el sistema (Chen et al., 2018).

La presencia de níquel y cromo en el proceso de digestión anaerobia puede causar un efecto inhibitorio provocando la disminución de metano y de ácidos grasos volátiles. Generalmente se señala que al estar presente el Cr(VI), éste será reducido a Cr(III) debido al menor potencial de óxido-reducción. El Ni (II) será reducido a Ni (0) propiciando la formación de nanopartículas biogénicas de níquel, las cuales favorecen el proceso de digestión anaerobia y la degradación de contaminantes recalcitrantes (Kavitha et al., 2019; Y. J. Lee & Lee, 2019).

4.2 Prueba de toxicidad de metales sobre el consorcio metanogénico

Con las pruebas realizadas en el AMPTS II, se pretendía comprobar si las concentraciones de metales recuperados empleadas presentarían algún efecto inhibitorio o tóxico sobre el consorcio metanogénico. Se puede observar, en la Tabla 19, las velocidades obtenidas de la producción de metano para cada uno de los ensayos realizados. Estas velocidades son similares presentando una desviación estándar promedio de 0.0294, realizando el análisis estadístico con un nivel de confianza del 95% se observa que no hay una diferencia significativa entre las diferentes velocidades. El análisis estadístico realizado puede ser consultado en la sección de los anexos (A3.1 Análisis estadístico para los datos de PBM).

Además, hay que señalar que no se observó ningún efecto inhibitorio o tóxico por parte de los metales hacia el consorcio metanogénico, esto se puede corroborar en la Figura 13, donde se observa que, en los diferentes experimentos probados, el consumo de glucosa ocurre durante el periodo de latencia, dando un indicador que no hay algún efecto inhibitorio de los metales sobre el consorcio metanogénico. Se corrobora que las diferentes concentraciones de metales probadas no presentaron ningún efecto inhibitorio o tóxico sobre el consorcio metanogénico empleado. El PBM teórico de la glucosa es de 365 mL CH₄/g SV, por lo que se puede concluir que se tuvo una eliminación de 85% en términos de DQO.

Con estos experimentos se comprueba que metales como hierro, circonio, manganeso y níquel tienen un efecto positivo sobre el consorcio metanogénico empleado, al no causar un efecto inhibitorio sobre ellos y favorecer la producción de metano y el consumo del sustrato.

Tabla 19. Velocidades de producción de CH₄

Condiciones	Velocidad máxima de producción de CH ₄ (mL de CH ₄ /g SV – h)	SD. Velocidad máxima de producción de CH ₄ (mL de CH ₄ /g SV – h)
Control glucosa	1.3369	0.0799
Glucosa + metal 0.1 %	1.3750	0.0230
Glucosa + metal 0.5 %	1.4351	0.0145
Glucosa + metal 1 %	1.2830	0.0039
Glucosa + metal 5 %	1.3530	0.0258

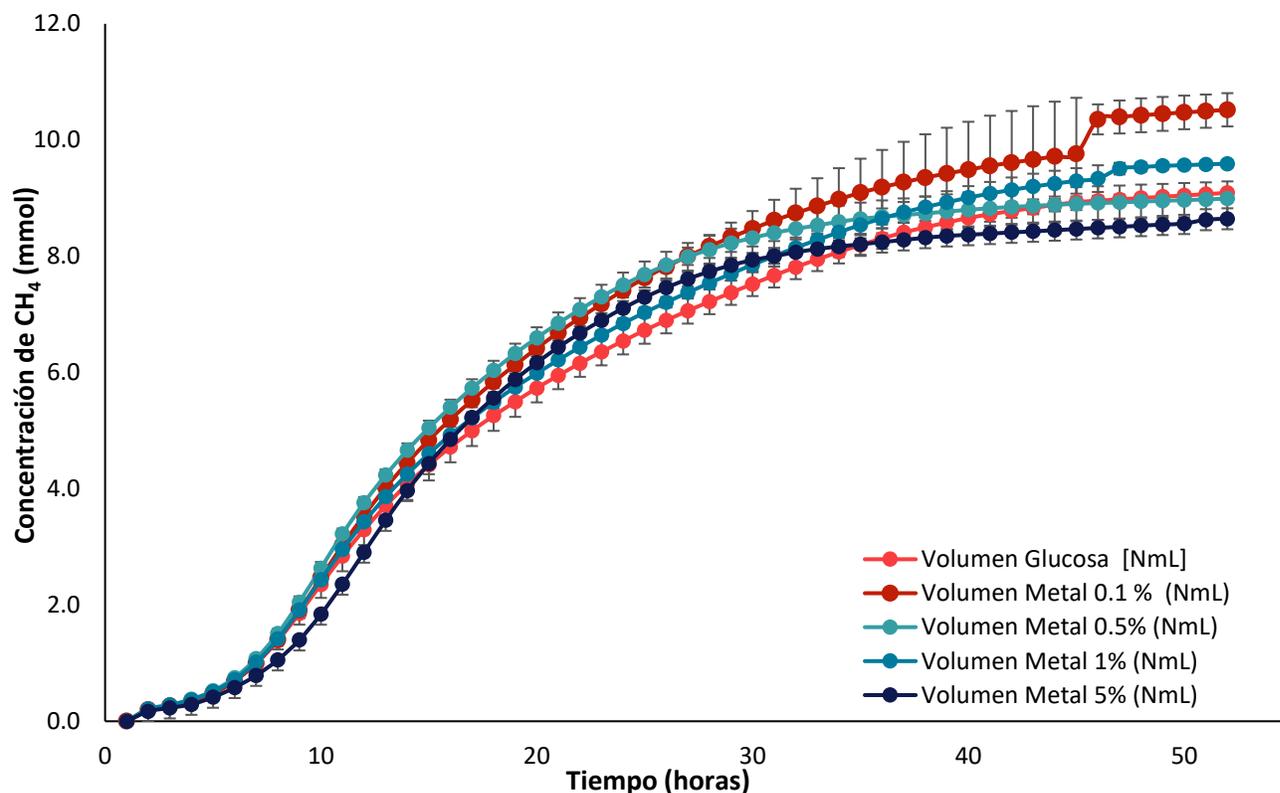


Figura 13. Producción de CH₄ en las pruebas bioquímicas de metano

4.3 Seguimiento de la estabilidad de los reactores UASB

Los procesos anaerobios son susceptibles a verse afectados por diversos factores, tales como el pH, la temperatura, la producción de ácidos grasos volátiles y la alcalinidad, en comparación con los procesos aerobios. Para el caso de este estudio, los parámetros que se emplearon para determinar el desempeño de los reactores fueron el pH, el consumo de sustrato y la producción de biogás, la cual puede verse afectada o favorecida por la presencia de metales (Padilla-Gasca et al., 2011).

4.3.1 Evaluación de pH

En la Figura 14 a) y Figura 14 b), se muestran los valores de pH obtenidos durante la degradación del ribavirin y tenofovir, respectivamente.

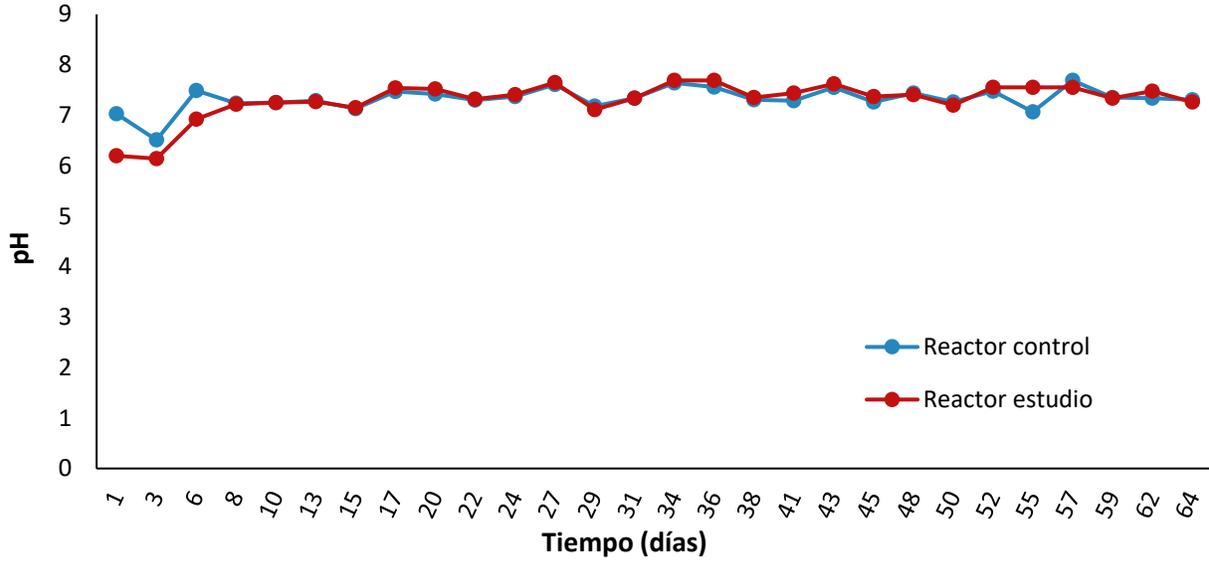
En este estudio se puede observar que las variaciones de pH entre el reactor control y el de estudio son similares entre ellos, lo que se confirma realizando un análisis estadístico (nivel de confianza del 95%) a los datos obtenidos de pH para cada reactor en su estado estacionario, donde se corrobora que los datos no presentan variaciones significativas entre ellos, obteniendo una desviación estándar de 0.1 unidades.

El influente de los reactores tenía un pH promedio de 8. El pH de los efluentes es un parámetro fundamental para evaluar el desempeño de procesos anaerobios. Es deseable tener un pH que ronde de 7 a 8 unidades, debido a que se ha demostrado que así se favorece el desarrollo y crecimiento de las arqueas metanogénicas, maximizando la producción de metano (Cavinato et al., 2017; Latif et al., 2017). Es importante señalar que podría inhibirse el crecimiento de las bacterias metanogénicas lo cual ocurre cuando el pH está por debajo de 6.6 o cuando hay un pH alcalino (pH de 8) provocando la desintegración de los gránulos anaerobios y en consecuencia la inhibición del proceso (Ward et al., 2008).

En el estudio de la degradación del ribavirin, los valores de pH obtenido en los efluentes para los reactores durante este proceso fueron de 7.37 ± 0.20 en el reactor control y de 7.46 ± 0.13 en el de estudio.

Durante la degradación del tenofovir, el pH de los reactores fue de 7.32 ± 0.07 en el reactor control, mientras que en el de estudio fue de 7.28 ± 0.10 . Cabe destacar que el estado estacionario para los dos estudios de degradación se consideró a partir del día 52 de operación. Las posibles variaciones que se observan en la Figura 14 b) en el día 29 de operación pudieron deberse a la generación de iones bicarbonato, que se producen directamente de la transformación anaerobia de sustratos orgánicos, siendo ésta la forma natural de los consorcios microbianos de protegerse de cambios de pH en el medio. Además, una parte del dióxido de carbono generado se disuelve en el efluente propiciando la formación de iones carbonato que genera propiedades alcalinas (Contreras-Contreras et al., 2020).

a) Ribavirin



b) Tenofovir

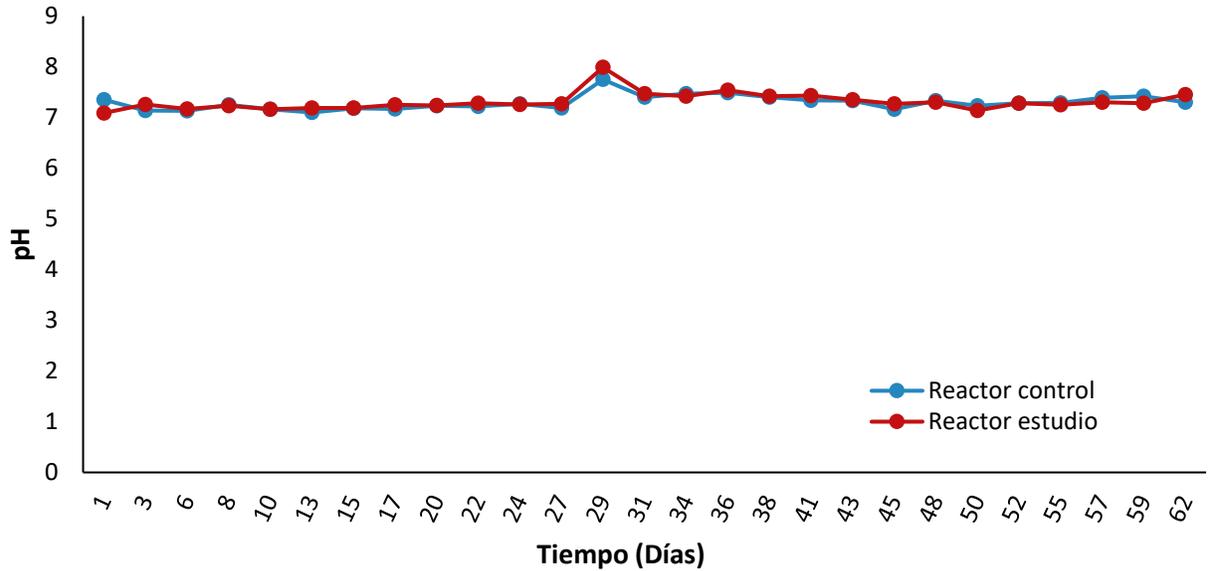


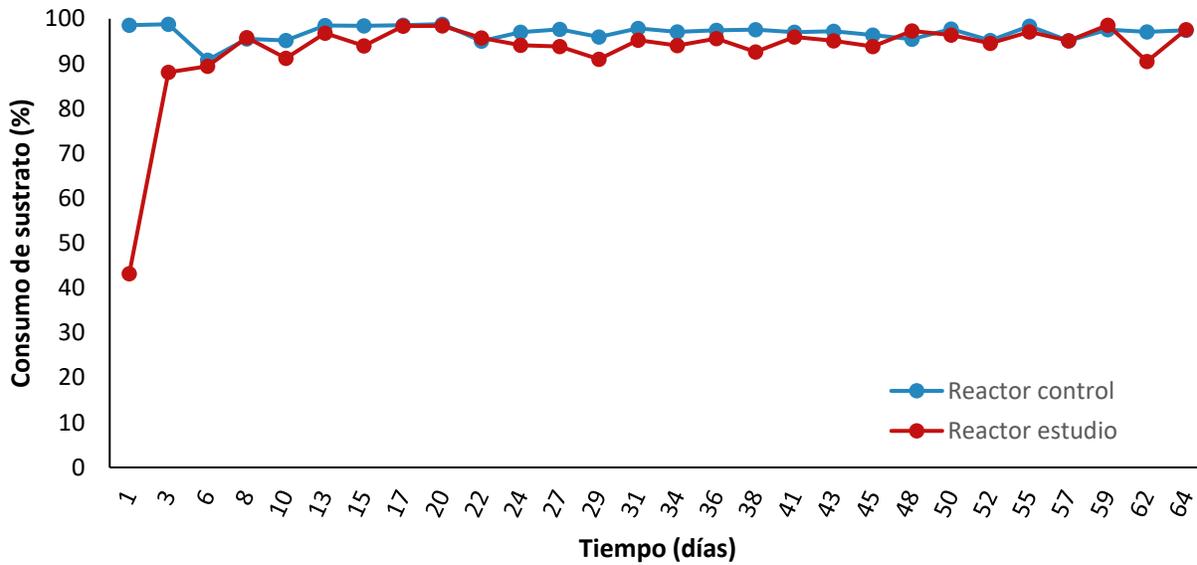
Figura 14. Evaluación del pH en los reactores durante la degradación de a) Ribavirin y b) Tenofovir

4.3.2 Consumo de sustrato (DQO)

En la Figura 15 a) y Figura 15 b), se muestran los datos obtenidos de las determinaciones del consumo de sustrato, en forma de DQO, de los dos reactores monitoreados durante la degradación de los antivirales. Se puede observar en la Figura 15 a) que, en un inicio, el reactor control tuvo un consumo del 99%, mientras que el reactor estudio presentó una eliminación del 45%. Posteriormente, se logró una estabilidad en cuanto al consumo de sustrato a partir del día

13 de operación. De esta forma, se considera que el estado estacionario para los reactores en la degradación de ambos antivirales ocurrió a partir del día 52 de operación. La DQO de entrada al inicio fue de 2225 mg L^{-1} . El consumo que presenta el reactor control fue de $96.77 \pm 1.35\%$ y en el reactor de estudio fue de $95.56 \pm 2.93\%$ durante la degradación del ribavirin.

a) Ribavirin



b) Tenofovir

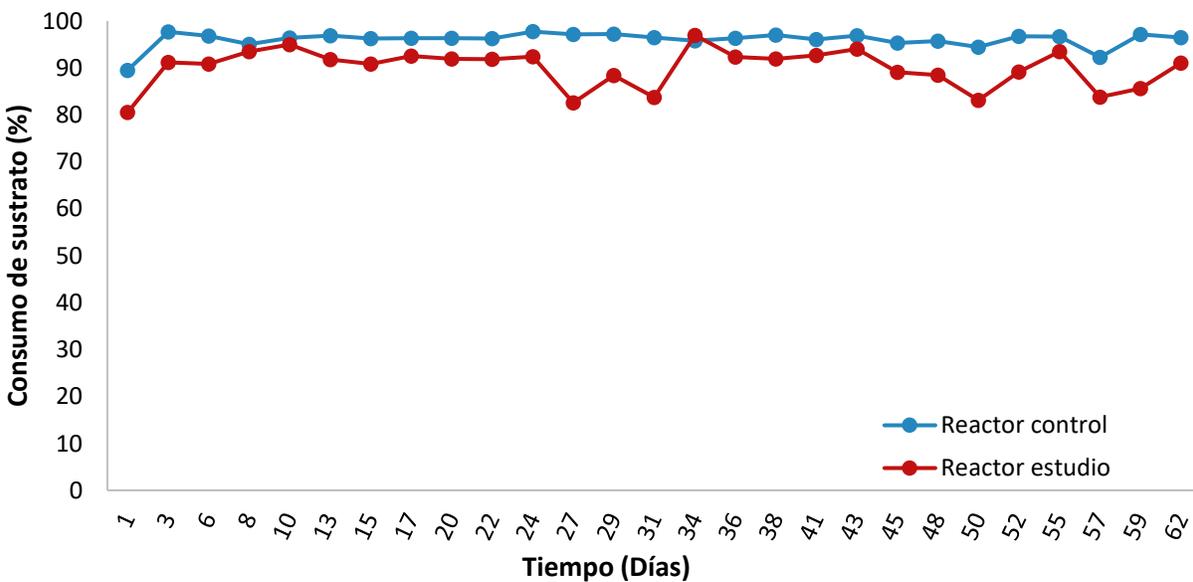


Figura 15. Evaluación del consumo de sustrato (DQO) en los reactores durante la degradación de a) Ribavirin y b) Tenofovir

Ahora bien, en la Figura 15 b) se observa el consumo de DQO durante la degradación del tenofovir. El reactor de control tuvo un consumo de $95.64 \pm 1.90\%$, mientras que el reactor de estudio, $87.71 \pm 4.19\%$. Se puede observar que durante la degradación del tenofovir, el reactor de estudio presentó más variaciones con respecto al reactor control, el cual tuvo mayor estabilidad. Las variaciones que se presentan en el reactor de estudio, durante la degradación del tenofovir, podrían deberse a una adición extra de metales que se añadieron en el día de operación 43, lo cual sugiere que los metales añadidos presentan un ligero efecto inhibitorio con respecto al consumo de sustrato. Por lo que, al concluir la operación de los reactores, en el día 62, no se logró la estabilidad en términos de consumo de DQO. Este efecto se puede observar en ambos estudios (degradación del ribavirin y tenofovir). En el caso del ribavirin se observa en un inicio cuando la cantidad de metales era del 5% en peso con respecto a la biomasa.

4.3.4 Producción de metano

En la Figura 16 a) y Figura 16 b) se muestra el porcentaje de metano contenido en el biogás producido en ambos reactores durante el proceso de degradación de los antivirales.

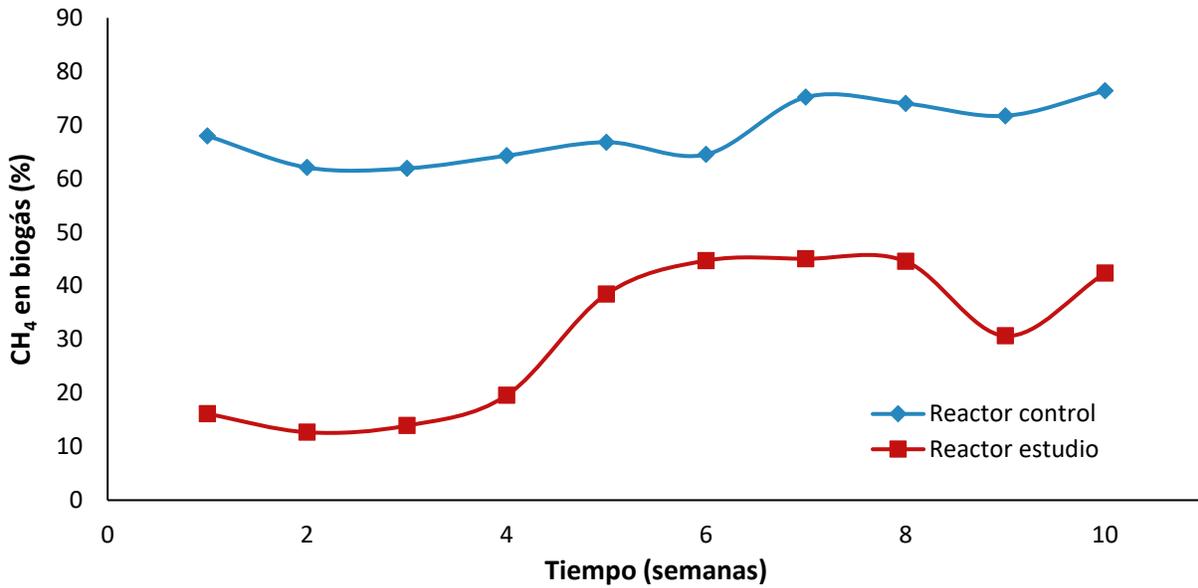
Durante la degradación del ribavirin (Figura 16 a), se observaron variaciones en la producción de biogás en el reactor de estudio y el porcentaje de CH_4 fue de $30.80 \pm 13.88\%$, mientras que en el reactor control se observó un contenido de CH_4 de $68.49 \pm 5.47\%$. Este reactor presentó una mejor estabilidad a partir de la primera semana de operación.

Ahora bien, en el estudio de la degradación del tenofovir (Figura 16 b), se puede observar que ambos reactores presentaron variaciones en la producción de biogás, además es notable que en la semana 4 de operación hubo una disminución en la producción de biogás en ambos reactores, logrando una estabilidad en el reactor control en la semana 6 de operación y presentando un producción de CH_4 de $52.87 \pm 15.16\%$; mientras que en el reactor de estudio, donde se observan más variaciones en la producción durante la degradación del tenofovir, el contenido de CH_4 fue de 41.52 ± 12.64 .

Las variaciones observadas en los estudios de degradación pudieron deberse a la presencia de diferentes iones metálicos, los cuales pueden o no favorecer la producción de metano. La presencia de metales en la digestión anaerobia es benéfica para la hidrólisis y la acidogénesis, así como también, aumenta las especies microbianas para mejorar la producción de biogás (FitzGerald et al., 2019).

Por ejemplo, el Co aporta ventajas para la degradación de la materia orgánica, mejorando la producción de biogás. Se ha observado que en cantidades de 0.06 a 6 mg L^{-1} , puede promover rendimiento de hasta el 15% en la producción de metano (Chen et al., 2020). El Zn tiene una participación en la función enzimática (coenzima M) promoviendo la metanogénesis, así como también puede mejorar el rendimiento en la producción de biogás hasta en un 65%. El uso de Mg aumenta el contenido de metano hasta en un 86% (Tian et al., 2019).

a) Ribavirin



b) Tenofovir

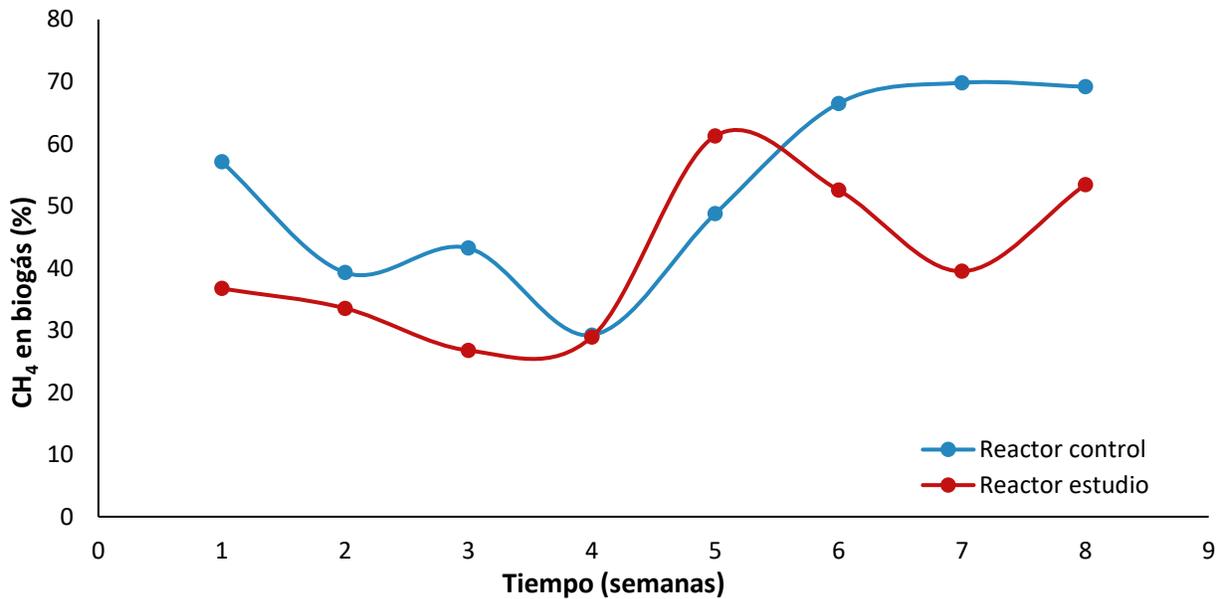


Figura 16. Porcentaje de metano contenido en el biogás durante la degradación de a) Ribavirin y b) Tenofovir

Otros metales, como Ni, promueven el crecimiento de bacterias metanogénicas, y favorece la generación de metano hasta en un 100%, cuando se emplean nanopartículas de níquel. Sin embargo, el níquel puede presentar efectos sinérgicos con Cu, Mo, Co, Hg, Zn y Cd, afectando el rendimiento de la digestión anaerobia (Liu et al., 2021).

El cadmio puede promover el rendimiento de biogás hasta un 60%, en ciertas concentraciones, además de promover la metanogénesis y aumentar el crecimiento de *Methanosarcina*

acetivorans. Además, en conjunto con otros metales, mejora la producción de biogás aumentando el contenido de CH₄. Sin embargo, este metal puede ser tóxico para los microorganismos involucrados en la digestión anaerobia (Tian et al., 2019).

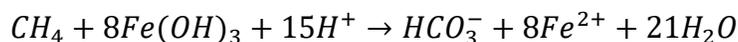
Ahora bien, la adición de hierro promueve el rendimiento acumulado en la producción de metano en un 18%; no obstante, la magnetita mejora los procesos de hidrólisis y la acidificación, pero inhibe la metanogénesis, mientras que el hierro cero valente, mejora la metanogénesis. La ferrihidrita, el oxihidróxido de hierro y la ferrita de zinc mejoran la producción de CH₄ en un 185%. Además, que promueven de manera eficiente la transferencia directa de electrones entre especies, bacterias y metanógenos. En general, las adiciones de hierro mejoran la eficiencia en la producción de CH₄ y favorecen el crecimiento de bacterias metanotróficas, lo que propicia la oxidación de CH₄, teniendo un sistema complejo de tratamiento donde se tratan efluentes con alta persistencia y a su vez se promueve la oxidación del CH₄ a CO₂ y H₂O acoplada a la reducción del hierro férrico a hierro ferroso o hierro cero valente (Liu et al., 2021, Ugwu et al., 2020).

Es importante señalar que en los resultados obtenidos anteriormente, la baja producción de CH₄ en el reactor de estudio en la degradación de ambos antivirales, podría ser explicada por el consumo de glucosa, que fue la fuente de energía suministrada al consorcio metanogénico, ligado a la reducción del Fe(III), lo que se evidenció en la producción de Fe(II) en el reactor estudio (sección 4.4.3 Reducción de hierro férrico durante la degradación del ribavirin y tenofovir). Además de este proceso, es posible que ocurran un proceso metanotrófico en el reactor de estudio donde el Fe(III) actúe como aceptor final de electrones, reduciéndose a Fe(II) para que las bacterias hierro reductoras empleen al CH₄ como fuente de energía y generen CO₂ (Aromokeye et al., 2020, Guerrero-Cruz et al., 2021).

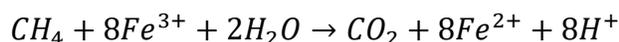
4.3.4.1 Metanotrofia en la degradación de antivirales

Los óxidos de hierro, como la ferrihidrita, se forman a través de la oxidación abiótica o microbiana de Fe(II), y los microorganismos reductores de Fe (III) los emplean perfectamente como aceptores finales de electrones. Microorganismos, como *Geobacter spp.*, *Shewanella spp.* y *Geothrix spp.*, son capaces de reducir los minerales de Fe(III) mientras oxidan la materia orgánica sedimentada o disuelta (Islam et al., 2005a, Islam, et al., 2005b). Además, varios estudios han reportado que las arqueas anaerobias oxidantes de CH₄ son capaces de usar diferentes formas de Fe(III) como aceptor final de electrones (Aromokeye et al., 2020).

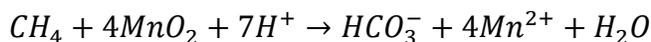
La oxidación anaerobia de CH₄ mediada por microorganismos a menudo se asocia con una amplia gama mineralógica ocurriendo a través de dos pasos. En primer lugar, la oxidación anaerobia de CH₄ acoplada a la reducción de SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , $Fe(III)$ o $Mn(IV)$, puede aumentar la alcalinidad del medio. La oxidación anaerobia de CH₄ acoplada a la reducción de Fe(III) y Mn(IV) se describe en las ecuaciones Ecuación 6, Ecuación 7, Ecuación 8 Ecuación 9, donde se observa que la oxidación de una molécula de CH₄ es llevada a cabo con 8 iones de hierro (III) para generar CO₂ y 8 protones en el medio.



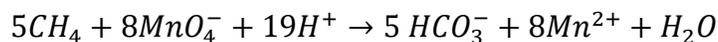
Ecuación 6



Ecuación 7



Ecuación 8



Ecuación 9

El segundo paso, es el aumento de la alcalinidad debida al bicarbonato o al CO_2 generado en el medio, lo que desencadena la precipitación del hierro y manganeso, ya que la liberación conjunta de cationes como Fe^{2+} y Mn^{2+} , producidos por la oxidación anaerobia de CH_4 conduce a la sobresaturación de minerales de carbonato (Glodowska et al., 2021).

En las Figura 17 y Figura 18, se puede observar la evaluación del proceso de metanotrofia llevada a cabo por el consorcio microbiano del reactor enriquecido con metales, previamente recuperados de un efluente metalúrgico. En la Figura 17, se puede observar la cuantificación del $^{13}CO_2$. Al momento en que el $^{13}CH_4$ se oxida, la concentración de $^{13}CO_2$ aumenta, con lo que se puede decir que está ocurriendo el proceso de metanotrofia en el sistema. Se puede observar que la mayor oxidación de $^{13}CH_4$ ocurre en el experimento donde se tiene el lodo con la ferrihidrita y el $^{13}CH_4$, teniendo una concentración de $^{13}CO_2$ de $134 \pm 1.85 \mu mol L^{-1}$, existiendo una diferencia entre este experimento y el experimento de lodo con ferrihidrita de $46.97 \pm 1.25 \mu mol L^{-1}$ de $^{13}CO_2$. Esta producción de $^{13}CO_2$, sin la adición de $^{13}CH_4$ se debe a que el ^{13}C constituye el 1.1% del carbono total en la naturaleza y esta cantidad de $^{13}CO_2$ se atribuye a la actividad endógena. Además, podemos observar que en el experimento realizado con lodo anaerobio adicionado con $^{13}CH_4$ sin ferrihidrita se observa el proceso de metanotrofia ya que se tiene una concentración de $50 \mu mol L^{-1}$ de $^{13}CO_2$.

En la Figura 18, se observa la reducción de la ferrihidrita, la cual se determinó como hierro ferroso. De esta manera, se observa que cuando ocurre la reducción del Fe(III) a Fe(II) hay un aumento en la concentración de $^{13}CO_2$, lo cual confirma la actividad metanotrófica ligada a la reducción del Fe(III).

En las incubaciones realizadas con el lodo anaerobio enriquecido con $^{13}CH_4$, se observó una mayor producción de $^{13}CO_2$ a comparación con las que no tienen $^{13}CH_4$. Esta producción no fue de forma estequiométrica (Ecuación 7) a la cantidad de Fe^{2+} producido. En el experimento realizado con lodo anaerobio + ferrihidrita se observa una diferencia en cuanto a la relación de Fe^{2+} producido con la de $^{13}CO_2$ generado la cual es de 11.42 siendo mayor al valor estequiométrico de acuerdo con la Ecuación 7, donde se observa que se requieren 8 moles de hierro (III) para oxidar 1 mol de CH_4 .

Esta discrepancia podría deberse a que una fracción del $^{13}CO_2$ generado durante la actividad metanotrófica, se precipitó con los componentes de los minerales presentes en el medio. Esto

coincide con reportes anteriores en los que ocurre oxidación anaerobia de metano ligada a la reducción de Fe(III) en sedimentos de humedales (Valenzuela et al. 2019).

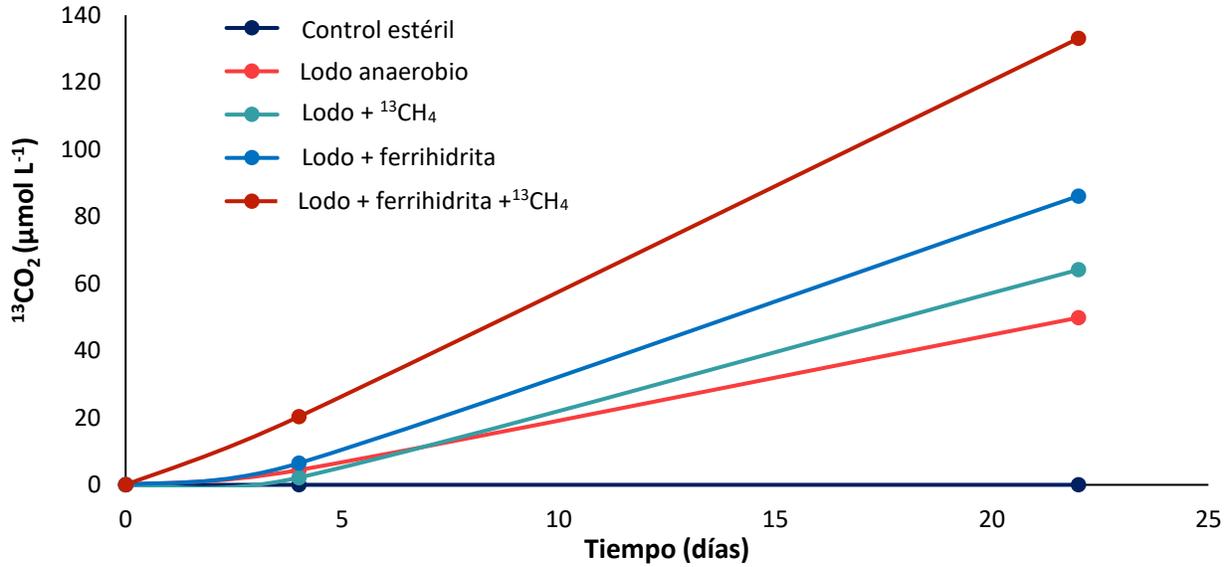


Figura 17. Determinación de ¹³CO₂ en el estudio de la metanotrofia

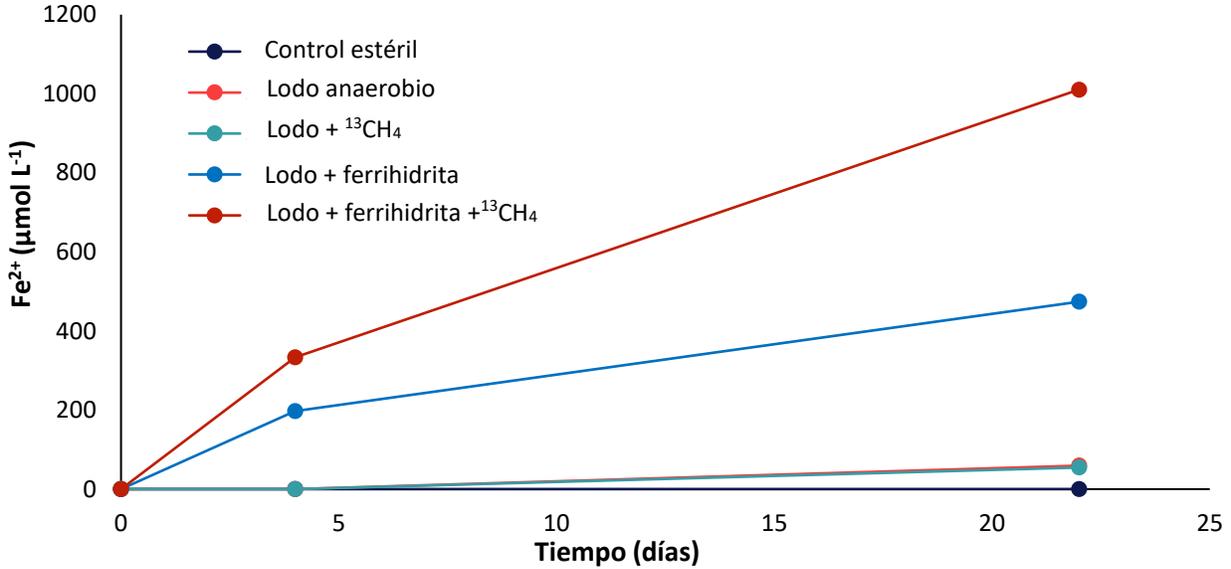


Figura 18. Hierro ferroso en el proceso de metanotrofia

4.4 Degradación de los antivirales

En el estudio de la degradación del ribavirin y tenofovir, ambos antivirales fueron alimentados a los reactores (control y estudio) a una concentración de 50 µg L⁻¹. Se colectaron muestras en el

efluente de los reactores para dar el seguimiento en la degradación, así como para la identificación de los metabolitos generados en la degradación. Los reactores UASB tuvieron un tiempo de retención de 24 horas con la finalidad de asegurar la máxima degradación de los antivirales.

4.4.1 Degradación de Ribavirin y Tenofovir

La degradación del ribavirin se muestra en la Figura 19. Se puede observar que pasadas las 24 horas después de que el antiviral fue alimentado a los reactores, se comienza a observar la degradación de éste. Sin embargo, después de los 25 días de operación se logra el estado estacionario de ambos reactores, obteniéndose una degradación en el reactor control de $58.48 \pm 0.33\%$ y en el reactor de estudio de $97.42 \pm 1.06\%$.

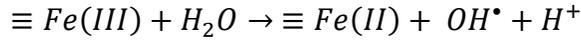
Se demuestra que la relación de 5% metales - 95% lodo anaerobio en el reactor estudio, no causa un efecto inhibitorio a largo plazo sobre el consorcio metanogénico empleado, mostrando un buen desempeño en términos de consumo de DQO, producción de metano y degradación de este antiviral. Así como también, se hace evidente que los metales ejercen un efecto catalítico en la degradación del antiviral. El reactor de estudio tuvo una mayor degradación del antiviral y esto pudo deberse a que los metales tuvieron una participación importante, actuando como oxidantes, reductores o catalizando las reacciones de degradación llevadas a cabo en este reactor.

El estudio de la degradación del tenofovir se presenta en la Figura 20. Se observa que pasadas las primeras 24 horas de alimentación del fármaco, se obtiene un 20% de degradación en ambos reactores; sin embargo, pasadas las 72 horas de operación, se observa que en el reactor control hay una disminución en la degradación del tenofovir en comparación con el reactor estudio. Esta tendencia es observable durante el tiempo que duró el estudio. Los reactores alcanzaron el estado estacionario en el día 31 de operación, lográndose un porcentaje de degradación para el reactor control es de $34.29 \pm 7.11\%$, mientras que en el reactor estudio se tuvo una degradación de $94.73 \pm 5.45\%$. Nuevamente se observa que el reactor enriquecido con metales es el que mayor porcentaje de degradación presenta, confirmando que los metales ejercen un papel importante en la degradación de este tipo de contaminantes emergentes.

Como se ha mencionado anteriormente, los metales pueden favorecer el proceso de digestión anaerobia viéndose reflejado en la cantidad de metano presente en el biogás producido, el rendimiento del sistema de estudio (en términos de DQO) e incluso favoreciendo o impulsando la degradación de contaminantes de alta persistencia en los sistemas de tratamiento tradicionales (Liu et al., 2022).

En este contexto, se pueden describir tres posibles mecanismos involucrados en la degradación de los antivirales. Uno de ellos es mediante la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS). Los radicales (OH^{\bullet}) se pueden producir por vía fotoquímica, biótica o abiótica. Sin embargo, no está claro cómo se pueden producir OH^{\bullet} en entornos anóxicos. Sin embargo recientemente se ha demostrado que el hierro puede favorecer la formación de radicales hidroxilo (OH^{\bullet}) en

ambientes anóxicos (Wan et al., 2022). Pueden existir interacciones entre los sitios de defectos de los óxidos de hierro y el H₂O en ambientes anóxicos donde puede ocurrir la hidroxilación energéticamente favorable en la superficie de los minerales de hierro:



Ecuación 10

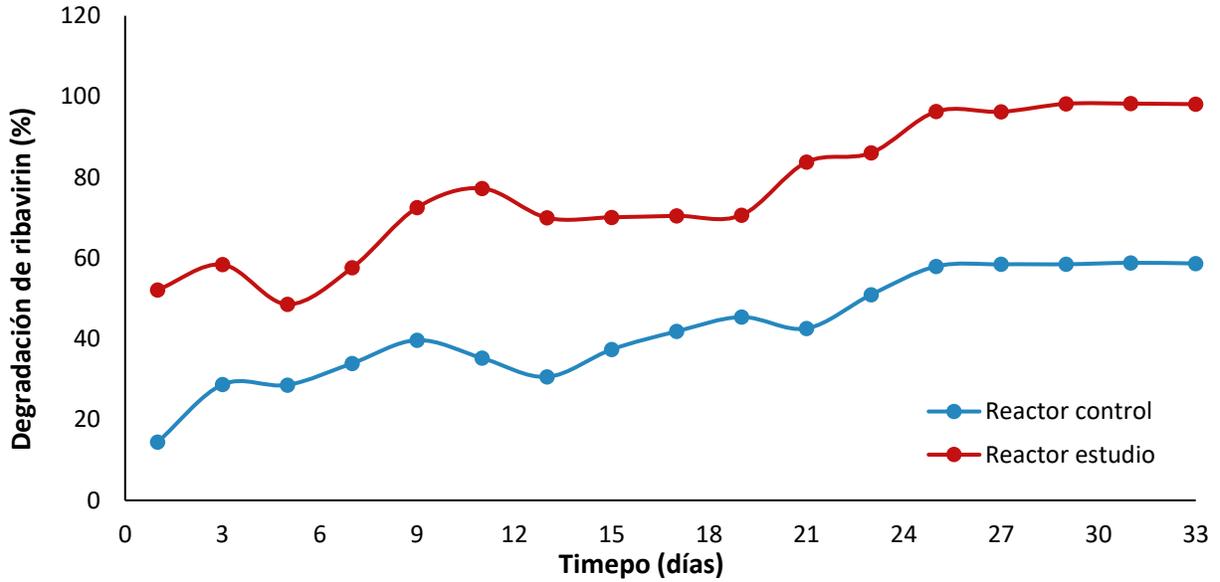


Figura 19. Porcentaje de degradación de Ribavirin

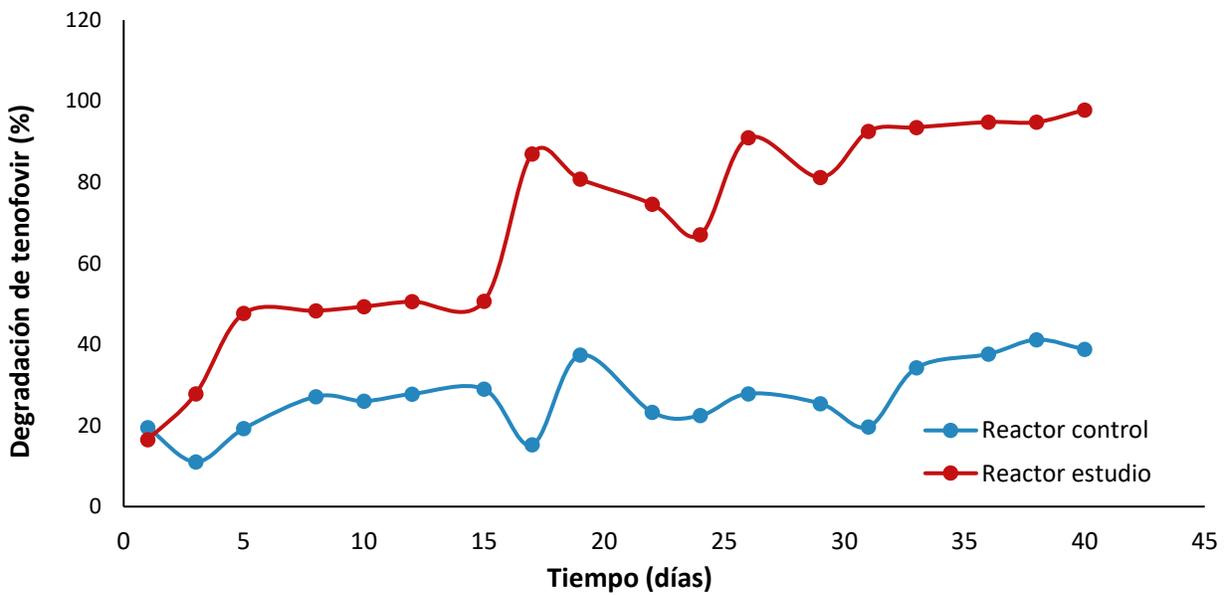


Figura 20. Porcentaje de degradación de Tenofovir

Este hallazgo proporciona una nueva perspectiva sobre la formación de OH^\bullet asistida por minerales de hierro en condiciones anóxicas. Los radicales OH^\bullet , se pueden producir mediante la modulación microbiana de la transformación redox del hierro impulsado por bacterias hierro reductoras. Estas bacterias impulsaron la generación OH^\bullet en ambientes anóxicos predominantes mediante la modulación de la transformación redox de hierro. Por lo tanto, el OH^\bullet en ambientes anóxicos pueden generarse principalmente a través de sistemas abióticos que se demuestra en la Ecuación 10 (Wan et al., 2022).

Las ROS son moléculas con diferente reactividad química, se les considera metabolitos del oxígeno con un alto poder oxidante, aunque dicha capacidad varía entre cada una de las especies. Los principales radicales que pueden formar son superóxido ($O_2^{\bullet -}$) e hidroxilo (OH^\bullet). Con la presencia de minerales de hierro, como la goetita, hematita, lepidocrocita, ferrihidrita y magnetita se ha observado que la generación de estas ROS es posible en ambientes anóxicos y pueden reducirse y producir ROS en condiciones redox fluctuantes, lo que dificulta la identificación de las funciones catalíticas de cada mineral (Kleber et al., 2021). Se ha observado, en recientes estudios, que la producción de (OH^\bullet) durante el proceso de transformación redox del Fe, está mediado por una sola especie bacteriana; sin embargo, la mayoría de las bacterias no existen como especies individuales, sino como comunidades microbianas, las cuales están interconectadas a través del intercambio de compuestos, energía e información para formar interacciones complejas (Wan et al., 2022).

Se esperaría que las ROS (OH^\bullet) incidan en la estructura de los antiviral, propiciando su degradación. Promoviendo reacciones redox en ambos antivirales, en el ribavirin se extraería el oxígeno del tetrahidrofurano, causando la ruptura del anillo. Posteriormente, los hidroxilos presentes serían arrancados con la generación del superóxido ($O_2^{\bullet -}$), quedando únicamente el 1,2,4 triazol unido a la amina. Ahora bien, en el caso del tenofovir, se extraería el oxígeno cercano al ácido fosfónico, el cual pasaría a ser disociado.

Otro mecanismo es la oxidación del ribavirin y tenofovir acoplado a la reducción de aceptores de electrones con un alto potencial redox, como los compuestos de Fe(III) y Mn(IV) presentes en los minerales recuperados y adicionados en el reactor de estudio. Se sabe que estos minerales actúan como aceptores finales de electrones en la biodegradación de contaminantes persistentes, como el benceno y tolueno (Du et al., 2020; Du et al., 2021; Hennebel et al., 2009).

Por último, se esperaría que algunos minerales, como la magnetita, que anteriormente fue detectada en los minerales recuperados del efluente metalúrgico (Ramírez et al., 2020), jueguen un papel importante en la transferencia de electrones entre especies (Neilands, 1995; Pierre et al., 2002), lo cual potenciaría un mejor metabolismo del consorcio anaerobio y eventualmente en la degradación de los antivirales.

Otro mecanismo puede estar relacionado con la oxidación o reducción del Fe y del Mn. Los óxidos de manganeso son considerados como oxidantes fuertes, las bacterias reductoras de metales pueden utilizar a los óxidos de manganeso como aceptores de electrones finales. Es sabido que

los óxidos de manganeso promueven la degradación de una amplia gama de compuestos orgánicos complejos, mediante múltiples mecanismos químicos. Estos incluyen la oxidación de radicales libres, la oxidación del sustrato y liberación de CO_2 sin intermediarios para la formación de compuestos orgánicos más sencillos, que posteriormente puedan volverse a oxidar dando compuestos orgánicos más sencillos y menos tóxicos para el ambiente (Tebo et al., 2004, Weber et al., 2006).

Ahora bien, los microorganismos pueden emplear hierro para diversos fines, el ion férrico (Fe(III)) es el aceptor de electrones predominante en muchos acuíferos, es por ello que el óxido de hierro (III) o oxihidróxido de hierro pueden ser empleados como aceptores de electrones en la transformación de diversos contaminantes (Lovley, 1991). Se ha demostrado que el hierro en su forma reducida (Fe(0) biogénico), puede promover reacciones de deshalogenación y nitroreducción (Agrawal & Tratnyek, 1995; Lampron, 2001). Los electrones se liberan y se utilizan en la reacción de deshalogenación. El Fe(II) liberado se oxida mediante transformaciones anaerobias. Las reacciones de oxidación y posterior reducción del hierro dan como resultado precipitados de hierro biogénico (Hennebel et al., 2009).

4.4.3 Reducción de hierro férrico durante la degradación del ribavirin y tenofovir

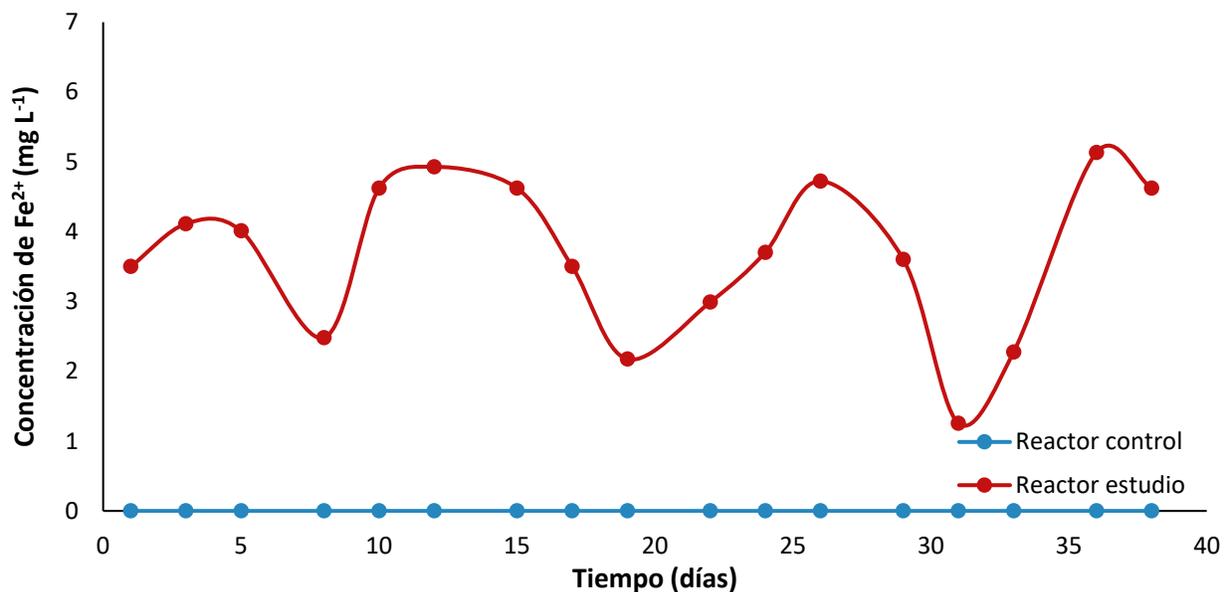
En la Figura 21 a) y Figura 21. Reducción de hierro ferroso en la degradación del a) ribavirin y b) tenofovir (Figura 21 b), se observa la evolución de la reducción de hierro férrico a hierro ferroso durante la degradación de los antivirales. En la Figura 21 a), se puede observar que la reducción del hierro férrico a hierro ferroso es evidente desde las 24 horas de operación del reactor de estudio, existiendo variaciones a lo largo del proceso de degradación. La concentración de hierro ferroso promedio fue de $3.66 \pm 1.11 \text{ mg L}^{-1}$. Esto evidencia que los distintos minerales contenidos de Fe(III) funcionaron como aceptor final de electrones, lo cual también explica el menor porcentaje de metano detectado en el reactor estudio durante la degradación del ribavirin. También, se sugiere que el Fe(III) pudo actuar como aceptor de electrones promoviendo la degradación de este antiviral.

En la Figura 21 b), se observa la reducción de Fe(III) durante la degradación del tenofovir. En este caso, se observan más variaciones durante los días de operación 15 y 32, pero en los días 39 al 41 ya no se detecta hierro ferroso en el efluente, por lo que se añadieron más minerales (1 g) al reactor de estudio, pero no hubo una recuperación en la reducción del hierro férrico a ferroso, lo cual pudo deberse a que el sistema presentó un efecto inhibitorio debido a la cantidad de hierro presente en el sistema. La concentración de hierro ferroso detectada en el reactor de estudio durante la degradación del tenofovir fue de $1.14 \pm 0.82 \text{ mg L}^{-1}$, la cual es mucho menor que en la degradación del ribavirin.

Hay reportes donde se evidencia que las nanopartículas de hierro biogénica formadas pueden promover diversas reacciones de deshidrogenación, desaminación e incluso promover la insaturación de los anillos bencénicos o los heteroátomos presentes, así volviendo al compuesto

menos recalcitrante, menos tóxico para los ambientes acuáticos y para la salud humana (Hennebel et al., 2009).

a) Ribavirin



b) Tenofovir

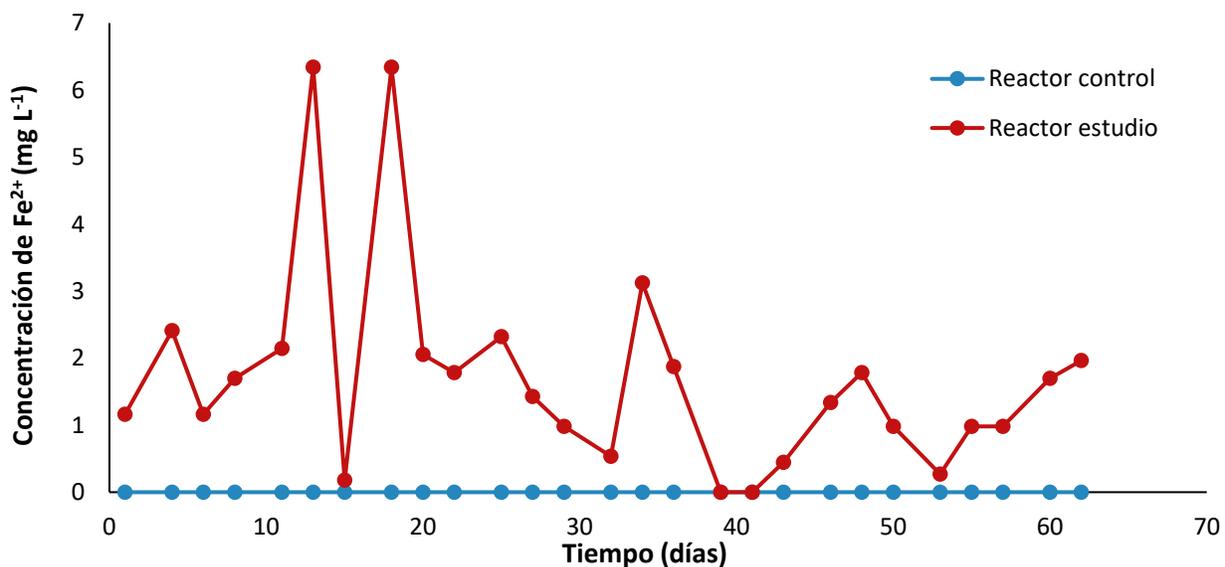


Figura 21. Reducción de hierro ferroso en la degradación del a) ribavirin y b) tenofovir

También, con la realización de estos experimentos, se demuestra la presencia de bacterias hierro reductoras. Las bacterias más comunes son *Geobacter Spp.*, las cuales tienen la capacidad de

reducir los óxidos de Fe(III) a Fe(II); así como también, tiene la capacidad de oxidar el metano generado en el sistema y producir CO₂ a partir de fuentes de carbono simples (Merino et al., 2021).

4.4.3.1 Difracción de rayos X del lodo granular anaerobio

En la Figura 22, se puede observar el difractograma tomado de los lodos anaerobios empleados después de haber culminado con los estudios de degradación. Se observan 3 fases cristalinas formadas durante el proceso. En un inicio, la fase cristalina correspondiente al oxihidróxido de hierro había sido detectada en la muestra de mineral adicionada al reactor de estudio. Adicionalmente, se detectaron 2 formas cristalinas de hierro, la vivianita y baricita, las cuales pudieron precipitar debido al fosfato presente en el medio. La formación de estos 2 minerales podría explicar la disminución en la detección del Fe(II) en la última fase de los experimentos (durante la biodegradación del tenofovir). En el caso de la vivianita, se forma a partir de la reducción del hierro férrico mediante la actividad microbiana, lo que comprueba que la mayoría del Fe(III) fue reducido a Fe(II) y existiendo la posibilidad que el hierro se haya reducido hasta hierro cero valente (Azam & Finneran, 2014). Otra fase cristalina detectada es la correspondiente a la pakhomovskiyte que es un mineral de cobalto el cual se forma mediante la precipitación de este elemento, el cual es añadido como oligoelemento con el fosfato presente en el medio mineral (González-Flores et al., 2015).

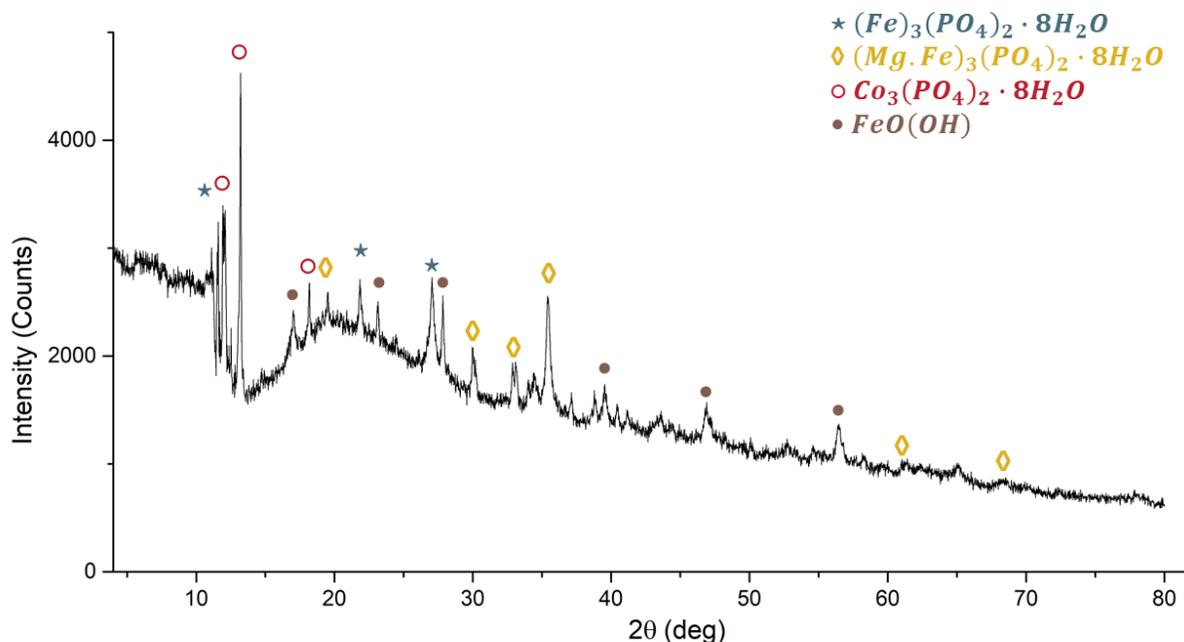


Figura 22. Difractograma del lodo enriquecido con metales recuperados al final de los experimentos

Con estos resultados podemos demostrar, en primer lugar, que el hierro presente en el mineral recuperado y adicionado al reactor de estudio, fue reducido por la acción de la actividad bacteriana y, en segundo lugar que el hierro, al ser reducido, fue un aceptor de electrones importante tanto para la oxidación de la materia orgánica como para la degradación de los antivirales estudiados. La precipitación de estos minerales también sugiere que no todo el hierro ferroso formado pudo ser detectado en el efluente del reactor enriquecido con minerales.

4.5 Cuantificación de los analitos en el efluente del reactor de estudio

En Tabla 20 se reportan los resultados obtenidos del análisis de ICP-OES de los efluentes de los reactores de estudio y control. Como se mencionó anteriormente, los principales elementos detectados son lo que se muestran en la Tabla 18.

Tabla 20. Cuantificación de los principales analitos en el efluente de los reactores durante la degradación de los antivirales

Elemento	Degradación de Ribavirin		Degradación Tenofovir	
	(mg L⁻¹)	S. D.	(mg L⁻¹)	S. D.
Al	0.00	0.000	0.00	0.000
B	0.15	0.037	0.10	0.009
Ca	3.55	0.677	4.17	1.068
Co	0.21	0.051	0.32	0.065
Cr	0.05	0.008	0.13	0.221
Cu	0.00	0.000	0.00	0.000
Fe	0.38	0.274	0.33	0.199
K	159.26	23.316	185.41	21.400
Mg	15.17	0.986	16.28	1.860
Mn	0.00	0.000	0.00	0.000
Mo	0.05	0.017	0.07	0.020
Na	160.06	5.455	165.94	4.503
Ni	0.07	0.107	0.12	0.060
P	36.40	3.594	42.93	7.079
Pb	0.00	0.000	0.00	0.000
Si	0.56	0.217	0.63	0.515
Sn	0.67	0.337	0.48	0.121
V	0.00	0.000	0.00	0.000

En la Tabla 20 se puede observar que algunos de los elementos presentan concentraciones relativamente bajas con respecto al límite de detección del equipo. Sin embargo, hay otros como el K, Na, P y Mg que superan esta concentración. Esto no representa que estén fuera de los límites de detección del equipo. Si no lo que representa es una existencia del elemento en las muestras analizadas ya que al analizar un estándar el equipo determinará un valor propio para ese estándar (reportándolo como 0). Al realizar el análisis de los elementos mediante el ICP-OES aquellos

valores que sean inferiores a cero, será porque existe la presencia de ese elemento en una alta o menor concentración con respecto al estándar usado.

Con respecto al incremento del sodio, es debido a que el medio mineral que se alimentaba a los reactores contenía bicarbonato de sodio, como sistema de amortiguamiento. Al igual que el sodio se esperaba que los mismo ocurriera para los otros elementos donde se observó un incremento, siendo todos ellos elementos esenciales para los microorganismos.

Uno de los elementos de interés en este trabajo es el hierro. Al realizar una prueba para la detección de hierro ferroso en la muestra de la digestión ácida, este valor da $0.0025 \pm 0.002 \text{ mg L}^{-1}$, dando la evidencia que se encuentra mayoritariamente como hierro férrico. Sin embargo, al realizar las pruebas de determinación de hierro ferroso en el reactor de estudio, durante la degradación de ribavirin y tenofovir, se observa que hay una reducción del hierro del 30% con respecto al hierro total detectado.

La aplicación de minerales recuperados de desechos industriales para sus aplicaciones como catalizadores en la degradación de contaminantes emergentes es un enfoque sostenible, que concuerda con el concepto de economía circular. Este concepto de tratamiento podría ser adecuado para potenciar la biotransformación de contaminantes emergentes presentes en efluentes derivados de hospitales, así como de los sectores farmacéutico y químico.

4.6 Sorción de los antivirales en la biomasa

Se realizaron incubaciones empleando los lodos con los que fueron inoculados los reactores control (lodo anaerobio solo) y estudio (lodo anaerobio con metales). Estos ensayos en lote y en condiciones abióticas, servirán para evaluar las contribuciones de los fenómenos de sorción en la eliminación del ribavirin y tenofovir en ambos reactores. Estos resultados son importantes en el contexto de la degradación de los antivirales, ya que con ellos podemos confirmar que el principal mecanismo de eliminación de los antivirales fue la degradación en ambos reactores.

En la Figura 23 a) y Figura 23 b), se muestra las isotermas de sorción obtenidas para este estudio, de acuerdo con el modelo de sorción de Langmuir. Este modelo presentó muy buen ajuste a los valores de la isoterma y reveló que la capacidad máxima de sorción (q_m) para el tenofovir cuando se usa el lodo anaerobio con metales fue de 0.1047 mg g^{-1} , la cual es muy diferente a la que se reporta cuando se usa el mismo antiviral, pero para su sorción con carbón activado ($q_m = 145,194 \text{ mg g}^{-1}$) (Ajebli et al., 2022).

Si se observan las Figura 23 a) y Figura 23 b), podemos notar que la biomasa enriquecida con metales mostró una capacidad de sorción de ribavirin menor ($q_m = 0,0025 \text{ mg g}^{-1}$) con respecto a la mostrada con el tenofovir. Haciendo las evaluaciones para la sorción del lodo anaerobio proveniente del reactor control podemos destacar que la capacidad de sorción para el rivarin fue

de 0.0013 mg g^{-1} y para el tenofovir de 0.0054 mg g^{-1} , estos valores se muestran en la Tabla 21.

Estos resultados de lote pueden emplearse para hacer una aproximación de la contribución de las interacciones de sorción a los resultados de remoción total, sugiriendo que la sorción fue responsable del 17 y el 31% de la eliminación del ribavirin en el reactor control y en el de estudio respectivamente. Mientras que la contribución para el tenofovir fue de 25 y el 42% en la eliminación del tenofovir en los mismos reactores, respectivamente. Estos valores deben de ser considerados de forma cuidadosa, ya que las capacidades de sorción para sistemas en lote y en continuo no son equivalentes, pudiendo existir limitaciones en cuanto a la transferencia de masa y a la dispersión axial, afectando la cantidad de contaminante sorbido. Esto provocaría una disminución significativa en la eficiencia de retención de los antivirales en la biomasa. Varios estudios han señalado que la capacidad de sorción de una variedad de materiales para distintos contaminantes puede verse disminuida en gran medida en sistemas continuos en comparación con la capacidad señalada en sistemas por lotes (Dichiara et al., 2015).

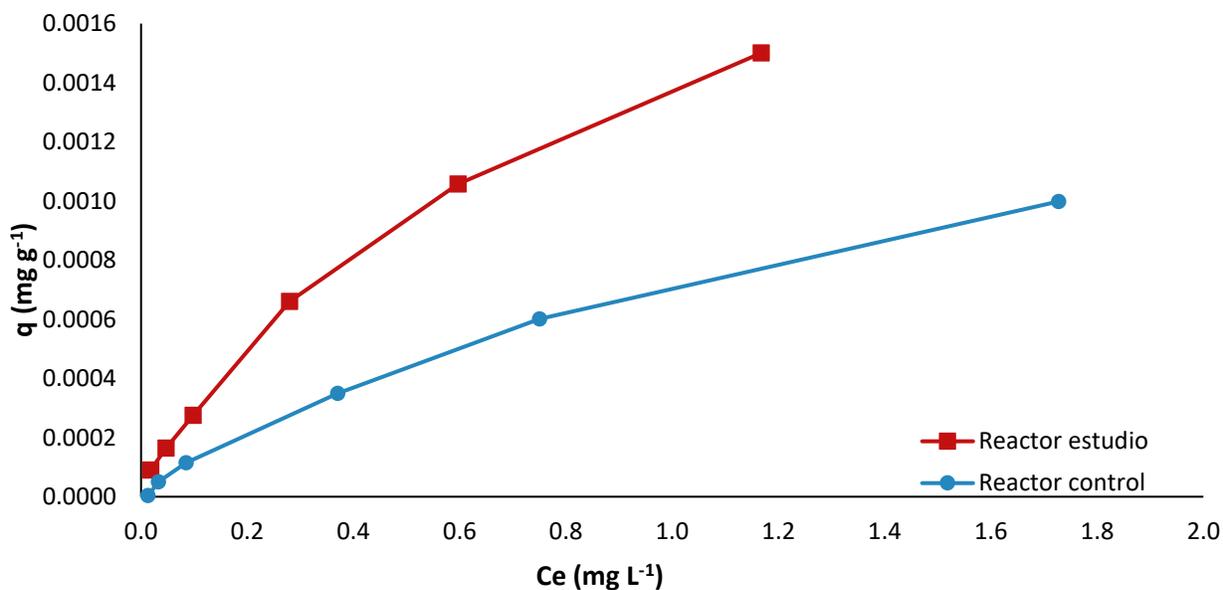
También se ha descrito que los sistemas de lodos anaerobios (como el que se emplea en este trabajo), por lo general no se encuentran bien empaquetados ya que existe movilidad de los gránulos durante su operación. Además, el comportamiento de un reactor de lecho fijo (curvas de ruptura) señala una disminución gradual de la eficiencia del reactor a lo largo de su periodo de operación (Ramírez-Montoya et al., 2014). Por lo tanto, el aumento de la capacidad después del inicio de la operación podría no atribuirse a la sorción.

Finalmente, se realizaron experimentos abióticos, con biomasa esterilizada en autoclave, la cual se desintegró durante este proceso. Existen estudios donde se señala la capacidad de sorción de los lodos anaerobios para colorantes azoicos, donde se observa un aumento significativo cuando se utilizó biomasa desintegrada, esterilizada en autoclave. La capacidad de sorción sería entonces mucho menor que la obtenida en las incubaciones en lote (Apostol et al., 2012).

Tabla 21. Datos para la isoterma de Langmuir para los antivirales ribavirin y tenofovir

Antiviral	Condición	Parámetros		R²
		q_m (mg g⁻¹)	b (L mg⁻¹)	
Ribavirin	Reactor control (Lodo)	0.001258	1.183376	0.9973
	Reactor estudio (Lodo + metal)	0.002513	1.254937	0.9999
Tenofovir	Reactor control (Lodo)	0.005398	0.161451	0.9989
	Reactor estudio (Lodo + metal)	0.104751	0.019236	0.9887

a) Ribavirin



b) Tenofovir

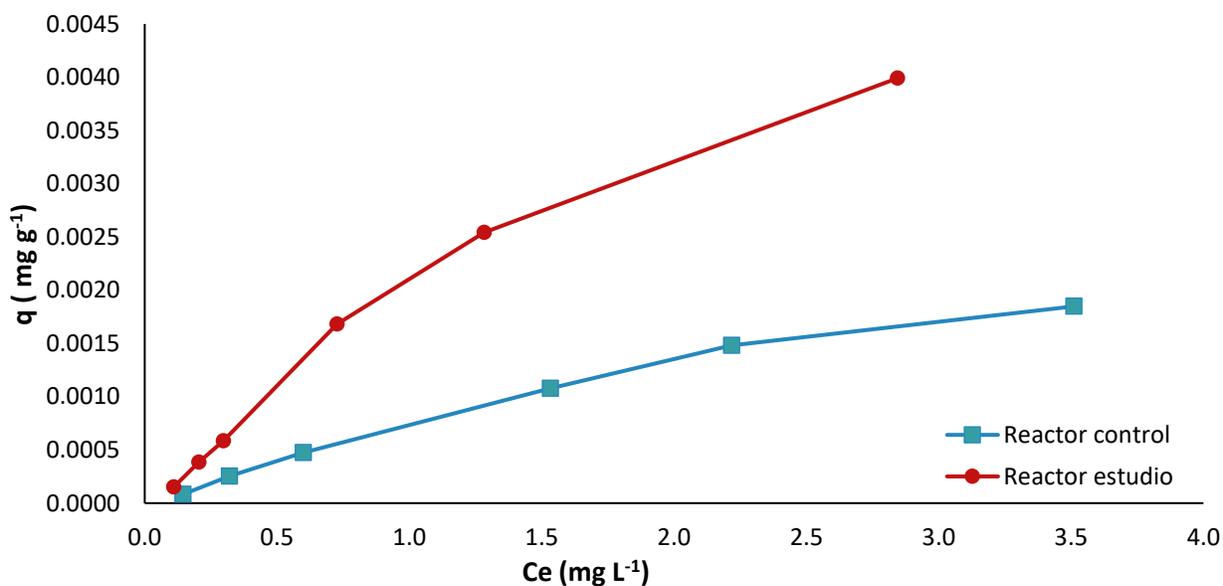


Figura 23. Isothermas de sorción del a) ribavirin y b) tenofovir en el lodo anaerobio

4.7 Determinación de metabolitos en la degradación del ribavirin y tenofovir

Se identificaron los productos de transformación (TPs) que fueron generados durante la degradación del ribavirin y tenofovir en ambos reactores. Los espectros de masa obtenidos para

los metabolitos de los antivirales fueron comparados con estándares de los mismos, disueltos en el medio mineral empleado en este estudio, con el fin de diferenciar los TPs generados.

Los TPs generados en la degradación del ribavirin se observan en la Figura 24. Al inicio de la degradación se podría discernir que se conduce a la formación de TP1, TP2 y TP3, los cuales pudieron derivarse por la eliminación del grupo amida de la cadena lateral. Posteriormente, se obtuvo el TP3 (m/z 197) a partir de la deshidrogenación de los grupos hidroxilo unidos al hidrofurano, como se ha reportado con anterioridad (Liu et al., 2021). Siguiendo la degradación se podría estimar la generación de TP4 (m/z 158), el cual se esperaría después de la ruptura del enlace C-N del TP3 (m/z 197), formando estructuras similares a TP4, las cuales han sido propuestas con anterioridad para la degradación del ribavirin en plantas de tratamiento de aguas residuales (Q. Liu et al., 2022).

Esto implica la ruptura del ribavirin en un anillo de triazol (1,2,4-triazol-3-carboxamida) y en un heterociclo de cinco miembros que contiene oxígeno (2-(hidroximetil)tetrahidrofurano-3,4-diol) (Lin et al., 2003). También fue identificado un compuesto adicional (TP5), el cual pudo haberse formado como un producto de degradación final. Se han propuesto estructuras similares mediante diferentes vías de transformación para el ribavirin mediante procesos de oxidación avanzada (Liu et al., 2021).

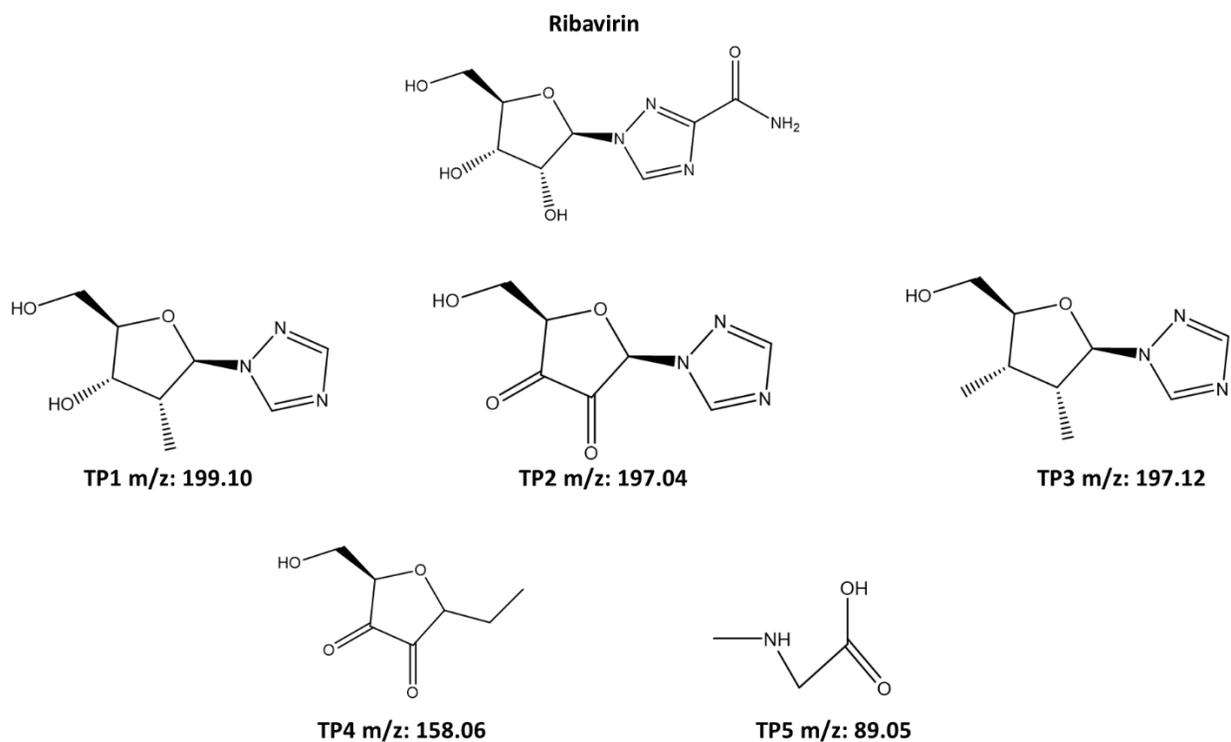


Figura 24. Productos de transformación generados durante la degradación del ribavirin

Los TPs de la degradación del tenofovir se muestran en la Figura 25. Se esperaría que ocurra la pérdida del grupo amino presente en la purina (anillo principal), evidenciándose con la formación de TP3, así como también se esperaría la degradación del ([propan-2 yl]oxi)metil fosfónico en la cadena lateral, lo que conduciría a la inestabilidad estructural por la degradación microbiana en las condiciones experimentales prevalecientes (Agrahari et al., 2014)

Además, la ruptura del enlace N-C entre la adenina y la cadena lateral del ácido fosfónico puede conducir a la formación de TP4 (m/z 163), TP5 (m/z 156) y TP6 (m/z 168). Se ha reportado previamente una estructura similar a TP5 propuesta como TP de tenofovir en condiciones hidrolíticas (Agrahari et al., 2014). Otras estructuras podrían ser intermediarias en la vía de degradación, tales como TP1 (m/z 254) y TP2 (m/z 240), las cuales representan transformaciones que ocurren en la cadena lateral del ácido fosfónico que eventualmente podría conducir a la producción de TP3 (m/z 163). Estas fracciones pueden sufrir una mayor degradación. La molécula más pequeña en términos de m/z identificada fue TP7, lo que sugiere que es un producto de la degradación microbiana de la adenina, como se ha reportado en algunos microorganismos anaerobios (Durre et al., 1981).

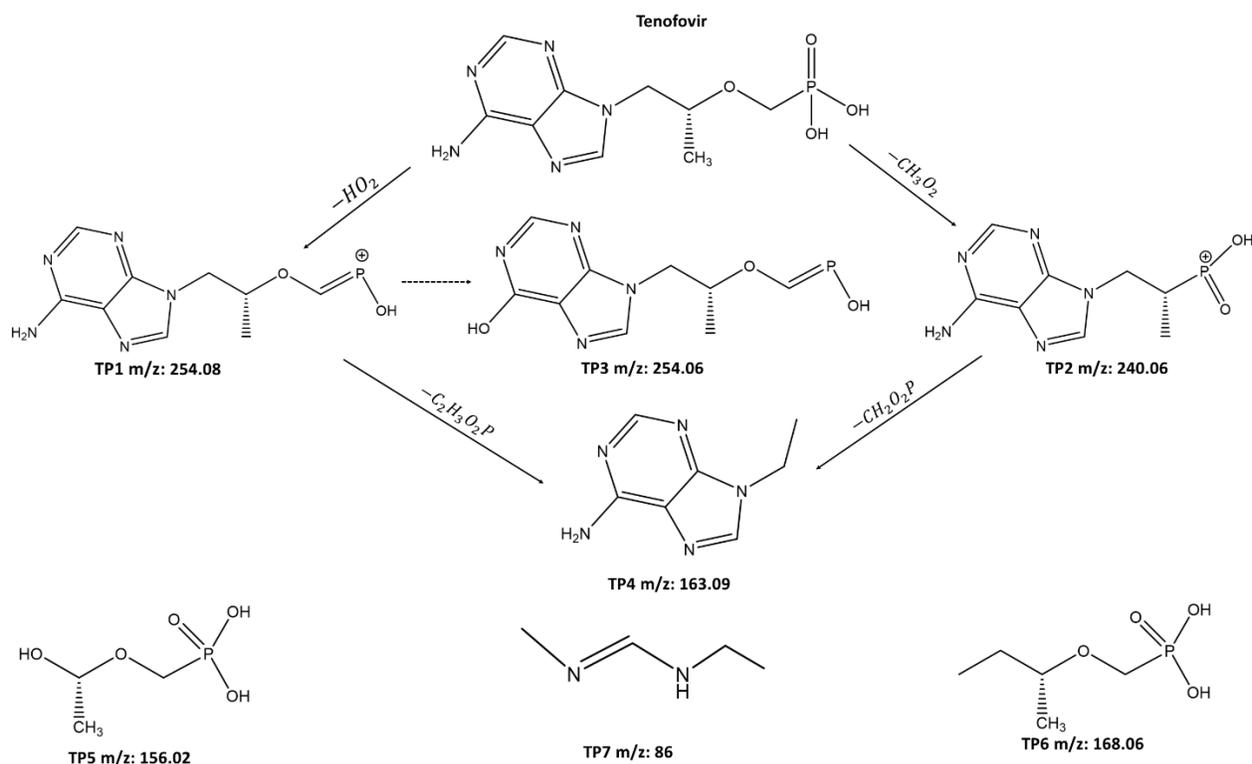


Figura 25 Productos de transformación generados durante la degradación del tenofovir

Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas

5.1 Conclusiones

- Se logró la identificación de varios metales en la muestra de los minerales recuperados de un efluente metalúrgico procedente de la industria del acero inoxidable, siendo el hierro el más abundante en la muestra, seguido por el níquel y cromo. Además de otros metales de interés, como el manganeso y el circonio.
- Con la relación probada del 5% - 95% (metal-lodo anaerobio) se observó que no hay efecto inhibitorio por parte de los metales hacia el lodo anaerobio, lo que también favoreció la degradación de los dos antivirales, obteniendo porcentajes de degradación del ribavirin en el reactor de estudio y control, respectivamente, de 97% y 58%; mientras que en los estudios con tenofovir, la degradación en el reactor estudio y control, respectivamente, fue de 94% y 34%, demostrando que el lodo anaerobio enriquecido con metales favorece la degradación de los antivirales estudiados.
- Se sugiere que los minerales presentes pueden favorecer el proceso de oxidación anaerobia de metano acoplada a la reducción de Fe(III), lo cual contribuyó a disminuir el contenido de metano en el reactor enriquecido con minerales.

5.2 Perspectivas

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación se recomienda continuar con los siguientes puntos:

- Realizar experimentos de toxicidad con relaciones mayores al 5% de minerales recuperados sobre el lodo anaerobio, con el fin de identificar en cual concentración de mineral se inhibe el proceso de digestión anaerobia, así como también cual es la concentración óptima en donde se favorece el proceso de metanotrofia.
- Probar la relación de 5 – 95% mineral – lodo anaerobio en la degradación de otro tipo de contaminantes emergentes, como productos de cuidado personal, fármacos, plaguicidas, surfactantes, disolventes industriales y perfluoroalquilos. Ya que son compuestos persistentes que se han detectado recientemente en aguas residuales.
- Realizar un análisis de la comunidad microbiana, para identificar aquellas especies que tienen la capacidad de reducir el hierro y promover los procesos de metanotrofia en el reactor enriquecido con metales, así como los involucrados en la biodegradación de antivirales.

- Evaluar este proceso con efluentes reales provenientes de una planta de tratamiento municipal, de efluentes de un hospital y de una industria farmacéutica y evaluar la viabilidad de realizar estudios a escala piloto empleando reactores que simulen condiciones más realistas.
- Realizar la cuantificación de las ROS, mediante técnicas espectrofotométricas (UV-Visible) ya que pueden proporcionar información acerca del mecanismo de degradación de los antivirales estudiados y de la degradación de otros contaminantes emergentes que se estudien bajo este sistema.
- Realizar un estudio enfocado a las posibles interferencias que puedan ocasionar los metales provenientes de efluentes industriales ya que esto podría causar una disminución en la eficiencia del sistema y en la generación de las nanopartículas biogénicas de un metal de interés (Tsezos et al., 1996). Así como también debe realizarse un estudio de la posible inhibición de la actividad catalítica de las nanopartículas biogénicas formadas, ya que compuestos como sulfuros o compuestos de azufre pueden ocasionar algún efecto inhibitorio (Nitschke et al., 1999, Padilla-Gasca et al., 2011).

Anexos

Anexo 1. Presentación en eventos

F. J. Mares, P. Mijaylova, G. Buitrón. F. J. Cervantes. Application of metals from a metallurgical effluent in the biodegradation of antivirals in UASB reactors. 6TH Conference IWA-YWP 2022 Young Water Professionals. 23 – 27 May 2022. Culiacan, Sinaloa.



Figura 26 Cartel del Congreso 6TH CONFERENCE IWA – YWP MEXICO 2022

Anexo 2. Metodologías específicas y curvas de calibración

A2.1 Sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV)

Para la determinación de los SST y SSV se empleó la metodología descrita por los métodos estándar APHA. En la Figura 27 **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se describe la metodología para la cuantificación de los sólidos suspendidos totales y para los sólidos suspendidos volátiles.

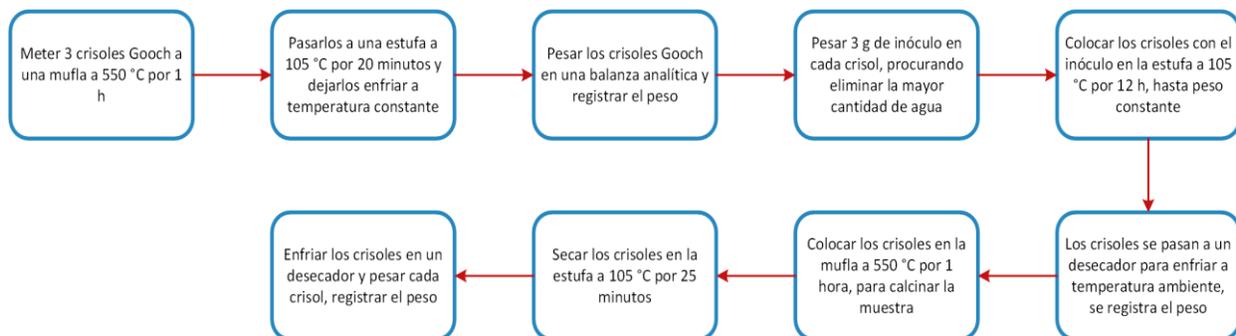


Figura 27 Diagrama de bloques de la metodología para la determinación de SST y SSV

Para determinar la cantidad de SST y SSV se emplearon las Ecuación 11 Ecuación 12.

$$\text{Sólidos totales} \left(\frac{gST}{L} \right) = \frac{PE - PC}{PI} \times 100 \quad \text{Ecuación 11}$$

$$\text{Sólidos volátiles} \left(\frac{gST}{L} \right) = \frac{PE - PM}{PI} \times 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde:

PE: peso después de la estufa

PM: peso después de la mufla

PC: peso constante

PI: peso del inóculo

A2.2 Determinación de biogás

Para la cuantificación del biogás producto de la degradación anaerobia, se utilizó un cromatógrafo de gases con un detector de conductividad térmica (SRI Modelo 8610C, Torrance, CA. EE. UU.).

A2.2.1 Metano CH₄

El procedimiento para preparar la curva de calibración se presenta en la Figura 28, se empleó gas metano (99.9 %, Gas Innovations, TX. EE. UU.). La curva de calibración para el metano se muestra en la Figura 29, Figura 29 y los datos con los que se obtuvo la curva de calibración se muestran en la Tabla 22

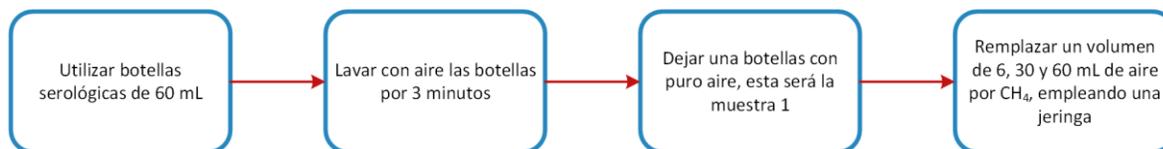


Figura 28 Diagrama de bloques para la preparación de la curva de calibración de CH₄

Tabla 22 Datos de la curva de calibración del CH₄

Muestra	Concentración (%)	Área (u.a)
1	0	57.6332
2	10	171.1612
3	50	600.7447
4	100	1250.886

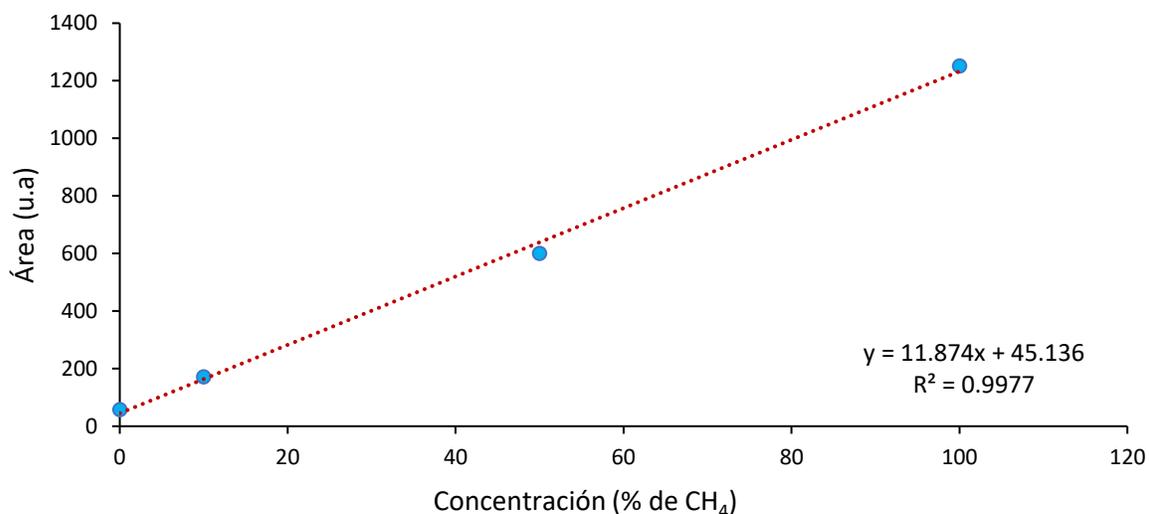


Figura 29 Curva de calibración para metano (CH₄)

A2.2.2 Dióxido de carbono CO₂

El procedimiento para preparar la curva de calibración se presenta en la Figura 30, se empleó un gas con características de biogás (60 % de CH₄, 39.49 % de CO₂, 0.5 % de H₂S, INFRA, México). La

curva de calibración del dióxido de carbono se muestra en la Figura 31 y los datos para la construcción de la curva de calibración se muestran en la Tabla 23

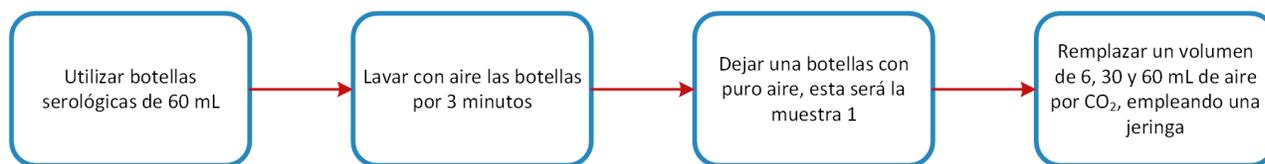


Figura 30 Diagrama de bloques para la preparación de la curva de calibración de CO₂

Tabla 23 Datos de la curva de calibración de CO₂

Muestra	Concentración (%)	Área (u.a)
1	0	34.2587
2	19.75	105.369
3	39.5	178.468

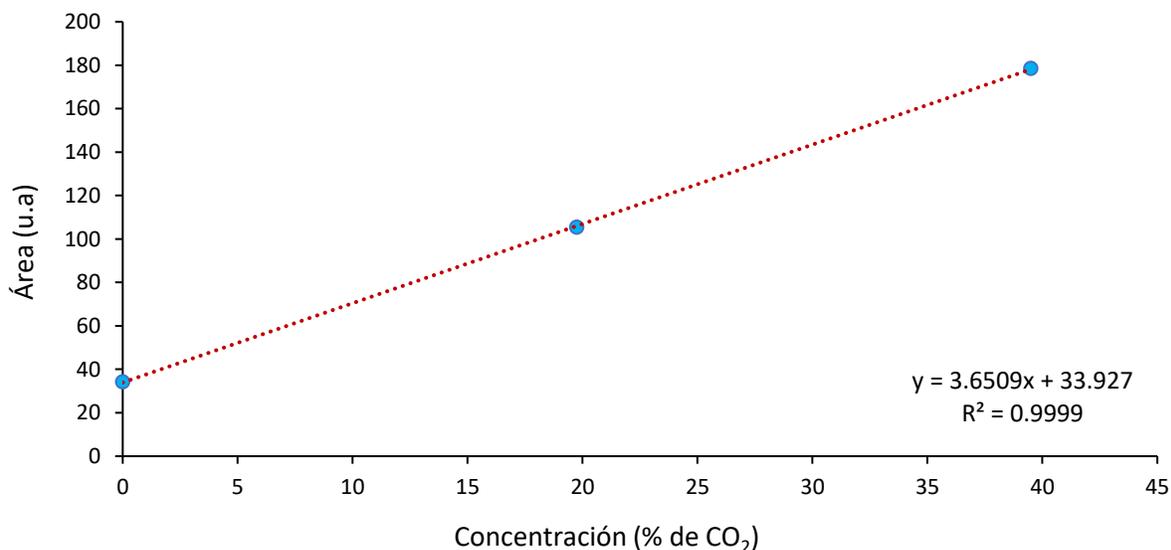


Figura 31 Curva de calibración para CO₂

A2.3 Cuantificación de antivirales

La cuantificación de antivirales se realizó empleando un equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) marca Hewlett Packard, (USA) Series 1100.

A2.3.1 Ribavirin y tenofovir

La curva fue preparada empleando el medio mineral descrito en la Tabla 13, este fue filtrado empleando un filtro de nitrocelulosa de 45 μm , con el fin de evitar el taponamiento de la

columna, así como del sistema de inyección en el HPLC. Antes de cada determinación el equipo HPLC fue sometido a un lavado empleando acetonitrilo, metanol y agua destilada para eliminar las impurezas que hubiera en sistema de inyección y en la columna. Los viales que contenían los antivirales fueron sometidos a un baño ácido y enjugados minuciosamente con agua destilada. Los datos de las curvas de calibración para el ribavirin y tenofovir se muestran en la Tabla 24a) y Tabla 24 b). La curva de calibración obtenida para el ribavirin se muestra en la Figura 32, mientras que en la Figura 33 se muestra la curva obtenida para el tenofovir.

Tabla 24 Datos de las curvas de calibración del a) ribavirin y b) tenofovir

a)			b)		
Muestra	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Área (mAu*s)	Muestra	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Área (mAu*s)
Blanco	0	0	Blanco	0	0
2	100	5.2206	2	100	9.8158
3	300	10.1059	3	300	12.8969
4	500	17.1098	4	500	18.7854
5	700	22.9344	5	700	20.0414
6	1000	33.2627	6	1000	26.1532
7	3000	82.5420	7	3000	65.1467
8	5000	144.3200	8	5000	100.2601
9	7000	294.1010	9	7000	140.3831
10	10000	591.8663	10	10000	203.6253

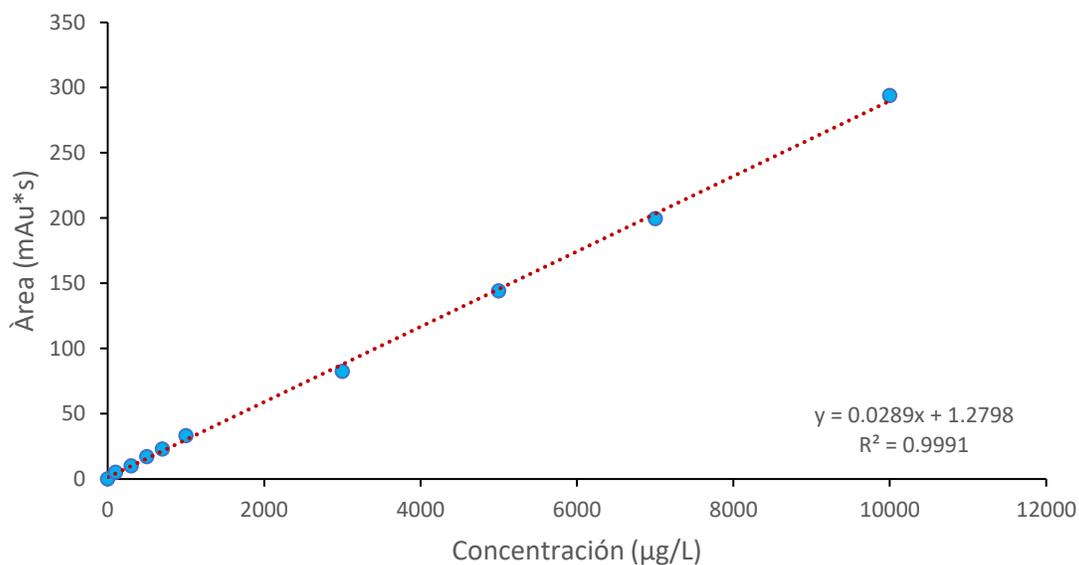


Figura 32 Curva de calibración del ribavirin

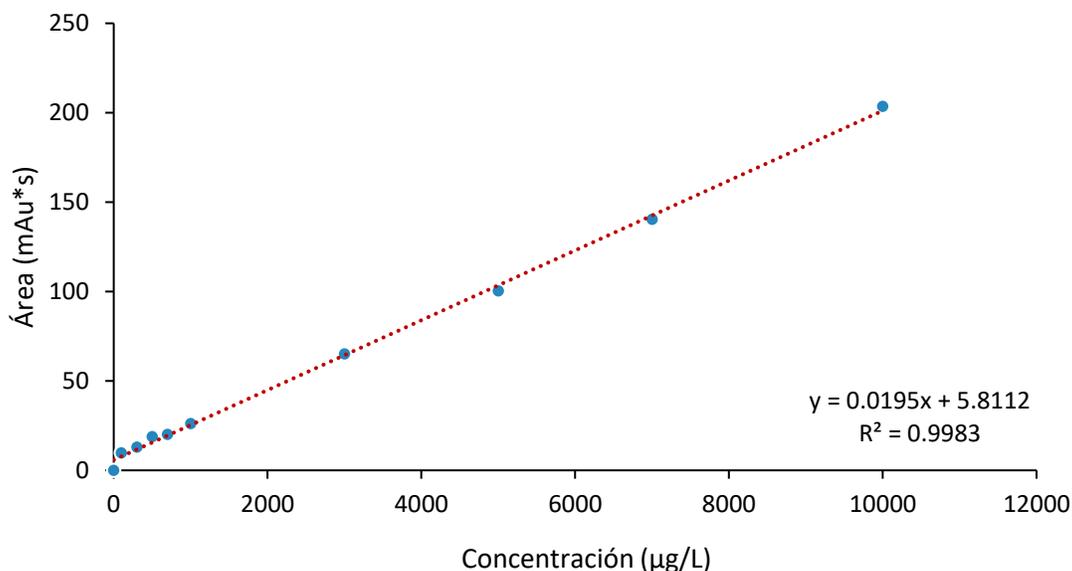


Figura 33 Curva de calibración del tenofovir

A2.4 Metodología para determinar hierro ferroso (Fe^{2+})

Para realizar esta prueba se deben preparar los siguientes reactivos:

- Una solución de HCl 0.5 M.
- Estándar de hierro a 100 mg L^{-1} (sal de Mohr).
- Solución 50 mM de HEPES ajustando el pH a 7.
- El reactivo de ferrocina se disolverá en la solución de HEPES.

El agua destilada, así como la solución de ferrocina se deberán almacenar a condiciones anaerobias ya que esta última es sensible al aire y a la luz. Para la curva de calibración (Figura 34) se realizan triplicados y se hacen en tubos Hach los cuales deben estar en condiciones anaerobias. Las condiciones anaerobias se logran intercambiando el aire contenido en el tubo o frasco, así como en la solución con nitrógeno gas. Para el intercambio en soluciones se deja burbujeando la manguera con nitrógeno un tiempo de 5 min., en los tubos se deja el intercambio 1 min., posteriormente se sella y se intercambia el espacio de cabeza.

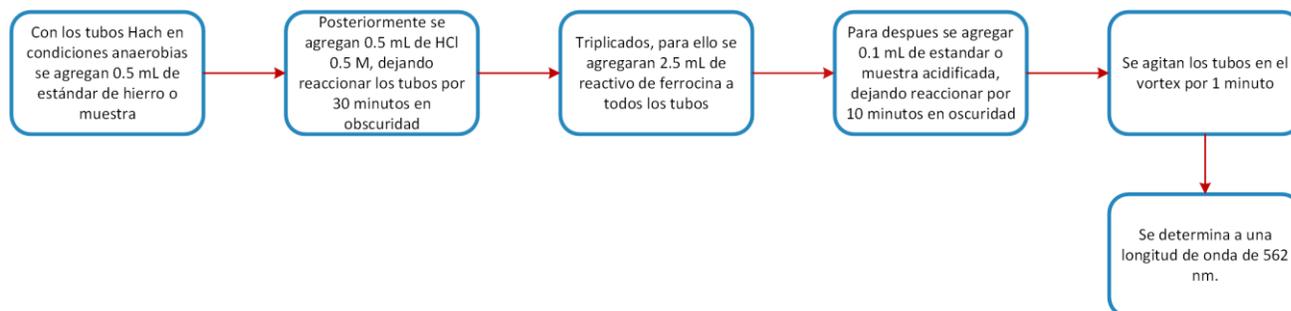


Figura 34 Diagrama de flujo para la elaboración de la curva de calibración de Fe^{2+}

En la Tabla 25, se muestran los datos obtenidos para la elaboración de la curva de calibración de hierro (II), además en la Figura 35, se muestra la curva de calibración obtenida para la determinación de hierro (II) empleando la técnica de la ferrocina.

Tabla 25 Datos obtenidos para la curva de calibración de Fe^{2+}

Concentración ($mg L^{-1}$)	Absorbancia (nm)			promedio
	Replica			
	1	2	3	
Blanco	0	0	0	0
5	0.109	0.039	0.146	0.098
10	0.145	0.166	0.153	0.155
20	0.145	0.166	0.153	0.262
40	0.412	0.469	0.408	0.430
60	0.598	0.724	0.521	0.614
80	0.835	0.808	0.894	0.846
100	0.999	1.006	1.131	1.045

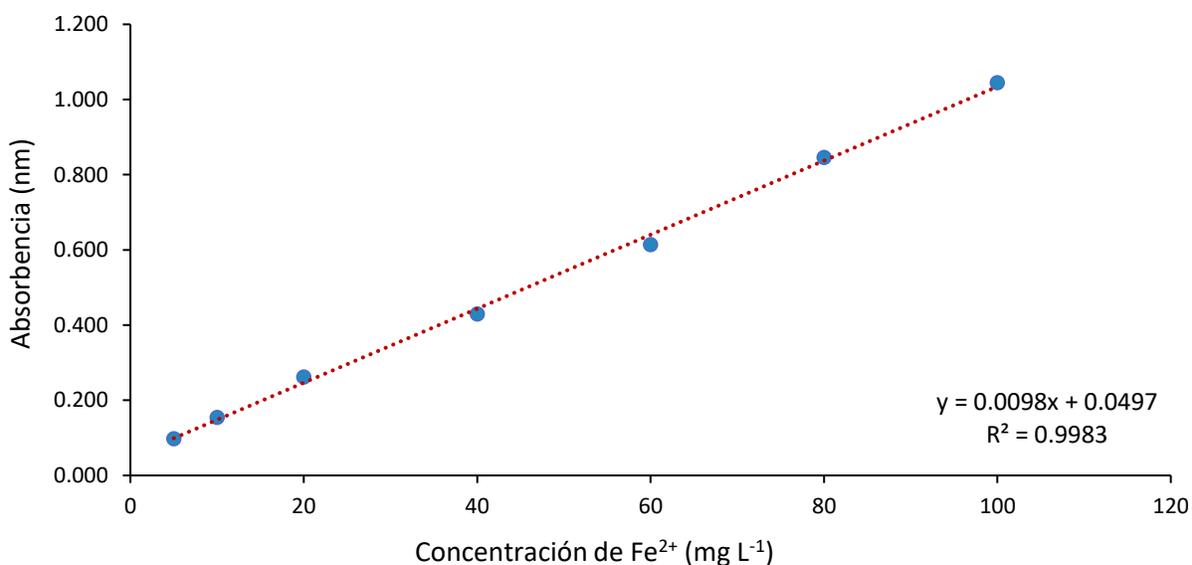


Figura 35 Curva de calibración de Fe^{2+}

A 2.5 Determinación del proceso metanotrófico en el consorcio metanogénico

La determinación del consumo de metano por parte del consorcio metanogénico (arqueas y bacterias) se realizó mediante la metodología descrita en el apartado 3.4.10 Determinación de la actividad metanotrófica.

A continuación, se presenta la curva de calibración obtenida mediante cromatografía de gases para la determinación de Fe (II), metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2) empleando marcadores isotópicos. En la Figura 36, se puede observar la curva obtenida para este estudio de

hierro (II). Mientras que en la Tabla 26, se observan las lecturas de las soluciones para la construcción de la curva de calibración.

Tabla 26 Datos obtenidos para la construcción de la curva de calibración del hierro (II)

Datos obtenidos para la construcción de la curva de calibración

Concentración (mg L ⁻¹)	Concentración de Fe (II) (mM)	Replica			Promedio (mM)
		1	2	3	
Blanco	0	0	0	0	0
5	0.0895	0.078	0.098	0.093	0.0897
10	0.1791	0.143	0.123	0.123	0.1297
20	0.3581	0.249	0.278	0.231	0.2527
40	0.7162	0.464	0.408	0.467	0.4463
60	1.0744	0.674	0.712	0.778	0.7213
80	1.4325	0.908	0.915	0.903	0.9087
100	1.7906	1.175	1.178	1.105	1.1527

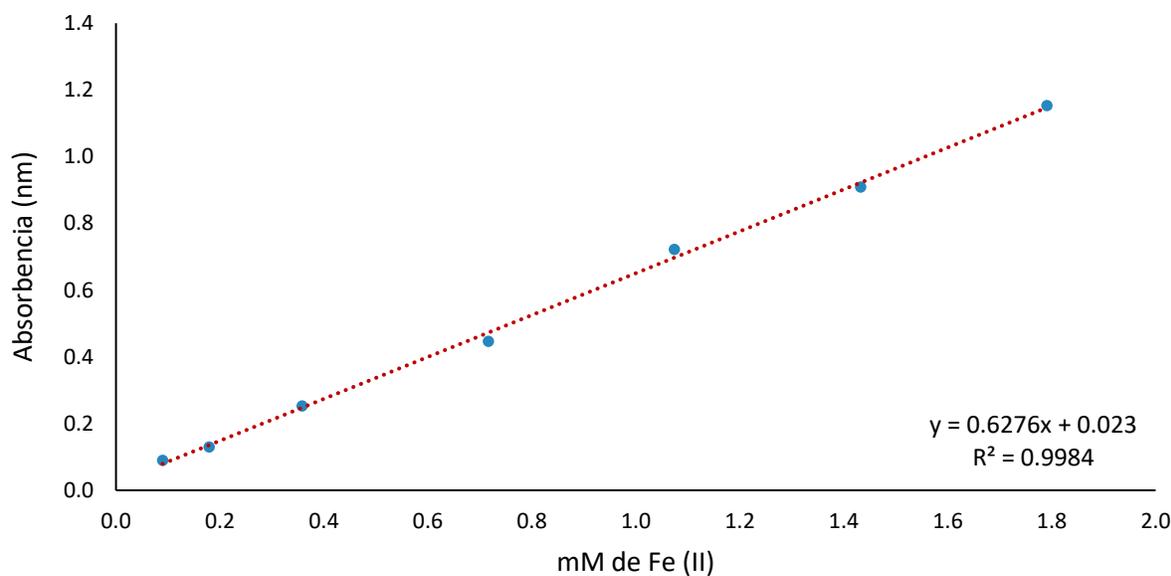


Figura 36 Curva de calibración obtenida para la prueba de Metanotrofia

En la Figura 37Figura 36 , se puede observar la curva obtenida para este estudio de hierro (II). Mientras que en la Tabla 27, se observan las lecturas de las soluciones para la construcción de la curva de calibración de las muestras en la determinación del CO₂.

Tabla 27 Datos obtenidos para la construcción de la curva de calibración de $^{13}\text{CO}_2$

Muestra acidificada 1:1 HCl 3 N

mM HCO_3^-	mM $^{13}\text{CO}_2$	Área (millones)
Blanco	Blanco	722146
0.157	0.157	1761427
0.315	0.315	2871702
0.708	0.708	6558642
1.1805	1.1805	7819545
1.653	1.653	11120153
2.125	2.125	722146

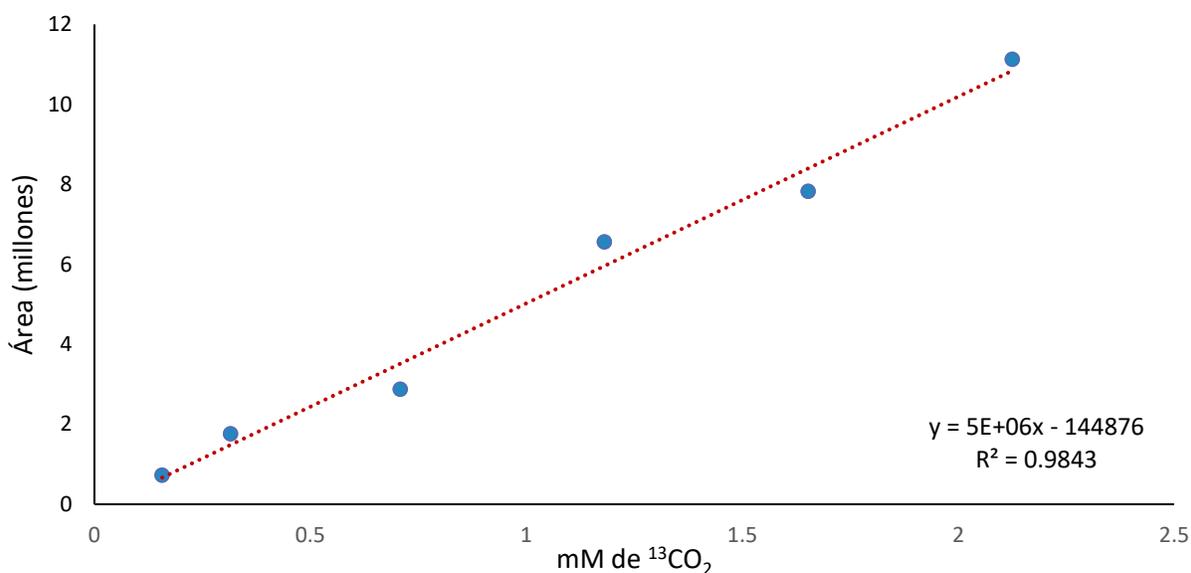


Figura 37 Curva de calibración para el $^{13}\text{CO}_2$

Tabla 28 Datos obtenidos para la construcción de la curva de calibración de $^{13}\text{CH}_4$

mL de $^{13}\text{CH}_4$	mM $^{13}\text{CH}_4$	Área (millones)
Blanco	0	0
0.1	0.066	9212378
0.5	0.329	11011133
1	0.659	16038024
1.5	0.988	28947783
2.5	1.647	37398859
5	3.295	63929398

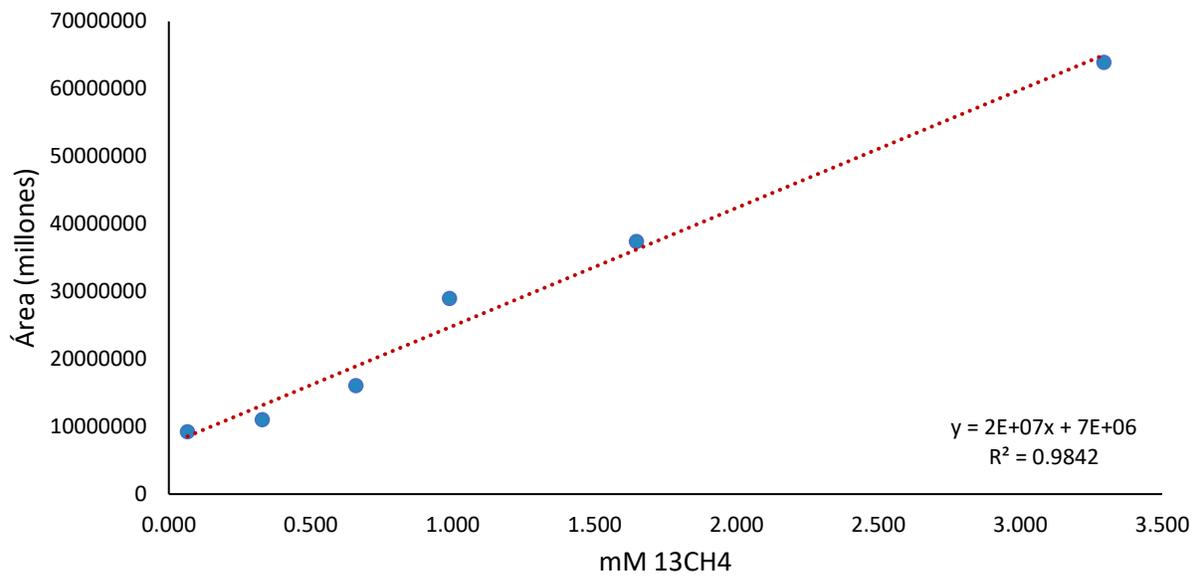


Figura 38 Curva de calibración para el $^{13}\text{CH}_4$

En la Figura 37Figura 36 , se puede observar la curva obtenida para este estudio de hierro (II). Mientras que en la Tabla 28, se observan las lecturas de las soluciones para la construcción de la curva de calibración de las muestras en la determinación del CH_4 .

A 2.6 Modelos de sorción

En las Figura 39 Figura 40, se muestran los modelos de sorción para le ribavirin y tenofovir.

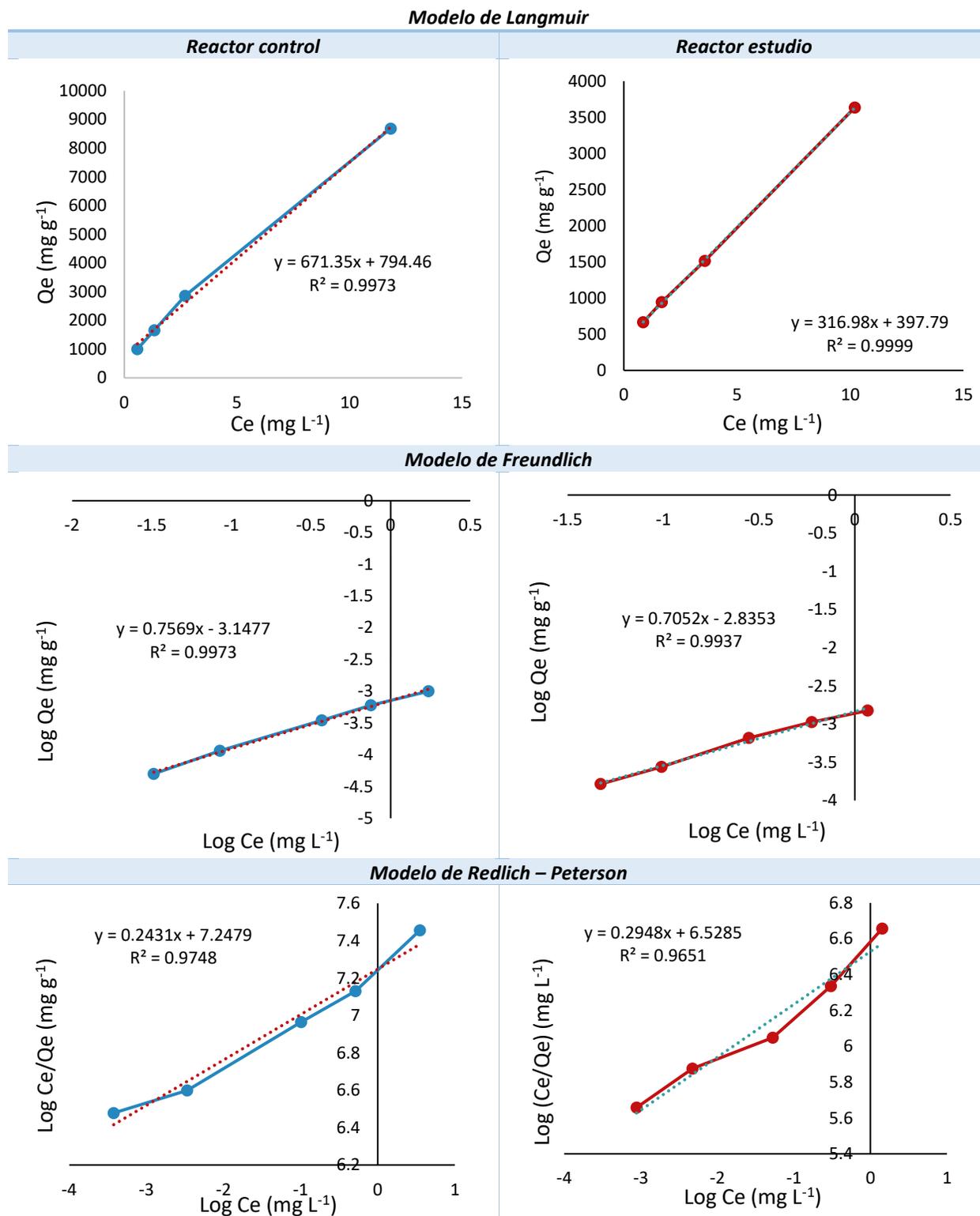
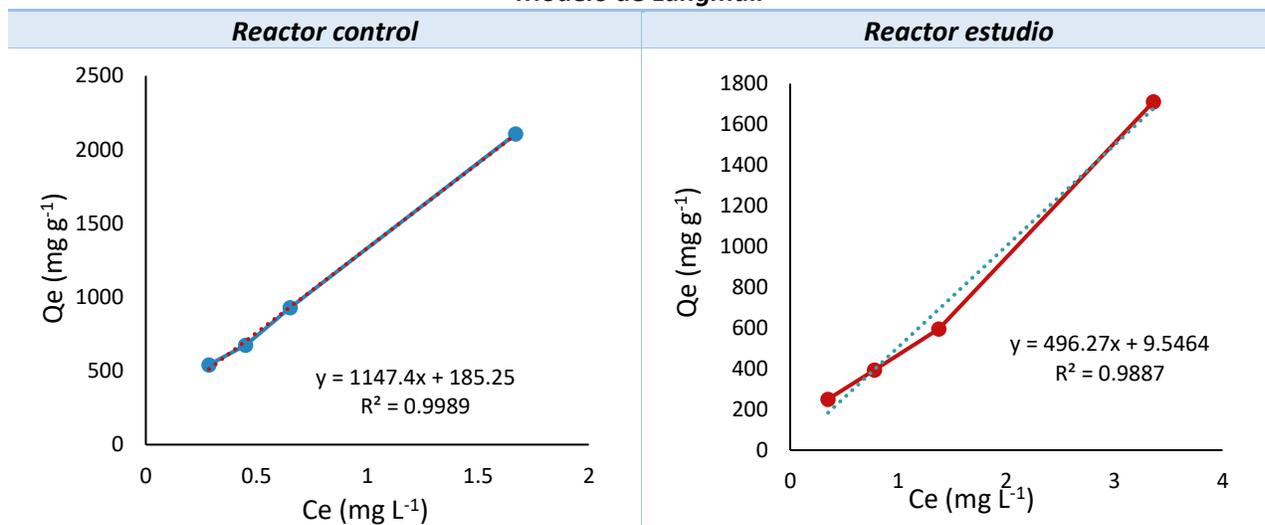
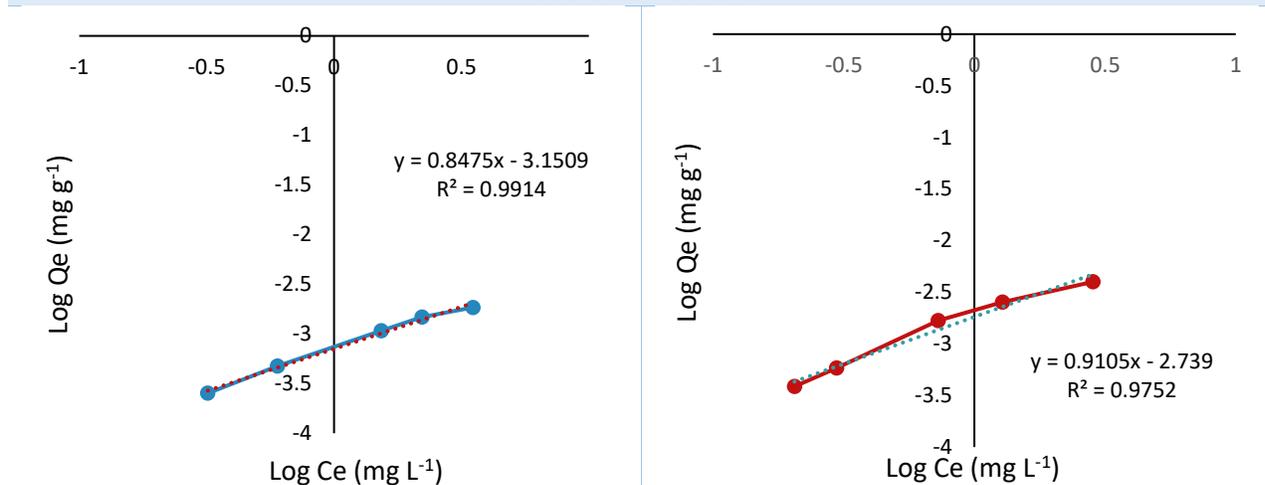


Figura 39 Modelos de isotermas de sorción para el ribavirin

Modelo de Langmuir



Modelo de Freundlich



Modelo Redlich – Peterson

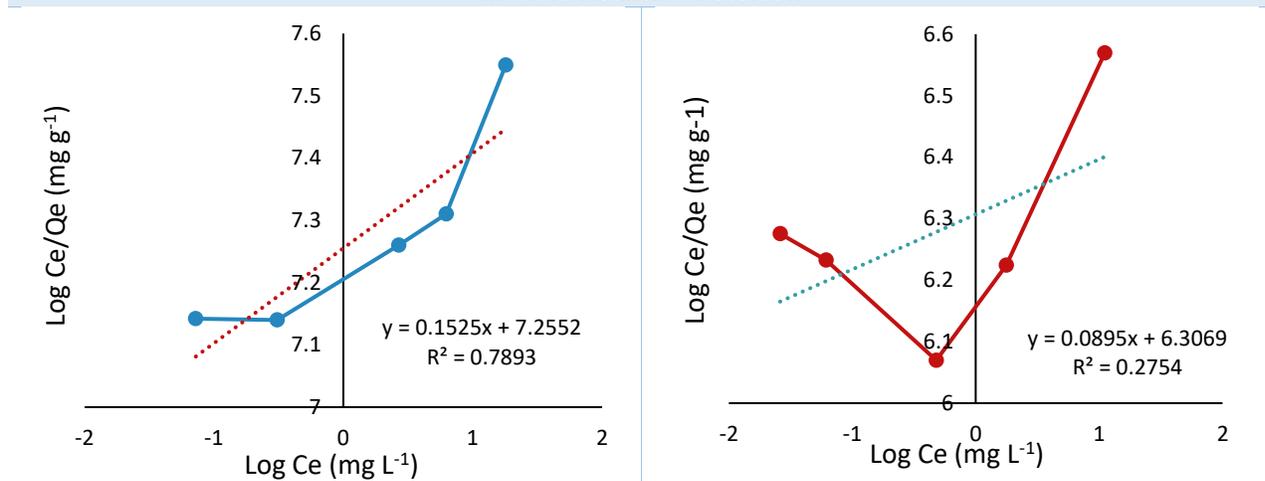


Figura 40 Modelos de isotermas de sorción para el tenofovir

Anexo 3. Análisis estadístico

A3.1 Análisis estadístico para los datos de PBM

En la Figura 41y en la Tabla 29 se muestra el análisis estadístico realizado para los datos experimentales obtenidos de las pruebas de PBM en el equipo AMPTS II. Se puede observar que el estudio realizado con una concentración de metales al 0.5%, es el experimento que presenta mayor diferencia significativa en comparación con los otros experimentos, presentando un nivel de significancia individual del 95.18%.

Tabla 29 Análisis de varianza de los datos de producción bioquímica de metano

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

Factor	N	Mean	Grupo			
Glucose control	3	1.4352	A	B		
Metal 0.1%	3	1.3656		B		
Metal 0.5%	3	1.3530	A			
Metal 1%	3	1.2831	A			
Metal 5%	3	1.3531	A	B		

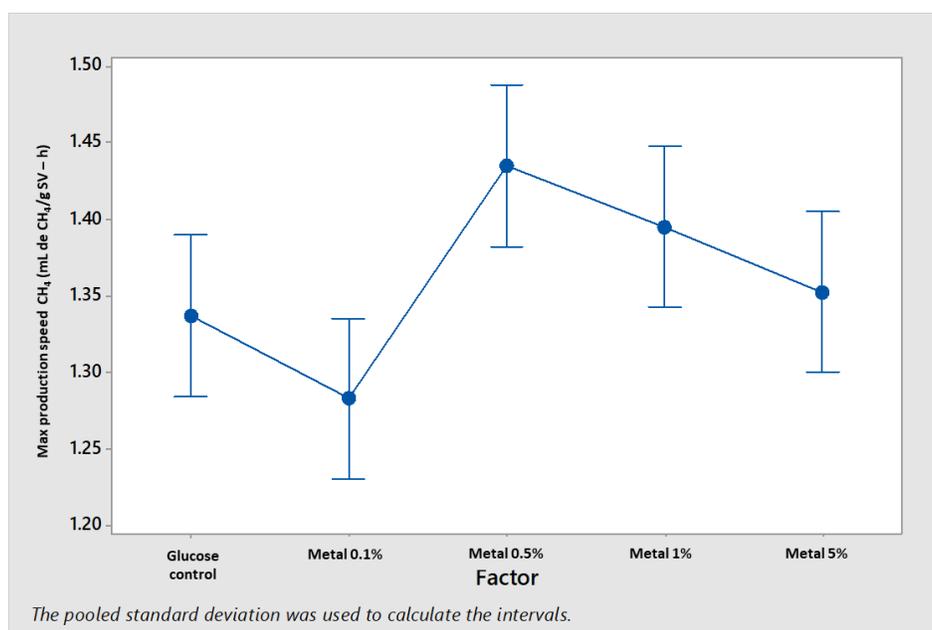


Figura 41 Análisis de varianza para los datos de producción bioquímica de metano

A3.2 Análisis estadístico para los datos de pH

En este apartado se muestran los análisis de varianza respecto al pH para ambos reactores en cada uno de los estudios de degradación. En la Figura 42 y en la Tabla 30 se muestra el análisis estadístico realizado para los datos experimentales obtenidos de las determinaciones de pH a los reactores UASB. Se puede observar que los datos obtenidos en el estudio de la

degradación del ribavirin y del tenofovir para el pH, no hay variaciones significativas, presentando un nivel de significancia individual del 95 %.

Tabla 30 Análisis de varianza de los datos obtenido del valor de pH en la operación de los reactores

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence						
Antiviral	Factor (pH)	N	Mean	Grupo		
Ribavirin	Control reactor	5	7.35	A		
	Study reactor	5	7.43	A		
Tenofovir	Control reactor	5	7.33	A		
	Study reactor	5	7.31	A		

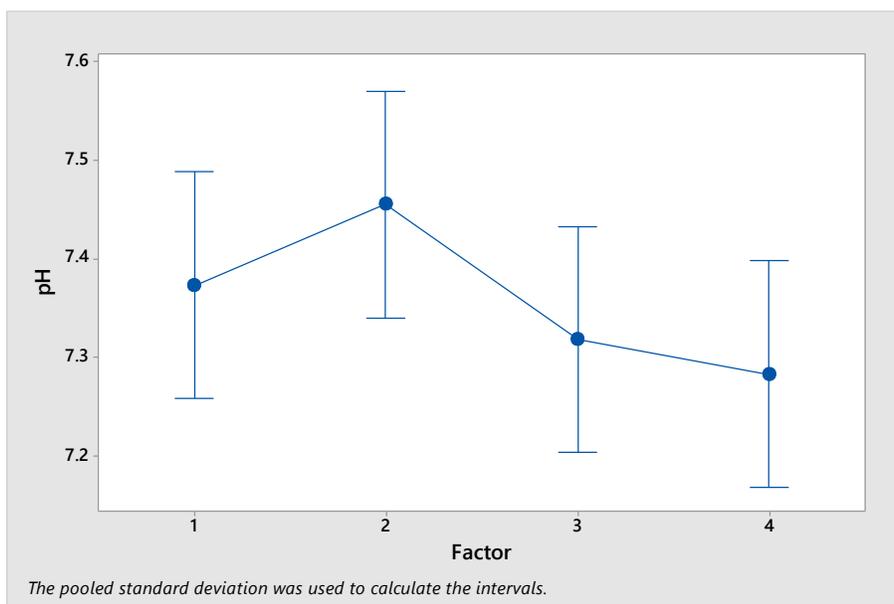


Figura 42 Análisis de varianza para los datos obtenido del valor de pH en la operación de los reactores

A3.3 Análisis estadístico para los datos de DQO

En la Figura 43 y en la Tabla 31, Tabla 29 se muestra el análisis estadístico realizado para los datos experimentales obtenidos del consumo de sustrato en la degradación de los antivirales. Se puede observar que los valores obtenidos para el consumo de sustrato presentan variaciones significativas respecto al reactor de estudio durante la degradación del tenofovir, los datos presentan un nivel de significancia individual del 95%.

Tabla 31 Análisis de varianza de los datos obtenidos del consumo de sustrato en la operación de los reactores

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence						
Antiviral	Factor (COD)	N	Mean	Grupo		
Ribavirin	Control reactor	6	96.77	A		
	Study reactor	6	95.56	A		
Tenofovir	Control reactor	6	95.63	A		
	Study reactor	6	87.71		B	

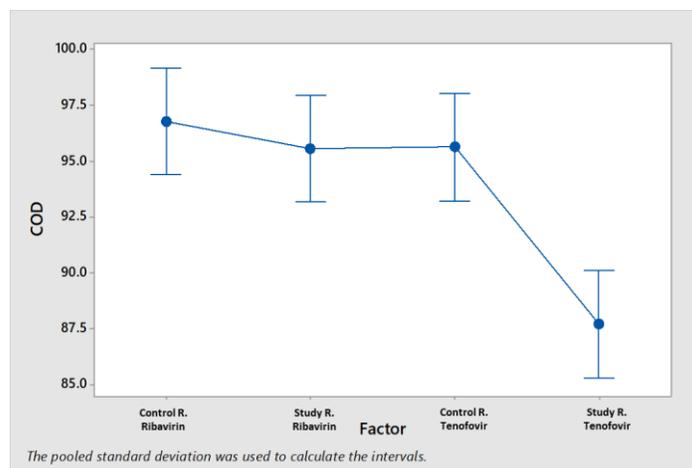


Figura 43 Análisis de varianza para los datos del consumo de sustrato en la degradación de los antivirales

A3.4 Análisis estadístico para los datos de degradación

En la Figura 44 y en la Tabla 32, Tabla 29 se muestra el análisis estadístico realizado para los datos experimentales obtenidos durante la degradación de los antivirales, para el caso de los reactores de estudio no se observa una variación significativa, sin embargo, en los datos obtenidos de los reactores de control se observa una diferencia significativa entre ellos. Los datos presentan un nivel de significancia individual del 89%.

Tabla 32 Análisis de varianza de los datos obtenidos durante el proceso de degradación de los antivirales

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

Antiviral	Factor (% degradation)	N	Mean	Grupo		
Ribavirin	Control reactor	5	58.47		B	
	Study reactor	5	97.42	A		
Tenofovir	Control reactor	5	34.29			C
	Study reactor	5	94.72	A		

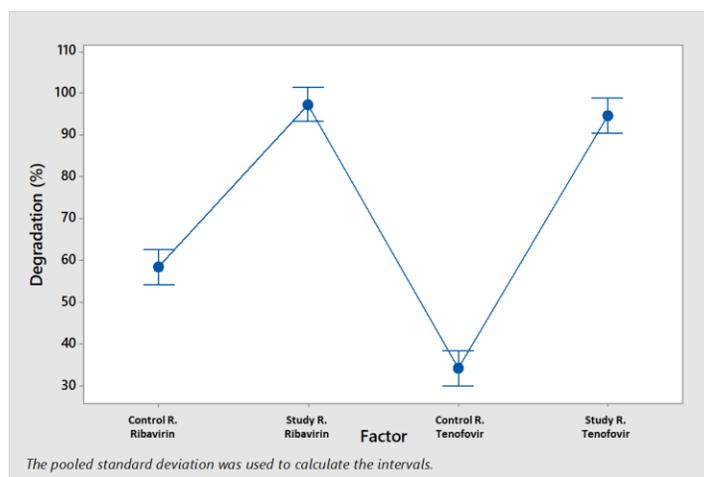


Figura 44 Análisis de varianza de los datos obtenido de la degradación de los antivirales

A3.5 Análisis estadístico para los datos de producción de metano

En la Figura 45 y en la Tabla 33, Tabla 29 se muestra el análisis estadístico realizado para los datos experimentales obtenidos de la producción de metano en los estudios de degradación, se puede observar que el reactor de estudio en la degradación de ambos antivirales no presentan una variación significativa, sin embargo al comparar el reactor de control se observa una diferencia significativa con respecto al reactor de estudio y con respecto al reactor control en la degradación del tenofovir. Los datos presentan un nivel de significancia individual del 70%.

Tabla 33 Análisis de varianza de los datos obtenidos de la producción de metano

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

Antiviral	Factor (% CH ₄ in biogas)	N	Mean	Grupo		
Ribavirin	Control reactor	8	68.36	A		
	Study reactor	8	34.91		C	
Tenofovir	Control reactor	8	52.88		B	
	Study reactor	8	41.57		B	C

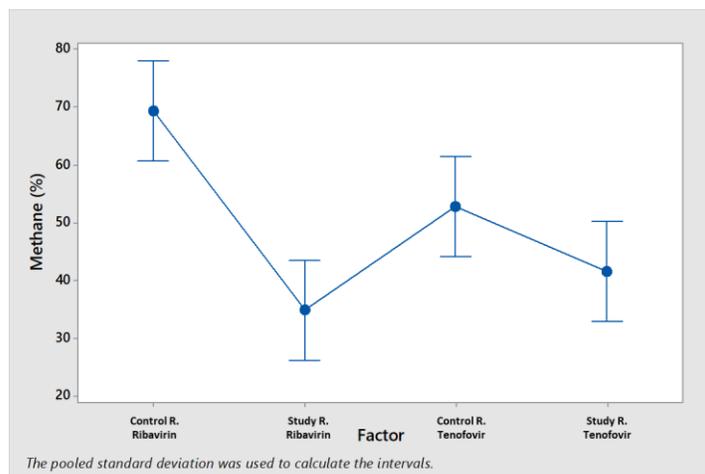


Figura 45 Análisis de varianza de los datos obtenidos de la producción de metano

A3.6 Análisis estadístico para los datos de determinación de hierro férrico

En la Figura 46, y en la Tabla 34, Tabla 29 se muestra el análisis estadístico realizado para los datos experimentales obtenidos de la reducción de hierro férrico a hierro ferroso, se puede observar que el reactor de estudio en la degradación de ambos antivirales presenta una variación significativa entre estos estudios. Los datos presentan un nivel de significancia individual del 70%.

Tabla 34 Análisis de varianza de los datos obtenidos de la reducción de hierro ferroso

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

Antiviral	Factor (Reduction Fe ³⁺)	N	Mean	Grupo		
Ribavirin	Control reactor	17	68.36			C
	Study reactor	17	34.91	A		
Tenofovir	Control reactor	27	52.88			C
	Study reactor	27	41.57		B	

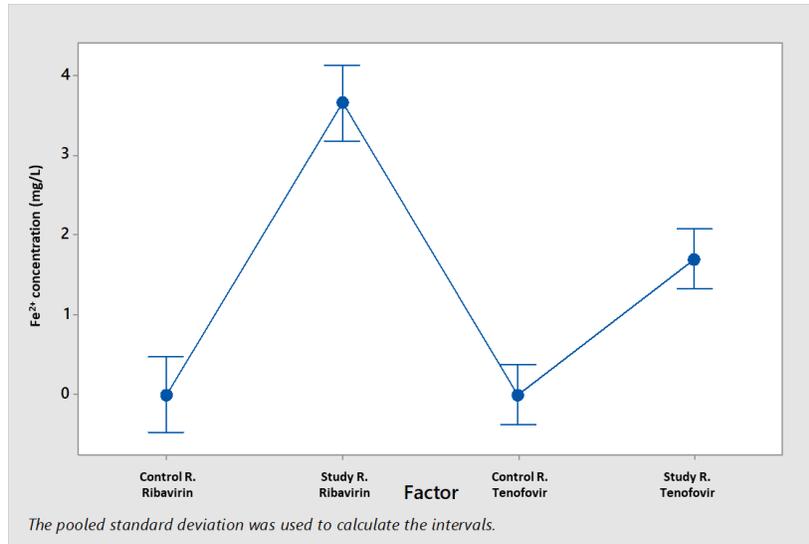


Figura 46 Análisis de varianza de los datos obtenidos de la reducción de hierro ferroso

Anexo 4. Acervo fotográfico y experimental

En las Figura 47 y Figura 48, se muestran los difractogramas para el ribavirin y tenofovir obtenidos en HPLC.

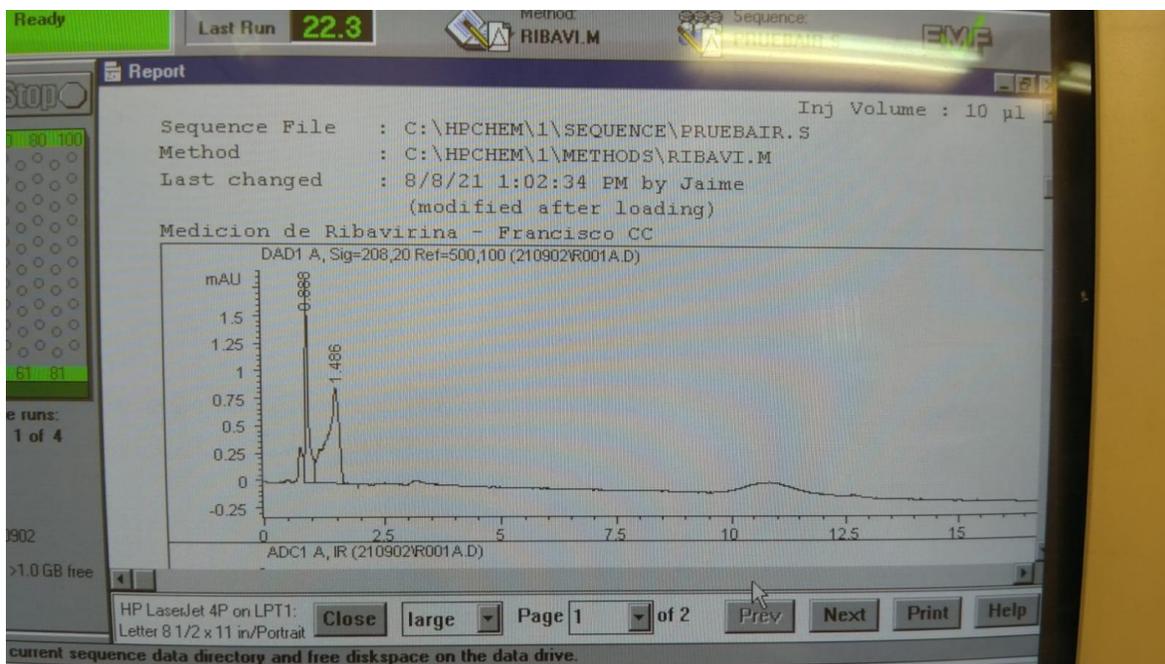


Figura 47 Difractograma obtenido en HPLC del ribavirin a una concentración de 1 (mg L⁻¹)

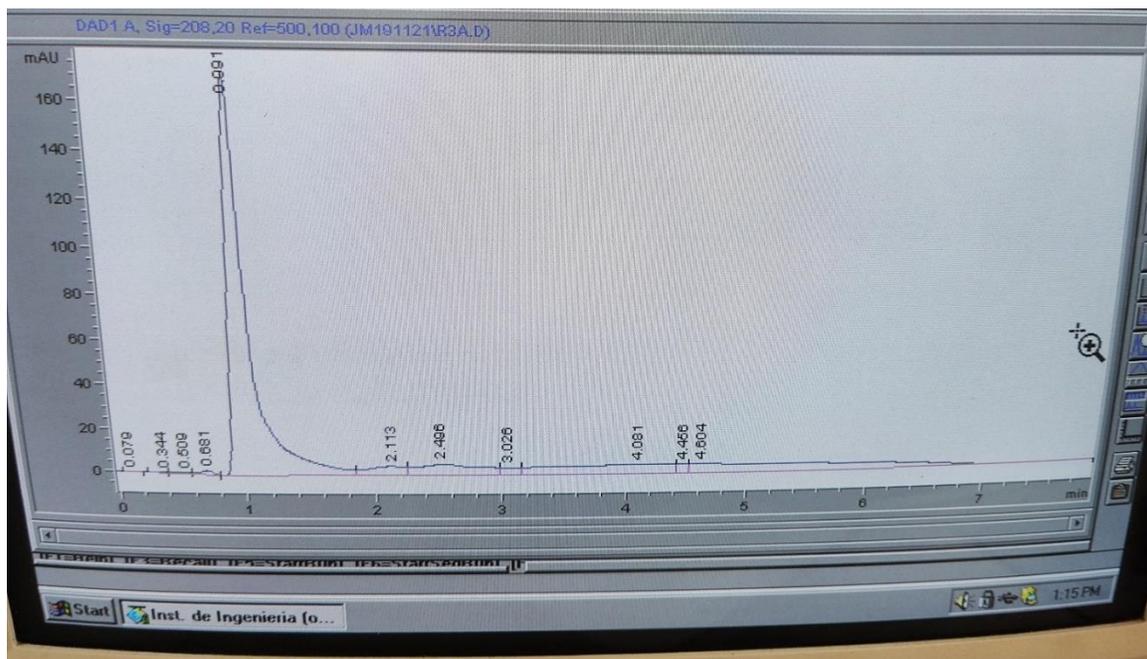


Figura 48 Difractograma obtenido en HPLC del tenofovir en una concentración de 20 (mg L⁻¹)

En las Figura 49Figura 50, se muestran los espectrogramas obtenidos del HPLC-MS para los antivirales en el a) medio mineral, b) reactor control y c) reactor estudio.

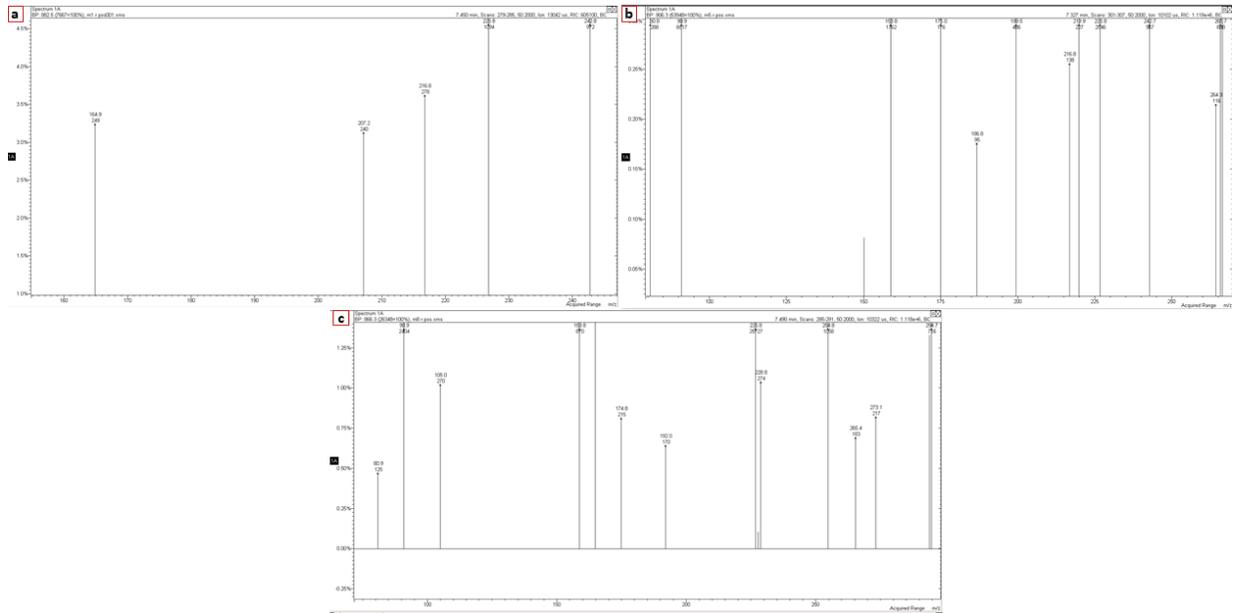


Figura 49 Espectros de masas obtenidos mediante HPLC-MS para el Ribavirin de a) medio mineral, b) reactor control y c) reactor estudio.

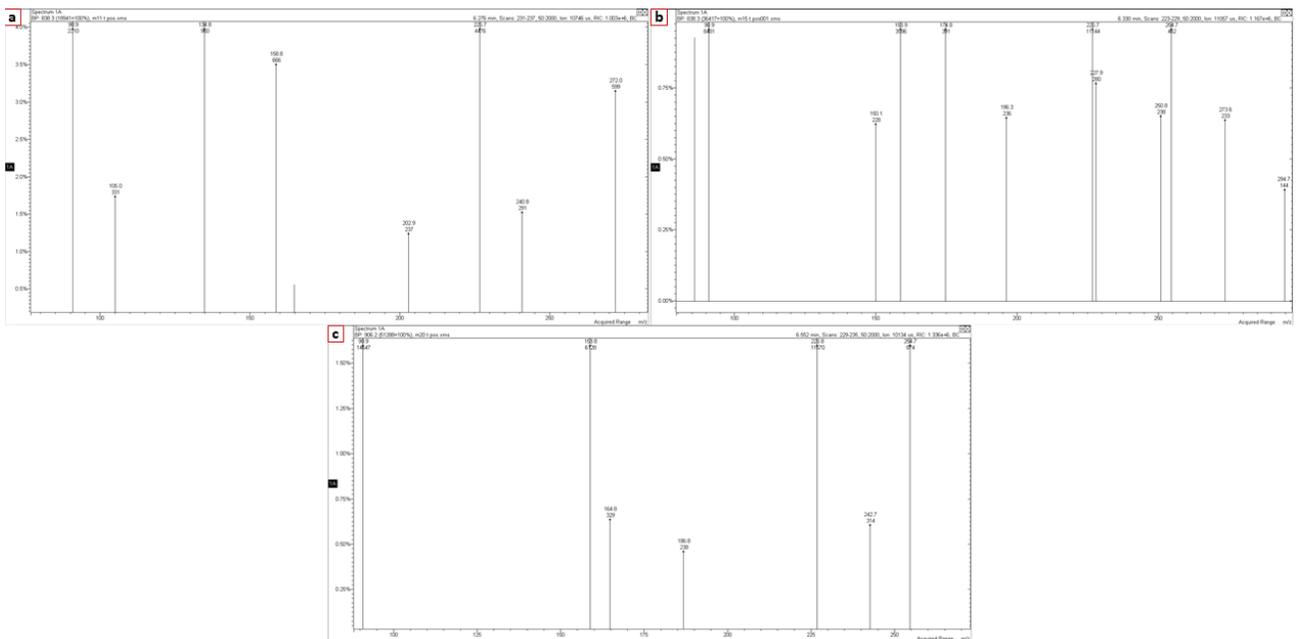


Figura 50 Espectros de masas obtenidos mediante HPLC-MS para el tenofovir de a) medio mineral, b) reactor control y c) reactor estudio.

Bibliografía

A.B. Dichiara, S.J. Weinstein, R.E. Rogers, On the choice of batch or fixed bed adsorption processes for wastewater treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 8579–8586, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02350>

Abdel-Fatah, M. A. (2018). Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article. *Ain Shams Engineering Journal*, 9(4), 3077–3092. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.001>

Abraham Covarrubias, S., & Peña Cabriaes, J. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(esp01), 7–21. <https://doi.org/10.20937/rica.2017.33.esp01.01>

Agrawal, A., & Tratnyek, P. G. (1995). Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, 30(1), 153–160. <https://doi.org/10.1021/es950211h>

Agrahari, V., Putty, S., Mathes, C., Murowchick, J. B., & Youan, B. B. C. (2014). Evaluation of degradation kinetics and physicochemical stability of tenofovir. *Drug Testing and Analysis*, 7(3), 207–213. <https://doi.org/10.1002/dta.1656>

Ajebli, S., Kaichouh, G., Khachani, M., Babas, H., el Karbane, M., Warad, I., Safi, Z., Berisha, A., Mehmeti, V., Guenbour, A., Bellaouchou, A., & Zarrouk, A. (2022). The adsorption of Tenofovir in aqueous solution on activated carbon produced from maize cobs: Insights from experimental, molecular dynamics simulation, and DFT calculations. *Chemical Physics Letters*, 801, 139676. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139676>

AL-Housni, M., Hussein, A. H., Yeboah, D., al Khaddar, R., Abdulhadi, B., Shubbar, A. A., & Hashim, K. S. (2020). Electrochemical removal of nitrate from wastewater. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 888(1), 012037. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/888/1/012037>

Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. R., & Alkasrawi, M. (2015). Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal*, 260, 749–756. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.035>

Altun, T., & Pehlivan, E. (2012). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. *Food Chemistry*, 132(2), 693–700. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.099>

Anastopoulos, I., & Kyzas, G. Z. (2015). Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. *Journal of Molecular Liquids*, 209, 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.023>

Apostol, L. C., Pereira, L., Pereira, R., Gavrilescu, M., & Alves, M. M. (2012). Biological decolorization of xanthene dyes by anaerobic granular biomass. *Biodegradation*, 23(5), 725–737. <https://doi.org/10.1007/s10532-012-9548-7>

Aromokeye, D. A., Kulkarni, A. C., Elvert, M., Wegener, G., Henkel, S., Coffinet, S., Eickhorst, T., Oni, O. E., Richter-Heitmann, T., Schnakenberg, A., Taubner, H., Wunder, L., Yin, X., Zhu, Q., Hinrichs, K. U., Kasten, S., & Friedrich, M. W. (2020). Rates and Microbial Players of Iron-Driven Anaerobic Oxidation of Methane in Methanic Marine Sediments. *Frontiers in Microbiology*, 10. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.03041>

Asif, M. B., Nguyen, L. N., Hai, F. I., Price, W. E., & Nghiem, L. D. (2017). Integration of an enzymatic bioreactor with membrane distillation for enhanced biodegradation of trace organic contaminants. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 124, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.06.012>

Azam, H. M., & Finneran, K. T. (2014). Fe(III) reduction-mediated phosphate removal as vivianite (Fe₃(PO₄)₂·8H₂O) in septic system wastewater. *Chemosphere*, 97, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.032>

Azanza, J. R., Quetglas, E. G., Sádaba, B., & Gómez-Giu, A. (2008). Tenofovir: farmacología e interacciones. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*, 26, 2–6. <https://doi.org/10.1157/13126265>

Bakoyannakis, D., Deliyanni, E., Zouboulis, A., Matis, K., Nalbandian, L., & Kehagias, T. (2003). Akaganeite and goethite-type nanocrystals: synthesis and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 59(1), 35–42. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(03\)00274-9](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(03)00274-9)

Balducci, C., Perilli, M., Romagnoli, P., & Cecinato, A. (2012). New developments on emerging organic pollutants in the atmosphere. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(6), 1875–1884. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0815-2>

Barakat, M. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>

Barakat, M., & Schmidt, E. (2010). Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater. *Desalination*, 256(1–3), 90–93. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.008>

Barnard, D. L., & Kumaki, Y. (2011). Recent developments in anti-severe acute respiratory syndrome coronavirus chemotherapy. *Future Virology*, 6(5), 615–631. <https://doi.org/10.2217/fvl.11.33>

Bautista Hernández, D. A. (2008). Bioadsorción de metales pesados mediante el uso de biomasa bacteriana aislada de jales mineros. Tesis de Maestría en Ciencias en Desarrollo Sostenible.

Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey. Atizapán de Zaragoza, Edo. México. <http://hdl.handle.net/11285/569087>

Berger, E., Haase, P., Kuemmerlen, M., Leps, M., Schäfer, R. B., & Sundermann, A. (2017). Water quality variables and pollution sources shaping stream macroinvertebrate communities. *Science of The Total Environment*, 587-588, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.031>

Bilal, M., Adeel, M., Rasheed, T., Zhao, Y., & Iqbal, H. M. (2019). Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation – A review. *Environment International*, 124, 336–353. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.011>

Bilal, M., Iqbal, H. M., & Barceló, D. (2019). Persistence of pesticides-based contaminants in the environment and their effective degradation using laccase-assisted biocatalytic systems. *Science of The Total Environment*, 695, 133896. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133896>

Boczkaj, G., & Fernandes, A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608–633. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>

Bolong, N., Ismail, A., Salim, M., & Matsuura, T. (2009a). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1–3), 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>

Boruah, B. S., & Biswas, R. (2018). An optical fiber based surface plasmon resonance technique for sensing of lead ions: A toxic water pollutant. *Optical Fiber Technology*, 46, 152–156. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2018.10.007>

Bulut, Y., & Baysal, Z. (2006). Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran. *Journal of Environmental Management*, 78(2), 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.03.010>

Camargo, J. A., & Alonso, L. (2006). Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. *Environment International*, 32(6), 831–849. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.05.002>

Candeias, C., Ávila, P. F., Ferreira Da Silva, E., Ferreira, A., Salgueiro, A. R., & Teixeira, J. P. (2014). Acid mine drainage from the Panasqueira mine and its influence on Zêzere river (Central Portugal). *Journal of African Earth Sciences*, 99, 705–712. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2013.10.006>

Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., & Sandoval Rojas, I. J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*, 13(1), 73. <https://doi.org/10.25054/22161325.710>

Cavinato, C. 2011. Anaerobic digestion fundamentals. I. Summer school on biogas technology for sustainable second-generation biofuel production. Obtenido de: https://www.valorgas.soton.ac.uk/Pub_docs/JyU%20SS%202011/CC%201.pdf

Chang, I., Prasadhi, A. K., Im, J., Shin, H. D., & Cho, G. C. (2015). Soil treatment using microbial biopolymers for anti-desertification purposes. *Geoderma*, 253-254, 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.04.006>

Chaplin, B. P., Reinhard, M., Schneider, W. F., Schüth, C., Shapley, J. R., Strathmann, T. J., & Werth, C. J. (2012). Critical Review of Pd-Based Catalytic Treatment of Priority Contaminants in Water. *Environmental Science & Technology*, 46(7), 3655–3670. <https://doi.org/10.1021/es204087q>

Chen, J. L., Steele, T. W., & Stuckey, D. C. (2018). The effect of Fe₂NiO₄ and Fe₄NiO₄Zn magnetic nanoparticles on anaerobic digestion activity. *Science of The Total Environment*, 642, 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.373>

Chen, J., Yun, S., Shi, J., Wang, Z., Abbas, Y., Wang, K., Han, F., Jia, B., Xu, H., Xing, T., & Li, B. (2020). Role of biomass-derived carbon-based composite accelerants in enhanced anaerobic digestion: Focusing on biogas yield, fertilizer utilization, and density functional theory calculations. *Bioresource Technology*, 307, 123204. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123204>

Clososki, G., Soldi, R., da Silva, R., Guaratini, T., Lopes, J., Pereira, P., Lopes, J., dos Santos, T., Martins, R., Costa, C., de Carvalho, A., daSilva, L., Arruda, E., & Lopes, N. (2020). Tenofovir Disoproxil Fumarate: New Chemical Developments and Encouraging in vitro Biological Results for SARS-CoV-2. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200106>

Contreras-Contreras, J. A., Bernal-González, M., Solís-Fuentes, J. A., & del Carmen Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. (2020). Polyphenols from Sugarcane Vinasses, Quantification, and Removal Using Activated Carbon After Biochemical Treatment in Laboratory-Scale Thermophilic Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(8). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04733-5>

Coronavirus – gob.mx. (2020, 19 mayo). Coronavirus, Gobierno de México. Recuperado 3 de mayo de 2022, de <https://coronavirus.gob.mx/>

Coronavirus. (2020, 10 enero). Organización Mundial de la Salud. Recuperado 13 de mayo de 2022, de https://www.who.int/es/health-topics/coronavirus#tab=tab_1

Cosenza, A., Maida, C. M., Piscionieri, D., Fanara, S., di Gaudio, F., & Viviani, G. (2018). Occurrence of illicit drugs in two wastewater treatment plants in the South of Italy. *Chemosphere*, 198, 377–385. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.158>

Daosud, W., Thitiyasook, P., Arpornwichanop, A., Kittisupakorn, P., & Hussain, M. A. (2005). Neural network inverse model-based controller for the control of a steel pickling process. *Computers & Chemical Engineering*, 29(10), 2110–2119. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2005.06.007>

Deplanche, K., Caldelari, I., Mikheenko, I. P., Sargent, F., & Macaskie, L. E. (2010). Involvement of hydrogenases in the formation of highly catalytic Pd(0) nanoparticles by bioreduction of Pd(II) using *Escherichia coli* mutant strains. *Microbiology*, 156(9), 2630–2640. <https://doi.org/10.1099/mic.0.036681-0>

di Capua, F., Pirozzi, F., Lens, P. N., & Esposito, G. (2019). Electron donors for autotrophic denitrification. *Chemical Engineering Journal*, 362, 922–937. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.069>

Dichiara, A. B., Weinstein, S. J., & Rogers, R. E. (2015). On the Choice of Batch or Fixed Bed Adsorption Processes for Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(34), 8579–8586. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02350>

Disegi, J., & Eschbach, L. (2000). Stainless steel in bone surgery. *Injury*, 31, D2-D6. [https://doi.org/10.1016/s0020-1383\(00\)80015-7](https://doi.org/10.1016/s0020-1383(00)80015-7)

DOF. 1980. PROY-NMX-AA-003-SCFI-2019. Análisis de muestreo de aguas residuales y residuales tratadas. Norma de análisis de agua, pp. 1-8. Dirección General de Normas, Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

DOF. 1993. NOM-CCA-031-ECOL/1993. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano y municipal. Dirección General de Normas, Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

DOF. 1994. NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano – Límites permisibles de calidad y tratamientos a los que deben someterse el agua para su potabilización. Dirección General de Normas, Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

DOF. 1997. NOM-002-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Dirección General de Normas, Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

DOF. 2022. NOM-001-SEMARNAT-2021. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Dirección General de Normas, Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.

Du, Z., Li, K., Zhou, S., Liu, X., Yu, Y., Zhang, Y., He, Y., & Zhang, Y. (2020). Degradation of ofloxacin with heterogeneous photo-Fenton catalyzed by biogenic Fe-Mn oxides. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122427>

Du, Z., Zhang, Y., Xu, A., Pan, S., & Zhang, Y. (2021). Biogenic metal nanoparticles with microbes and their applications in water treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(3), 3213–3229. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17042-z>

Dulio, V., van Bavel, B., Brorström-Lundén, E., Harmsen, J., Hollender, J., Schlabach, M., Slobodnik, J., Thomas, K., & Koschorreck, J. (2018). Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. *Environmental Sciences Europe*, 30(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0135-3>

Durre, P., Andersch, W., & Andreesen, J. R. (1981). Isolation and Characterization of an Adenine-Utilizing, Anaerobic Sporeformer, *Clostridium purinolyticum* sp. nov. *International Journal of Systematic Bacteriology*, 31(2), 184–194. <https://doi.org/10.1099/00207713-31-2-184>

Elfiky, A. A. (2020). Ribavirin, Remdesivir, Sofosbuvir, Galidesivir, and Tenofovir against SARS-CoV-2 RNA dependent RNA polymerase (RdRp): A molecular docking study. *Life Sciences*, 253, 117592. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2020.117592>

Esquivel-González, S. (2018). Desarrollo de un biorreactor de membrana para el tratamiento de aguas residuales del sector metalúrgico. Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C. San Luis Potosí, México. <http://hdl.handle.net/11627/4787>

Europea, U. (2000). Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. DO L, 327(22), 1-72.

Fernández-Nava, Y., Marañón, E., Soons, J., & Castrillón, L. (2008). Denitrification of wastewater containing high nitrate and calcium concentrations. *Bioresource Technology*, 99(17), 7976–7981. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.048>

Feuillet, V., Canard, B., & Trautmann, A. (2021). Combining Antivirals and Immunomodulators to Fight COVID-19. *Trends in Immunology*, 42(1), 31–44. <https://doi.org/10.1016/j.it.2020.11.003>

Fewtrell, L. (2004). Drinking-Water Nitrate, Methemoglobinemia, and Global Burden of Disease: A Discussion. *Environmental Health Perspectives*, 112(14), 1371–1374. <https://doi.org/10.1289/ehp.7216>

FitzGerald, J. A., Wall, D. M., Jackson, S. A., Murphy, J. D., & Dobson, A. D. (2019). Trace element supplementation is associated with increases in fermenting bacteria in biogas mono-digestion of grass silage. *Renewable Energy*, *138*, 980–986. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.051>

Frías, C., & Pérez, O. (1998). Recuperación de ácidos y metales en baños agotados del decapado de aceros inoxidables. *Revista de Metalurgia*, *34*(Extra), 427–431. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1998.v34.iextra.786>

Gaffney, V. D. J., Cardoso, V. V., Rodrigues, A., Ferreira, E., Benoliel, M. J., & Almeida, C. M. M. (2014). Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. *Química Nova*, *37*(1), 138–149. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422014000100023>

García-Martínez, Y., Chirinos, J., Bengoa, C., Stüber, F., Font, J., Fortuny, A., & Fabregat, A. (2017). Nitrate removal in an innovative up-flow stirred packed-bed bioreactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *121*, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.08.001>

Gardner, L. (2019). Stability and design of stainless steel structures – Review and outlook. *Thin-Walled Structures*, *141*, 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2019.04.019>

Gayet, C., FLACSO (Organization). Sede Académica de México, & Centro Nacional para la Prevención y el Control del VIH/SIDA (Mexico). (2007). *Prácticas sexuales de las poblaciones vulnerables a la epidemia de VIH/SIDA en México*. Secretaría de Salud.

Gilbert, B. E., Wilson, S. Z., Knight, V., Couch, R. B., Quarles, J. M., Dure, L., Hayes, N., & Willis, G. (1985). Ribavirin small-particle aerosol treatment of infections caused by influenza virus strains A/Victoria/7/83 (H1N1) and B/Texas/1/84. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, *27*(3), 309–313. <https://doi.org/10.1128/aac.27.3.309>

Glodowska, M., Schneider, M., Eiche, E., Kontny, A., Neumann, T., Straub, D., Berg, M., Prommer, H., Bostick, B. C., Nghiem, A. A., Kleindienst, S., & Kappler, A. (2021). Fermentation, methanotrophy and methanogenesis influence sedimentary Fe and As dynamics in As-affected aquifers in Vietnam. *Science of The Total Environment*, *779*, 146501. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146501>

Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V. K., Tushara Chaminda, G., An, A. K., & Kumar, M. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development*, *6*, 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>

Gomes, M. E. P., & Favas, P. J. (2006). Mineralogical controls on mine drainage of the abandoned Ervedosa tin mine in north-eastern Portugal. *Applied Geochemistry*, *21*(8), 1322–1334. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.06.007>

González-Flores, D., Sánchez, I., Zaharieva, I., Klingan, K., Heidkamp, J., Chernev, P., Menezes, P. W., Driess, M., Dau, H., & Montero, M. L. (2015). Heterogeneous Water Oxidation: Surface

Activity versus Amorphization Activation in Cobalt Phosphate Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(8), 2472–2476. <https://doi.org/10.1002/anie.201409333>

Guerrero-Cruz, S., Vaksmaa, A., Horn, M. A., Niemann, H., Pijuan, M., & Ho, A. (2021). Methanotrophs: Discoveries, Environmental Relevance, and a Perspective on Current and Future Applications. *Frontiers in Microbiology*, 12. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.678057>

Hennebel, T., de Gussemé, B., Boon, N., & Verstraete, W. (2009). Biogenic metals in advanced water treatment. *Trends in Biotechnology*, 27(2), 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2008.11.002>

Hepatitis C: problema de salud pública y enfermedad generadora de gastos catastróficos. (2020, 25 agosto). Instituto Nacional de Salud Pública. Recuperado 13 de mayo de 2022, de <https://www.insp.mx/avisos/4503-dia-mundial-hepatitis-2017.html#:~:text=M%C3%A9xico%20ocupa%20el%20segundo%20lugar,solo%20el%200.6%25%20recibe%20tratamiento>.

Houtman, C. J. (2010). Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 7(4), 271–295. <https://doi.org/10.1080/1943815x.2010.511648>

Ibrahim, I. M., Abdelmalek, D. H., Elshahat, M. E., & Elfiky, A. A. (2020). COVID-19 spike-host cell receptor GRP78 binding site prediction. *Journal of Infection*, 80(5), 554–562. <https://doi.org/10.1016/j.jinf.2020.02.026>

Islam, A., Ahmed, T., Awual, M. R., Rahman, A., Sultana, M., Aziz, A. A., Monir, M. U., Teo, S. H., & Hasan, M. (2020). Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste-A review. *Journal of Cleaner Production*, 244, 118815. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118815>

Islam, F. S., Boothman, C., Gault, A. G., Polya, D. A., & Lloyd, J. R. (2005). Potential role of the Fe(III)-reducing bacteria *Geobacter* and *Geothrix* in controlling arsenic solubility in Bengal delta sediments. *Mineralogical Magazine*, 69(5), 865–875. <https://doi.org/10.1180/0026461056950294>

Islam, F. S., Pederick, R. L., Gault, A. G., Adams, L. K., Polya, D. A., Charnock, J. M., & Lloyd, J. R. (2005). Interactions between the Fe(III)-Reducing Bacterium *Geobacter sulfurreducens* and Arsenate, and Capture of the Metalloid by Biogenic Fe(II). *Applied and Environmental Microbiology*, 71(12), 8642–8648. <https://doi.org/10.1128/aem.71.12.8642-8648.2005>

Jiménez Leiva, Andrea. Caracterización molecular de las proteínas FixK2 y NnrR que controlan la desnitrificación en *Bradyrhizobium diazoefficiens*. Granada: Universidad de Granada, 2018. [http://hdl.handle.net/10481/59614]

Jurado, A., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., López De Alda, M., Pujades, E., & Barceló, D. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Science of The Total Environment*, 440, 82–94. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.029>

Kang, J., Chen, C., Sun, W., Tang, H., Yin, Z., Liu, R., Hu, Y., & Nguyen, A. V. (2017). A significant improvement of scheelite recovery using recycled flotation wastewater treated by hydrometallurgical waste acid. *Journal of Cleaner Production*, 151, 419–426. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.073>

Kanmani, P., Aravind, J., Kamaraj, M., Sureshbabu, P., & Karthikeyan, S. (2017). Environmental applications of chitosan and cellulosic biopolymers: A comprehensive outlook. *Bioresource Technology*, 242, 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.119>

Kassab, G., Halalsheh, M., Klapwijk, A., Fayyad, M., & van Lier, J. (2010). Sequential anaerobic–aerobic treatment for domestic wastewater – A review. *Bioresource Technology*, 101(10), 3299–3310. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.039>

Kavitha, S., Schikaran, M., Yukesh Kannah, R., Gunasekaran, M., Kumar, G., & Rajesh Banu, J. (2019). Nanoparticle induced biological disintegration: A new phase separated pretreatment strategy on microalgal biomass for profitable biomethane recovery. *Bioresource Technology*, 289, 121624. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121624>

Keim, W. (1990). Nickel: An Element with Wide Application in Industrial Homogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29(3), 235–244. <https://doi.org/10.1002/anie.199002351>

Khalili, J. S., Zhu, H., Mak, N. S. A., Yan, Y., & Zhu, Y. (2020). Novel coronavirus treatment with ribavirin: Groundwork for an evaluation concerning COVID-19. *Journal of Medical Virology*, 92(7), 740–746. <https://doi.org/10.1002/jmv.25798>

Khan, N. A., Khan, S. U., Ahmed, S., Farooqi, I. H., Yousefi, M., Mohammadi, A. A., & Changani, F. (2020). Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants- A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 122, 115744. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115744>

Kim, E., Jung, C., Han, J., Her, N., Park, C. M., Jang, M., Son, A., & Yoon, Y. (2016). Sorptive removal of selected emerging contaminants using biochar in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.004>

Kim, J. H., Sohn, H. J., Kim, H., Jeong, G., & Choi, W. (2007). Enhanced cycle performance of SiO-C composite anode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 170(2), 456–459. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.081>

- Kirsi, J. J., North, J. A., McKernan, P. A., Murray, B. K., Canonico, P. G., Huggins, J. W., Srivastava, P. C., & Robins, R. K. (1983). Broad-spectrum antiviral activity of 2-beta-D-ribofuranosylselenazole-4-carboxamide, a new antiviral agent. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 24(3), 353–361. <https://doi.org/10.1128/aac.24.3.353>
- Kleber, M., Bourg, I. C., Coward, E. K., Hansel, C. M., Myneni, S. C. B., & Nunan, N. (2021). Dynamic interactions at the mineral–organic matter interface. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2(6), 402–421. <https://doi.org/10.1038/s43017-021-00162-y>
- Kul, M., & Oskay, K. O. (2015). Separation and recovery of valuable metals from real mix electroplating wastewater by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 155, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.021>
- L.A. Ramirez-Montoya, V. Hernandez-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, M.A. Montes- Moran, R. Tovar-Gomez, M.R. Moreno-Virgen, Preparation, characterization and analyses of carbons with natural and induced calcium compounds for the adsorption of fluoride, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 105 (2014) 75–82, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.005>
- Lampron, K. (2001). Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethenes with Elemental Iron: The Role of Microorganisms. *Water Research*, 35(13), 3077–3084. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(01\)00017-3](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(01)00017-3)
- Latif, M. A., Mehta, C. M., & Batstone, D. J. (2017). Influence of low pH on continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Research*, 113, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.002>
- Lee, G., Bigham, J. M., & Faure, G. (2002). Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry*, 17(5), 569–581. [https://doi.org/10.1016/s0883-2927\(01\)00125-1](https://doi.org/10.1016/s0883-2927(01)00125-1)
- Lee, K. E., Morad, N., Teng, T. T., & Poh, B. T. (2012). Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 203, 370–386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109>
- Lee, Y. J., & Lee, D. J. (2019). Impact of adding metal nanoparticles on anaerobic digestion performance – A review. *Bioresource Technology*, 292, 121926. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121926>
- Lei, M., Zhang, L., Lei, J., Zong, L., Li, J., Wu, Z., & Wang, Z. (2015). Overview of Emerging Contaminants and Associated Human Health Effects. *BioMed Research International*, 2015, 1–12. <https://doi.org/10.1155/2015/404796>

LI, L. F., & CELIS, J. P. (2003). Pickling of austenitic stainless steels (a review). *Canadian Metallurgical Quarterly*, 42(3), 365–376. <https://doi.org/10.1179/cmqr.2003.42.3.365>

Lightfoot, H. D., & Mamer, O. A. (2018). Does a math problem in IPCC report climate change 2007: The physical science basis (AR4) compromise the science? *Forestry Research and Engineering: International Journal*, 2(4). <https://doi.org/10.15406/freij.2017.02.00054>

Lin, C. C., Yeh, L. T., Luu, T., Lourenco, D., & Lau, J. Y. N. (2003). Pharmacokinetics and Metabolism of [14 C]Ribavirin in Rats and Cynomolgus Monkeys. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 47(4), 1395–1398. <https://doi.org/10.1128/aac.47.4.1395-1398.2003>

Liu, M., Wei, Y., & Leng, X. (2021). Improving biogas production using additives in anaerobic digestion: A review. *Journal of Cleaner Production*, 297, 126666. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126666>

Liu, Q., Feng, X., Chen, N., Shen, F., Zhang, H., Wang, S., Sheng, Z., & Li, J. (2022). Occurrence and risk assessment of typical PPCPs and biodegradation pathway of ribavirin in wastewater treatment plants. *Environmental Science and Ecotechnology*, 11, 100184. <https://doi.org/10.1016/j.ese.2022.100184>

Liu, Y., Jin, R., Liu, G., Tian, T., & Zhou, J. (2017). Effects of hexavalent chromium on performance, extracellular polymeric substances and microbial community structure of anaerobic activated sludge in a sequencing batch reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(10), 2719-2730. <https://doi.org/10.1002/jctb.5294>

Liu, X., Hong, Y., Ding, S., Jin, W., Dong, S., Xiao, R., & Chu, W. (2021). Transformation of antiviral ribavirin during ozone/PMS intensified disinfection amid COVID-19 pandemic. *Science of The Total Environment*, 790, 148030. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148030>

López García, U. M. (2005). Aplicación de la Electrodialisis a la eliminación de Nitrato en Agua. Tesis de Maestría en Electroquímica. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Querétaro, México. <http://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1021/157>

Lorenzo, M., Campo, J., & Picó, Y. (2018). Analytical challenges to determine emerging persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 103, 137–155. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.04.003>

Lovley, D. R. (1991). Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiological Reviews*, 55(2), 259–287. <https://doi.org/10.1128/mr.55.2.259-287.1991>

Macaskie, L. E. (1991). The Application of Biotechnology to the Treatment of Wastes Produced from the Nuclear Fuel Cycle: Biodegradation and Bioaccumulation as a Means of Treating

Radionuclide-Containing Streams. *Critical Reviews in Biotechnology*, 11(1), 41–112. <https://doi.org/10.3109/07388559109069183>

Mair-Jenkins, J., Saavedra-Campos, M., Baillie, J. K., Cleary, P., Khaw, F. M., Lim, W. S., Makki, S., Rooney, K. D., Nguyen-Van-Tam, J. S., & Beck, C. R. (2014). The Effectiveness of Convalescent Plasma and Hyperimmune Immunoglobulin for the Treatment of Severe Acute Respiratory Infections of Viral Etiology: A Systematic Review and Exploratory Meta-analysis. *Journal of Infectious Diseases*, 211(1), 80–90. <https://doi.org/10.1093/infdis/jiu396>

Mansour, A. M., Hemdan, B. A., Elzawwy, A., Abou Hammad, A. B., & el Nahrawy, A. M. (2022). Ecofriendly synthesis and characterization of Ni²⁺ codoped silica magnesium zirconium copper nanoceramics for wastewater treatment applications. *Scientific Reports*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13785-y>

Martínez-Espinosa, R., Cole, J., Richardson, D., & Watmough, N. (2011). Enzymology and ecology of the nitrogen cycle. *Biochemical Society Transactions*, 39(1), 175–178. <https://doi.org/10.1042/bst0390175>

Matamoros, V., Arias, C. A., Nguyen, L. X., Salvadó, V., & Brix, H. (2012). Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland. *Chemosphere*, 88(9), 1083–1089. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.048>

McCormick, J. B., King, I. J., Webb, P. A., Scribner, C. L., Craven, R. B., Johnson, K. M., Elliott, L. H., & Belmont-Williams, R. (1986). Lassa Fever. *New England Journal of Medicine*, 314(1), 20–26. <https://doi.org/10.1056/nejm198601023140104>

Mercado-Borraro, B. M., González-Chávez, J. L., Ramírez-Zamora, R. M., & Schouwenaars, R. (2018). Valorization of Metallurgical Slag for the Treatment of Water Pollution: An Emerging Technology for Resource Conservation and Re-utilization. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 4(1), 50–67. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0158-4>

Merino, C., Kuzyakov, Y., Godoy, K., Jofré, I., Nájera, F., & Matus, F. (2021). Iron-reducing bacteria decompose lignin by electron transfer from soil organic matter. *Science of The Total Environment*, 761, 143194. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143194>

Messina, E., Danise, A., Ferrari, G., Andolina, A., Chiurlo, M., Razanakolona, M., Barakat, M., Israel, R. J., & Castagna, A. (2021). Ribavirin Aerosol in the Treatment of SARS-CoV-2: A Case Series. *Infectious Diseases and Therapy*, 10(4), 2791–2804. <https://doi.org/10.1007/s40121-021-00493-9>

Mielcarek, A., Rodziewicz, J., Janczukowicz, W., Dabrowska, D., Ciesielski, S., Thornton, A., & Struk-Sokołowska, J. (2017). Citric acid application for denitrification process support in biofilm reactor. *Chemosphere*, 171, 512–519. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.099>

Bibliografía

Moneriz, C., & Castro-Salguedo, C. (2020). Fármacos prometedores y potenciales para el tratamiento de COVID-19. *Revista chilena de infectología*, 37(3), 205–215. <https://doi.org/10.4067/s0716-10182020000300205>

Montes-Grajales, D., Fennix-Agudelo, M., & Miranda-Castro, W. (2017). Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. *Science of The Total Environment*, 595, 601–614. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.286>

Murad, E. (1979). Mössbauer and X-ray data on β -FeOOH (akaganéite). *Clay Minerals*, 14(4), 273–283. <https://doi.org/10.1180/claymin.1979.014.4.04>

Nannou, C., Ofrydopoulou, A., Evgenidou, E., Heath, D., Heath, E., & Lambropoulou, D. (2020). Antiviral drugs in aquatic environment and wastewater treatment plants: A review on occurrence, fate, removal and ecotoxicity. *Science of The Total Environment*, 699, 134322. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134322>

Narváez, L., Miranda, J. M., & Ronquillo, A. (2013). Decapado de un acero inoxidable austenítico mediante mezclas ecológicas basadas en H₂O₂ - H₂SO₄ - iones F⁻. *Revista de Metalurgia*, 49(2), 145–154. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1244>

National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 37542, Ribavirin. Retrieved May 23, 2022 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ribavirin>.

National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 464205, Tenofovir. Retrieved May 23, 2022 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tenofovir>.

Neilands, J. (1995). Siderophores: Structure and Function of Microbial Iron Transport Compounds. *Journal of Biological Chemistry*, 270(45), 26723–26726. <https://doi.org/10.1074/jbc.270.45.26723>

Nitschke, L., Wilk, A., Schüssler, W., Metzner, G., & Lind, G. (1999). Biodegradation in laboratory activated sludge plants and aquatic toxicity of herbicides. *Chemosphere*, 39(13), 2313–2323. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(99\)00140-x](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(99)00140-x)

Noh, J., Laycock, N., Gao, W., & Wells, D. (2000). Effects of nitric acid passivation on the pitting resistance of 316 stainless steel. *Corrosion Science*, 42(12), 2069–2084. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(00\)00052-4](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(00)00052-4)

Nordstrom, D. K., Ball, J. W., Donahoe, R. J., & Whittemore, D. (1989). Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(8), 1727–1740. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90294-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90294-9)

Olías, M., Nieto, J., Sarmiento, A., Cerón, J., & Cánovas, C. (2004). Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain). *Science of The Total Environment*, 333(1–3), 267–281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.05.012>

Owen, W., Stuckey, D., Healy, J., Young, L., & McCarty, P. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research*, 13(6), 485–492. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90043-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90043-5)

Padilla-Gasca, E., Lopez-Lopez, A., & Gallardo-Valdez, J. (2011). Evaluation of Stability Factors in the Anaerobic Treatment of Slaughterhouse Wastewater. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 02(01). <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000114>

Pal, R., Megharaj, M., Kirkbride, K. P., & Naidu, R. (2013). Illicit drugs and the environment — A review. *Science of The Total Environment*, 463-464, 1079–1092. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.086>

Papirio, S., Ylinen, A., Zou, G., Peltola, M., Esposito, G., & Puhakka, J. A. (2013). Fluidized-bed denitrification for mine waters. Part I: low pH and temperature operation. *Biodegradation*, 25(3), 425–435. <https://doi.org/10.1007/s10532-013-9671-0>

Pat-Espadas, A. M., & Cervantes, F. J. (2018). Microbial recovery of metallic nanoparticles from industrial wastes and their environmental applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(11), 3091–3112. <https://doi.org/10.1002/jctb.5681>

Pat-Espadas, A. M., Field, J. A., Otero-Gonzalez, L., Razo-Flores, E., Cervantes, F. J., & Sierra-Alvarez, R. (2016). Recovery of palladium(II) by methanogenic granular sludge. *Chemosphere*, 144, 745–753. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.035>

Pat-Espadas, A. M., Razo-Flores, E., Rangel-Mendez, J. R., & Cervantes, F. J. (2012). Reduction of palladium and production of nano-catalyst by *Geobacter sulfurreducens*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97(21), 9553–9560. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4640-9>

Pat-Espadas, A. M., Razo-Flores, E., Rangel-Mendez, J. R., Ascacio-Valdes, J. A., Aguilar, C. N., & Cervantes, F. J. (2015). Immobilization of biogenic Pd(0) in anaerobic granular sludge for the biotransformation of recalcitrant halogenated pollutants in UASB reactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100(3), 1427–1436. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-7055-6>

Pavithra, K. G., P., S. K., V., J., & P., S. R. (2019). Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75, 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.02.011>

Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., & Rodriguez-Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A

review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, 237, 408–423. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>

Peng, H., & Guo, J. (2020). Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(6), 2055–2068. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01058-x>

Pereira, L. C., de Souza, A. O., Bernardes, M. F. F., Pazin, M., Tasso, M. J., Pereira, P. H., & Dorta, D. J. (2015). A perspective on the potential risks of emerging contaminants to human and environmental health. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(18), 13800–13823. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4896-6>

Pierre, J., Fontecave, M., & Crichton, R. (2002). Chemistry for an essential biological process: the reduction of ferric iron. *BioMetals*, 15(4), 341–346. <https://doi.org/10.1023/a:1020259021641>

Polat, H., & Erdogan, D. (2007). Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.013>

Postigo, C., & Barceló, D. (2015). Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: Occurrence, fate and mitigation. *Science of The Total Environment*, 503-504, 32–47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.019>

Quan, X., Wang, X., Zheng, Y., Li, W., Chen, L., & Pei, Y. (2020). Effects of biogenic nanopalladium precipitation on the performance and microbial community structure of anaerobic granular sludge. *Science of The Total Environment*, 705, 135765. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135765>

Rajagopal, S., Marini, H., Marzari, J., & Miranda, R. (1994). Silica-Alumina-Supported Acidic Molybdenum Catalysts - TPR and XRD Characterization. *Journal of Catalysis*, 147(2), 417–428. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1159>

Rajasulochana, P., & Preethy, V. (2016). Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*, 2(4), 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.refit.2016.09.004>

Rajta, A., Bhatia, R., Setia, H., & Pathania, P. (2020). Role of heterotrophic aerobic denitrifying bacteria in nitrate removal from wastewater. *Journal of Applied Microbiology*, 128(5), 1261–1278. <https://doi.org/10.1111/jam.14476>

Ramírez, J. E., Esquivel-González, S., Rangel-Mendez, J. R., Arriaga, S. L., Gallegos-García, M., Buitrón, G., & Cervantes, F. J. (2020). Biorecovery of Metals from a Stainless Steel Industrial Effluent through Denitrification Performed in a Novel Anaerobic Swirling Fluidized Membrane

Bioreactor (ASFMBR). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(7), 2725–2735. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06796>

Ramírez, J. E., Rangel-Mendez, J. R., Limberger Lopes, C., Gomes, S. D., Buitrón, G., & Cervantes, F. J. (2017). Denitrification of metallurgic wastewater: mechanisms of inhibition by Fe, Cr and Ni. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(2), 440–449. <https://doi.org/10.1002/jctb.5374>

Ramírez-Juárez, J. E. (2019). Denitrification of Metallurgical Wastewater in a Novel Anaerobic Swirling Fluidized Membrane Bioreactor. Tesis de Doctorado en Ciencias Ambientales. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C. San Luis Potosí, México

Ranieri, E., Verlicchi, P., & Young, T. M. (2011). Paracetamol removal in subsurface flow constructed wetlands. *Journal of Hydrology*, 404(3–4), 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.03.015>

Rathi, B. S., Kumar, P. S., & Show, P. L. (2021). A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *Journal of Hazardous Materials*, 409, 124413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>

Rezania, S., Ponraj, M., Talaiekhosani, A., Mohamad, S. E., Md Din, M. F., Taib, S. M., Sabbagh, F., & Sairan, F. M. (2015). Perspectives of phytoremediation using water hyacinth for removal of heavy metals, organic and inorganic pollutants in wastewater. *Journal of Environmental Management*, 163, 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.018>

Ribavirin (Compound). (2015, 5 mayo). PubChem. Recuperado 13 de mayo de 2022, de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ribavirin>

Ribavirina: MedlinePlus medicinas. (2016, 15 junio). MedlinePlus. Recuperado 13 de mayo de 2022, de <https://medlineplus.gov/spanish/druginfo/meds/a605018-es.html#:~:text=La%20ribavirina%20se%20utiliza%20con,antivirales%20llamados%20an%C3%A1logos%20de%20nucle%C3%B3sid0s>.

Ribeiro, H., Ramos, S., Homem, V., & Santos, L. (2017). Can coastline plant species be used as biosamplers of emerging contaminants? - UV-filters and synthetic musks as case studies. *Chemosphere*, 184, 1134–1140. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.084>

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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>

Ryan, M. P., Williams, D. E., Chater, R. J., Hutton, B. M., & McPhail, D. S. (2002). Why stainless steel corrodes. *Nature*, 415(6873), 770–774. <https://doi.org/10.1038/415770a>

- Sahithya, K., Das, D., & Das, N. (2015). Effective removal of dichlorvos from aqueous solution using biopolymer modified MMT–CuO composites: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 821–830.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.013>
- Sall, M. L., Diaw, A. K. D., Gningue-Sall, D., Efremova Aaron, S., & Aaron, J. J. (2020). Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(24), 29927–29942.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-09354-3>
- Sánchez-Balseca, J. J., Muñoz-Rodríguez, I. M., & Aldás-Sandoval, M. B. (2019). Tratamiento biológico de desnitrificación de aguas residuales usando un reactor de biopelícula con cáscara de arroz como fuente de energía. *Tecnología y ciencias del agua*, 10(2), 78–97.
<https://doi.org/10.24850/j-tyca-2019-02-03>
- Sanchez-Silva, J. M., Gonzáles-Estrada, R. R., Blancas-Benitez, F. J., & Fonseca-Cantabrana, Á. (2020). Utilización de subproductos agroindustriales para la bioadsorción de metales pesados. *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 23(e20200261).
<https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2020.0.261>
- Semerjian, L., & Ayoub, G. (2003). High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment. *Advances in Environmental Research*, 7(2), 389–403. [https://doi.org/10.1016/s1093-0191\(02\)00009-6](https://doi.org/10.1016/s1093-0191(02)00009-6)
- Senthil Kumar, P., Joshiba, G. J., Femina, C. C., Varshini, P., Priyadharshini, S., Arun Karthick, M., & Jothirani, R. (2019). A critical review on recent developments in the low-cost adsorption of dyes from wastewater. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 172, 395–416.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24613>
- Sichel, C., Garcia, C., & Andre, K. (2011). Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants. *Water Research*, 45(19), 6371–6380.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.025>
- Silva, C. P., Jaria, G., Otero, M., Esteves, V. I., & Calisto, V. (2019). Adsorption of pharmaceuticals from biologically treated municipal wastewater using paper mill sludge-based activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(13), 13173–13184.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-04823-w>
- Singh, K. R., Nayak, V., Singh, J., Singh, A. K., & Singh, R. P. (2021). Potentialities of bioinspired metal and metal oxide nanoparticles in biomedical sciences. *RSC Advances*, 11(40), 24722–24746.
<https://doi.org/10.1039/d1ra04273d>
- Smital, T. (2008). Acute and Chronic Effects of Emerging Contaminants. *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*, 5S(1), 105–142. https://doi.org/10.1007/698_5_105

Soncco Murga, R. H., & Alvarez Rivas, D. J. (2020). Estado del arte sobre los índices que determinan el nivel de eutrofización en lagunas altoandinas. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Ambiental. Universidad Peruana Unión. Juliaca, Perú. <http://repositorio.upeu.edu.pe/handle/UPEU/3326>

Starling, M. C. V., Amorim, C. C., & Leão, M. M. D. (2019). Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, 372, 17–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>

Statista. (2020, 13 mayo). COVID-19: países afectados según los casos confirmados de contagio en 2022. Recuperado 13 de mayo de 2022, de <https://es.statista.com/estadisticas/1091192/paises-afectados-por-el-coronavirus-de-wuhan-segun-los-casos-confirmados/>

Suresh Kumar, K., Dahms, H. U., Won, E. J., Lee, J. S., & Shin, K. H. (2015). Microalgae – A promising tool for heavy metal remediation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 113, 329–352. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.12.019>

Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. (2018). Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.010>

Tebo, B. M., Bargar, J. R., Clement, B. G., Dick, G. J., Murray, K. J., Parker, D., Verity, R., & Webb, S. M. (2004). Biogenic manganese oxides: Properties and Mechanisms of Formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32(1), 287–328. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.32.101802.120213>

Tian, Y., Zhang, H., Zheng, L., Li, S., Hao, H., & Huang, H. (2019a). Effect of Zn Addition on the Cd-Containing Anaerobic Fermentation Process: Biodegradation and Microbial Communities. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(16), 2998. <https://doi.org/10.3390/ijerph16162998>

Torres, M., Simon, J., Rowley, G., Bedmar, E., Richardson, D., Gates, A., & Delgado, M. (2016). Nitrous Oxide Metabolism in Nitrate-Reducing Bacteria. *Advances in Bacterial Electron Transport Systems and Their Regulation*, 353–432. <https://doi.org/10.1016/bs.ampbs.2016.02.007>

Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>

Tsai, C. C., Follis, K. E., Sabo, A., Beck, T. W., Grant, R. F., Bischofberger, N., Benveniste, R. E., & Black, R. (1995). Prevention of SIV Infection in Macaques by (R)-9-(2-

Phosphonylmethoxypropyl)adenine. *Science*, 270(5239), 1197–1199.
<https://doi.org/10.1126/science.270.5239.1197>

Tsezos, M., Remoudaki, E., & Angelatou, V. (1996). A study of the effects of competing ions on the biosorption of metals. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38(1), 19–29.
[https://doi.org/10.1016/s0964-8305\(96\)00011-x](https://doi.org/10.1016/s0964-8305(96)00011-x)

Tursi, A., Beneduci, A., Chidichimo, F., de Vietro, N., & Chidichimo, G. (2018). Remediation of hydrocarbons polluted water by hydrophobic functionalized cellulose. *Chemosphere*, 201, 530–539. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.044>

Tuset, M., Martín-Conde, M. T., M.^a Miró, J., del Cacho, E., Alberdi, A., Codina, C., & Ribas, J. (2003). Características de los fármacos antivirales. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*, 21(8), 433–458. [https://doi.org/10.1016/s0213-005x\(03\)72981-4](https://doi.org/10.1016/s0213-005x(03)72981-4)

Ugwu, S., Biscoff, R., & Enweremadu, C. (2020). A meta-analysis of iron-based additives on enhancements of biogas yields during anaerobic digestion of organic wastes. *Journal of Cleaner Production*, 269, 122449. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122449>

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2008a. New Emerging Pollutants. EPA/600/S-06/007. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2008b. Heavy metals in wastewater, clean water. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. Accessed September 2020.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2016 chemical data reporting results (<https://www.epa.gov/chemical-data-reporting/2016-chemical-data-reporting-results>). Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. Accessed September 2020.

USEPA, 2013. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. Accessed September 2020.

Valenzuela, E. I., Avendaño, K. A., Balagurusamy, N., Arriaga, S., Nieto-Delgado, C., Thalasso, F., & Cervantes, F. J. (2019). Electron shuttling mediated by humic substances fuels anaerobic methane oxidation and carbon burial in wetland sediments. *Science of The Total Environment*, 650, 2674–2684. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.388>

Valenzuela, E. I., Prieto-Davó, A., López-Lozano, N. E., Hernández-Eligio, A., Vega-Alvarado, L., Juárez, K., García-González, A. S., López, M. G., & Cervantes, F. J. (2017). Anaerobic Methane

Oxidation Driven by Microbial Reduction of Natural Organic Matter in a Tropical Wetland. *Applied and Environmental Microbiology*, 83(11). <https://doi.org/10.1128/aem.00645-17>

Vela-García, N., Guamán-Burneo, M. C., & González-Romero, N. P. (2019). Biorremediación eficiente de efluentes metalúrgicos mediante el uso de microalgas de la amazonía Y LOS ANDES DEL ECUADOR. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 35(4), 917–929. <https://doi.org/10.20937/rica.2019.35.04.11>

Vieira, W. T., de Farias, M. B., Spaolonzi, M. P., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2020). Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(4), 1113–1143. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01000-1>

Vilca Cabana, S. R. (2018). Recuperación de Cadmio y Zinc en la Unidad Minera El Cofre con el reactivo MPP50 por coagulación–floculación. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química. Universidad Nacional del Altiplano. Puno, Perú. <http://repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/11155>

Vilela, C. L. S., Bassin, J. P., & Peixoto, R. S. (2018). Water contamination by endocrine disruptors: Impacts, microbiological aspects and trends for environmental protection. *Environmental Pollution*, 235, 546–559. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.098>

Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59(2–3), 203–216. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(00\)00160-2](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(00)00160-2)

Wan, D., Liu, F. F., Chen, J. B., Kappler, A., Kuzyakov, Y., Liu, C. Q., & Yu, G. H. (2022). Microbial community mediates hydroxyl radical production in soil slurries by iron redox transformation. *Water Research*, 220, 118689. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118689>

Wang, B., Nges, I. A., Nistor, M., & Liu, J. (2014). Determination of methane yield of cellulose using different experimental setups. *Water Science and Technology*, 70(4), 599–604. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.275>

Ward, A. J., Hobbs, P. J., Holliman, P. J., & Jones, D. L. (2008). Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, 99(17), 7928–7940. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.044>

Weber, K. A., Achenbach, L. A., & Coates, J. D. (2006). Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nature Reviews Microbiology*, 4(10), 752–764. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1490>

worldsteel. (s. f.). *Worldsteel, Steel Data Viewer. Worldsteel.Org*. Worldsteel.Org. Recuperado 19 de abril de 2022, de https://worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/annual-production-steel-data/P1_crude_steel_total_pub/IND/CHN

- Xu, X., Nie, S., Ding, H., & Hou, F. F. (2018). Environmental pollution and kidney diseases. *Nature Reviews Nephrology*, 14(5), 313–324. <https://doi.org/10.1038/nrneph.2018.11>
- Zaidi, A. A., RuiZhe, F., Shi, Y., Khan, S. Z., & Mushtaq, K. (2018). Nanoparticles augmentation on biogas yield from microalgal biomass anaerobic digestion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(31), 14202–14213. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.132>
- Zhang, Y., & Duan, X. (2020). Chemical precipitation of heavy metals from wastewater by using the synthetical magnesium hydroxy carbonate. *Water Science and Technology*, 81(6), 1130–1136. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.208>
- Zhang, Y., Jin, B., Huang, Y., Song, Q., & Wang, C. (2019). Two-stage leaching of zinc and copper from arsenic-rich copper smelting hazardous dusts after alkali leaching of arsenic. *Separation and Purification Technology*, 220, 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.067>
- Zheng, X. Y., Lu, D., Wang, M. Y., Chen, W., Zhou, G., & Zhang, Y. (2017). Effect of chromium (VI) on the multiple nitrogen removal pathways and microbial community of aerobic granular sludge. *Environmental Technology*, 39(13), 1682–1696. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1337230>
- Zorzi, J. E., Perottoni, C. A., & Cruz, R. C. D. (2018). Determination of ferrous and ferric iron from total iron content and thermogravimetric analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136(5), 1879–1886. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7803-9>
- Zuloaga, I. (2019, 17 agosto). *Tabla de Equivalencia de Tamices*. Diccionario. Recuperado 1 de mayo de 2022, de <https://www.diccionario.geotecnia.online/tabla-de-equivalencia-de-tamices/>