



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**MÉTODOS DE DEGRADACIÓN DEL
COMPUESTO DISRUPTOR ENDOCRINO,
RESORCINOL, ESTADO DEL ARTE**

**TRABAJO DE TESIS Y EXAMEN
PROFESIONAL**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADA EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

**PRESENTA:
YARELI ORDOÑEZ MORENO**

**ASESORA:
DRA. FRANCISCA ALICIA RODRÍGUEZ PÉREZ**

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 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

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN**

ASUNTO: **VOTO APROBATORIO**

**DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

**ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO
Jefa del Departamento de Titulación
de la FES Cuautitlán.**

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de tesis y examen profesional.**

**Métodos de tratamiento para efluentes que contienen al compuesto disruptor endócrino, Resorcinol.
Estado del arte.**

Que presenta la pasante: **Yareli Ordoñez Moreno**
Con número de cuenta: **310288361** para obtener el título de: **Licenciada en Química Industrial**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 25 de febrero de 2022.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	M.F.Q. Leticia Zúñiga Gómez	
VOCAL	M.C. Ana María Sixto Berrocal	
SECRETARIO	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	
1er. SUPLENTE	Q.F.B. Claudia Pérez Garrido	
2do. SUPLENTE	Q.I. Eder Alan Gutiérrez Pérez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional

MCVB/mcvb*



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN**

UNAM
FACULTAD DE ESTUDIOS
ASUNTO: **VOTO APROBATORIO**



**DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO
Jefa del Departamento de Titulación
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de tesis y examen profesional.**

**Métodos de tratamiento para efluentes que contienen al compuesto disruptor endócrino, Resorcinol.
Estado del arte.**

Que presenta la pasante: **Yareli Ordoñez Moreno**

Con número de cuenta: **310288361** para obtener el título de: **Licenciada en Química Industrial**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 25 de febrero de 2022.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	M.F.Q. Leticia Zúñiga Gómez	
VOCAL	M.C. Ana María Sixto Berrocal	
SECRETARIO	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	
1er. SUPLENTE	Q.F.B. Claudia Pérez Garrido	
2do. SUPLENTE	Q.I. Eder Alan Gutiérrez Pérez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN**

UNAM
FACULTAD DE ESTUDIOS
ASUNTO: **VOTO APROBATORIO**



**DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO
Jefa del Departamento de Titulación
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de tesis y examen profesional.**

**Métodos de tratamiento para efluentes que contienen al compuesto disruptor endócrino, Resorcinol.
Estado del arte.**

Que presenta la pasante: **Yareli Ordoñez Moreno**

Con número de cuenta: **310288361** para obtener el título de: **Licenciada en Química Industrial**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 25 de febrero de 2022.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	M.F.Q. Leticia Zúñiga Gómez	_____
VOCAL	M.C. Ana María Sixto Berrocal	_____
SECRETARIO	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	
1er. SUPLENTE	Q.F.B. Claudia Pérez Garrido	_____
2do. SUPLENTE	Q.I. Eder Alan Gutiérrez Pérez	_____

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN**

UNAM
FACULTAD DE ESTUDIOS
ASUNTO: **VOTO APROBATORIO**



**DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO
Jefa del Departamento de Titulación
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de tesis y examen profesional.**

Métodos de tratamiento para efluentes que contienen al compuesto disruptor endócrino, Resorcinol.
Estado del arte.

Que presenta la pasante: **Yareli Ordoñez Moreno**

Con número de cuenta: **310288361** para obtener el título de: **Licenciada en Química Industrial**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 25 de febrero de 2022.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	M.F.Q. Leticia Zúñiga Gómez	_____
VOCAL	M.C. Ana María Sixto Berrocal	_____
SECRETARIO	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	_____
1er. SUPLENTE	Q.F.B. Claudia Pérez Garrido	
2do. SUPLENTE	Q.I. Eder Alan Gutiérrez Pérez	_____

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional

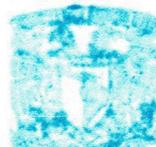


UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN**

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

**DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**



ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO
Jefa del Departamento de Titulación
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de tesis y examen profesional.**

**Métodos de tratamiento para efluentes que contienen al compuesto disruptor endócrino, Resorcinol.
Estado del arte.**

Que presenta la pasante: **Yareli Ordoñez Moreno**

Con número de cuenta: **310288361** para obtener el título de: **Licenciada en Química Industrial**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 25 de febrero de 2022.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	M.F.Q. Leticia Zúñiga Gómez	_____
VOCAL	M.C. Ana María Sixto Berrocal	_____
SECRETARIO	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	_____
1er. SUPLENTE	Q.F.B. Claudia Pérez Garrido	_____
2do. SUPLENTE	Q.I. Eder Alan Gutiérrez Pérez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional

DEDICATORIAS, Y AGRADECIMIENTOS

“Nunca dejes que nadie te diga que no puedes hacer algo. Si tienes un sueño tienes que protegerlo. Si de verdad lo quieres, ve por ello y punto”

Este trabajo de tesis esta dedicado en especial a mi madre, que ha estado a mi lado y contra todo diagnóstico médico se ha encontrado a mi lado dandome ánimos y fortaleza en cada momento durante diez años, apoyándome en cada momento para lograr alcanzar mi sueño de ser Química.

A mis abuelos, a mi tío Pedro que me apoyaron y siempre creyeron en mí, que ahora se encuentran en un mejor lugar.

A mi tía Margarita que ha sido como una madre para mi, y a Renata que me ha regalado hermosos momentos de risas en los momentos mas difíciles.

Y una especial dedicatoria a mis grandes amigos Jaime Anastacio, Natalia de la Rosa, Gabriela Reza y Jesus Hernandez por su apoyo incondicional.

Un especial agradecimiento a la Dra. Alicia Rodriguez Pérez por haber dirigido con tanta paciencia y por haber dedicado su tiempo a la revisión del presente trabajo.

*“No digas no puedo ni en broma,
Porque el inconciente no tiene
Sentido del humor, lo tomara enserio
y te lo recordara cada vez que lo intentes”*

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	10
2. INTRODUCCIÓN	11
3. OBJETIVOS.....	14
3.1 General	14
3.2 Particulares	14
4. CONCEPTOS GENERALES.....	15
4.1 Contaminación del agua.	15
4.2 El agua en procesos industriales.	16
4.3 Tratados y declaraciones para la protección del agua y medio ambiente.	17
4.4 Instituciones y Leyes en México para la protección del medio ambiente.....	26
4.5 Instrumentos económicos.....	27
4.6 Tratamiento de aguas.....	28
4.6.1. Calidad y Normatividad del tratamiento de aguas.	28
4.6.2. Clasificación de Tratamiento de Aguas Residuales.....	30
4.6.2.1. Tratamiento preliminar.....	31
4.6.2.2. Tratamiento primario.....	31
4.6.2.3. Tratamiento secundario.....	32
4.6.2.4. Tratamiento terciario.....	33
4.6.2.5. Desinfección.....	35
4.7. Características y propiedades del resorcinol.....	36
4.8. Uso del resorcinol en la industria.....	37
4.9. Resorcinol como contaminante.....	38
4.9.1 Resorcinol en Normas Oficiales Mexicanas.	38
4.9.2. Resorcinol, residuo en la industria.....	41
4.9.3. Resorcinol, Compuesto Disruptor Endocrino (EDC).	43
5. TRATAMIENTOS PARA LA DEGRADACIÓN DE RESORCINOL.....	45
5.1 Tratamiento por microorganismos.	45
5.1.1 Degradación de resorcinol con una cepa de <i>Penicillium chrysogenum</i> CLONA2 bajo estrés osmótico.	45
5.1.2 Cultivos de enriquecimiento desnitrificante.....	51
5.1.2.1 Dependencia de nitratos y nitritos.....	52
5.1.3 Cepa LuFRes1 ^T de <i>Azoarcus anaerobius</i> , bacteria degradante de resorcinol en un medio estrictamente anaeróbico y desnitrificante.....	55
5.1.4 Degradación anaeróbica de resorcinol por bacteria aislada reductora de sulfato, <i>Desulfobacterium anilini</i>	57

5.1.5	Metabolismo de resorcinol en <i>Trichosporon cutaneum</i>	60
5.1.6.	Degradación de resorcinol por la cepa <i>Trichosporon cutaneum</i> R57.....	66
5.1.7.	Vías Alternas para el catabolismo del resorcinol en <i>Pseudomonas putida</i>	67
5.1.8.	Codegradación de resorcinol y catecol en un reactor UASB.	73
5.1.9.	Cinética de biodegradación anaeróbica de resorcinol, catecol, hidroquinona en reactores de lecho fijo de película fija de flujo ascendente.....	82
5.2	Tratamientos Terciarios.....	88
5.2.1.	Procesos de oxidación avanzada (POAs).	88
5.2.1.1.	Degradación de resorcinol por fotocatalisis heterogénea usando TiO ₂ y H ₂ O ₂ . 90	
5.2.1.2.	Degradación por foto-Fenton de resorcinol mediada por catalizadores basados en especies de hierro soportadas en polímeros.....	95
5.2.1.3.	Oxidación electroquímica de resorcinol para tratamiento de aguas residuales usando un electrodo de Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂	102
5.2.1.3.1.	Estudio cinético de la degradación electroquímica utilizando un electrodo para tratamiento de aguas residuales de titanio recubierto de óxido mixto.....	110
6.	Ventajas y desventajas de los tratamientos	118
7.	CONCLUSIONES	122
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	124
9.	ANEXOS.....	130
	Anexo 1. Procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción PECT (SEMARNAT, 1993).	130
	Anexo 2. Límites máximos permisibles para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT (SEMARNAT 2006).....	131
	Anexo 3: Tabla de incompatibilidad (SEMARNAT 1993).	132
	Anexo 4. Incompatibilidad del Grupo 31 y consecuencias de la reacción.	134
	Anexo 4a. Incompatibilidad del Grupo 31: fenoles, cresoles (y sus isómeros) con los grupos 1, 2, 8, 18, 21, 25, 30 y las consecuencias de la reacción (SEMARNAT, 1993).	134
	Anexo 4b. Código de Reactividad (SEMARNAT, 1993).	135

1. RESUMEN

La escasez y el uso abusivo del agua dulce y posterior vertido de aguas residuales sin previo tratamiento ha planteado una necesidad constante de la defensa integral de este recurso además de la protección del medio ambiente y de la salud de los seres vivos, es por esto que se han impulsado tratados y declaraciones internacionales para la protección de este recurso hídrico y a su vez estos documentos han impulsado en México el desarrollo de instituciones y leyes y sus posteriores modificaciones; que a su vez han surgido la necesidad de desarrollo e implementación de métodos de tratamiento de aguas.

El resorcinol es un derivado fenólico hidroxilado sustituido ampliamente utilizado en la fabricación de resinas fenólicas, ingeniería de adhesivos, productos farmacéuticos, tintes, cosméticos, procesamiento de alimentos, agricultura y también en fotoproceso de desarrollo gráfico, carbonización de carbón o industria de gasificación de carbón. Estas industrias generan efluentes contaminados con resorcinol, que no pueden ser vertidos a las alcantarillas por su alta toxicidad.

Dentro de la normatividad emitida por las instituciones al resorcinol se le da la clasificación de toxicidad al ambiente crónica, además de ser un compuesto disruptor endocrino es decir que al entrar en un organismo vivo es capaz de interferir con el sistema hormonal que es el responsable de la mensajería química del cuerpo.

En este trabajo de tesis se ostenta una investigación bibliográfica sobre los métodos de tratamiento para efluentes que contienen al compuesto disruptor endocrino, resorcinol. De acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas los estudios realizados son enfocados a tratamientos de aguas secundarios y avanzados.

En los tratamientos secundarios se han realizado estudios con microorganismos que utilizan al resorcinol como fuente de energía y carbono que necesitan los microorganismos para su crecimiento, catabolizando al resorcinol y provocando una apertura del anillo y generando compuestos más sencillos.

Entre los estudios más recientes se han empleado para su degradación, procesos de oxidación avanzada (POA's) que se caracterizan por aprovechar la alta reactividad del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) como agente oxidante para degradar al resorcinol disuelto hasta su mineralización. La ventaja de estos procesos es que la transformación química de los contaminantes no genera lodos, además de que genera las características organolépticas del agua tratada, presenta mayor efectividad e influye en la desinfección microbiológica y mejorando las características organolépticas e inocuidad lo que genera que estas sean aptas para su reutilización tras un post-tratamiento, pero como desventajas se tienen un alto costo y consumo energético.

2. INTRODUCCIÓN

La generación de aguas residuales es una consecuencia inevitable de las actividades humanas. Estas actividades modifican las características de las aguas de partida, contaminándolas e invalidando su posterior aplicación para otros usos (Alianza por el agua, 2008).

Es un hecho que el vertido de aguas residuales sin previo tratamiento provoca daños, en ocasiones irreversibles, al medio ambiente, afectando tanto a ecosistemas acuáticos como terrestres. Además de que supone riesgos para la salud pública; es por esto que es necesario el tratamiento de aguas antes de su vertido (Alianza por el agua, 2008).

En el tratamiento de las aguas residuales, éstas se someten a una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen por objeto reducir la concentración de los contaminantes y permitir el vertido de los efluentes depurados, minimizando los riesgos tanto para el medio ambiente, como para las poblaciones (Alianza por el agua, 2008).

Las aguas residuales urbanas se componen de: aguas residuales domésticas, o la mezcla de éstas con aguas residuales industriales o con aguas de escorrentía pluvial (Alianza por el agua, 2008).

Aguas residuales domésticas: las aguas residuales procedentes de zonas de vivienda y de servicios, generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas (Alianza por el agua, 2008).

Aguas residuales industriales: todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas de escorrentía pluvial (Alianza por el agua, 2008).

Existen muchos procesos industriales que generan residuos altamente tóxicos, aguas residuales que apenas son biodegradables y que podrían causar un grave impacto en el medio ambiente y en la salud humana. Por lo tanto, los compuestos orgánicos bio-refractarios presentes en aguas residuales requieren una tecnología avanzada adecuada para su tratamiento ya que los tratamientos de aguas residuales

convencionales utilizados en plantas de tratamiento de agua como los sistemas de adsorción de lodos y/o carbón activado son ineficaces y no destructivos para muchos contaminantes. En los últimos años se informa el tratamiento electroquímico para la recuperación de metales y para el tratamiento de efluentes que contienen compuestos orgánicos refractarios ya que muestran técnicas prometedoras con el propósito de eliminar estos contaminantes de efluentes de plantas de tratamiento biológico y aguas superficiales, aguas residuales de la curtiduría, aguas residuales fenólicas, contaminantes orgánicos refractarios lixiviados de vertederos y compuestos orgánicos poli aromáticos (D. Rajkumar, K. P, 2001).

Los compuestos fenólicos se encuentran entre los más comunes representantes de contaminantes ambientales tóxicos. Ocurren en las aguas residuales de muchos procesos industriales que incluyen la producción de petróleo, conversión de carbón, producción de papel y otros (Aleksieva, Ivanova, Godjevargova, & Atanasov, 2002).

El resorcinol es un derivado fenólico hidroxilado sustituido ampliamente utilizado en la fabricación de resinas fenólicas, ingeniería de adhesivos, productos farmacéuticos, tintes, cosméticos, procesamiento de alimentos, agricultura y también en fotoproceso de desarrollo gráfico, carbonización de carbón o industria de gasificación de carbón (D. Rajkumar, K. P, 2001).

El resorcinol es uno de los compuestos disruptores endocrinos (EDC) o también conocidos como contaminantes hormonales, perturbadores hormonales o alteradores hormonales; los EDC son sustancias químicas que pueden interferir con el sistema hormonal que es el responsable de la mensajería química del cuerpo (Chichizola, 2003).

Nuestras hormonas (y las de otras formas de vida) regulan funciones corporales como el metabolismo, el desarrollo sexual y el crecimiento. Las hormonas son liberadas en la sangre por varias glándulas, incluyendo la tiroides, los ovarios y los testículos (Chichizola, 2003).

El sistema hormonal está conectado al sistema nervioso y al sistema inmunitario. Niveles minúsculos de hormonas pueden tener un gran efecto por lo que la exposición a niveles muy bajos de contaminantes hormonales (EDC) como el resorcinol, pueden causar estragos, sobre todo en las etapas cruciales del desarrollo, incluido el desarrollo prenatal (Chichizola, 2003).

En seres humanos, los contaminantes hormonales, están relacionados con problemas de infertilidad, reproductivos, obesidad, diabetes, enfermedades del corazón, y con cánceres relacionados con el sistema hormonal, como el cáncer de mama, de próstata y el cáncer testicular. También es preocupante la posibilidad de que tengan efectos sobre el desarrollo del cerebro y el desarrollo cognitivo ya que las hormonas tiroideas juegan un papel crucial en éste (Chichizola, 2003).

La exposición al resorcinol puede ocurrir en los sitios de producción, en el flujo de efluente, a través de su uso en aplicaciones farmacéuticas y en cigarrillos. También se encontró como contaminante en la superficie, en asentamientos de agua y agua subterránea filtrada (Sze-mun Lam, 2013).

De hecho, numerosas pruebas *in vivo* en ratas y estudios epidemiológicos de humanos demostraron que el resorcinol puede interferir con el metabolismo de las hormonas tiroideas triyodotironina (T3) y de tiroxina (T4), causando interrupciones en actividad tiroidea (Sze-mun Lam, 2013).

3. OBJETIVOS

3.1 General

Realizar una investigación documental de los diferentes métodos de degradación del resorcinol para proponer los tratamientos más eficientes económicos y amigables con el medio ambiente.

3.2 Particulares

- Exponer la problemática de la contaminación de aguas en la industria, enfocada principalmente en contaminantes disruptores endocrinos.
- Describir el desarrollo de métodos para el tratamiento de aguas residuales que contengan el resorcinol.
- Explicar las ventajas y desventajas de los métodos que existen para la degradación del contaminante resorcinol.

4. CONCEPTOS GENERALES

4.1 Contaminación del agua.

La mayor parte del agua del planeta (Tabla 1) se encuentra almacenada en mares y océanos y sólo una pequeña parte es agua dulce; que se encuentra distribuida en glaciares, acuíferos, ríos y arroyos y sólo una mínima parte está disponible para el consumo humano (Alianza por el agua. 2008).

Tabla 1. Distribución del agua en el planeta.

Agua	Cantidad
Mares y océanos	97.5%
Agua dulce	2.5%
Glaciares	69.7%
Acuíferos	30%
Ríos y arroyos	0.3%
Consumo humano	0.007%



Gráfico 1. Distribución del agua en el planeta.

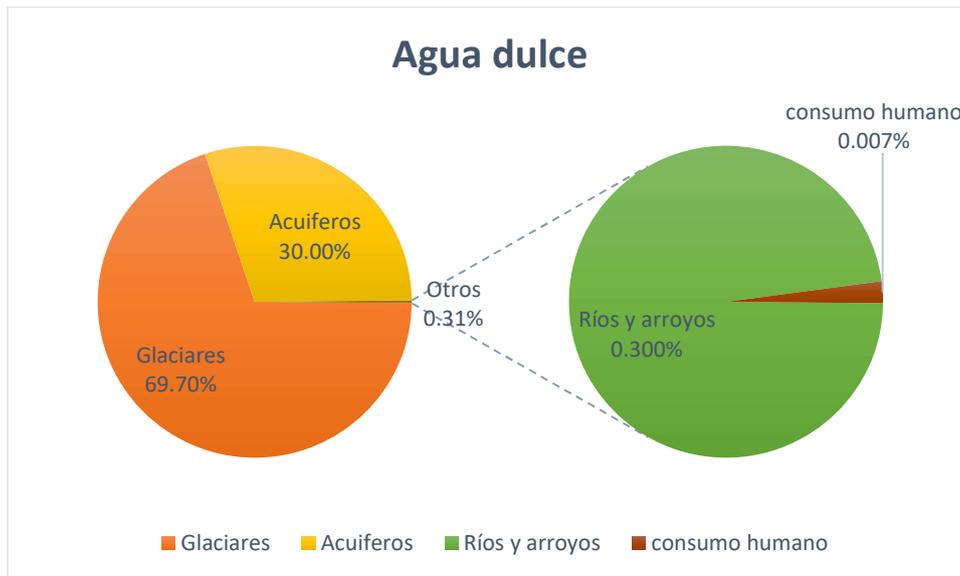


Grafico 2. Distribución del agua dulce en el planeta.

El agua natural puede contener gran variedad de impurezas, características del proceso natural del ciclo del agua, a pesar de que vengan de un agua de lluvia teóricamente pura. En su caída en forma de precipitaciones pluviales el agua comienza con un proceso de contaminación, las cuales varían según la región, las características del suelo, las condiciones atmosféricas y la distribución del agua ya sea superficial o subterránea, así mismo se verá afectada por las diversas actividades humanas (Rigola Lapeña, M., 1990).

4.2 El agua en procesos industriales.

El agua natural puede llegar directamente a la industria desde una captación independiente o a través de una red de tubería que puede entregarla con algunas modificaciones de su composición original (Rigola Lapeña, M., 1990).

Cuando las impurezas representan elementos nocivos para el uso al que va destinada el agua, se denominan contaminantes. Es el grado de calidad requerido el que determina si una impureza es contaminante o no (Rigola Lapeña, M., 1990).

Cada proceso industrial requiere ciertas características y propiedades especiales del agua, exenta de algunos contaminantes. Para eliminar a estos contaminantes, el agua se somete a procesos de purificación, de forma preliminar a su uso y mediante un tratamiento específico dependiendo del proceso de fabricación del que será parte. Pero las aguas que son utilizadas en calderas y en circuitos de refrigeración tienen

líneas de tratamiento previo al uso; la decisión entre estas dos alternativas, o una combinación de ambos es decidido de acuerdo con el factor económico (Rigola Lapeña, M., 1990).

El primer tratamiento, es el tratamiento previo o externo que es una inversión inicial, y el segundo tratamiento es el interno que implica la adición de químicos e implica un costo operativo pero a su vez los procesos industriales introducen nuevos contaminantes en el agua, los cuales por sus propiedades fisicoquímicas no pueden ser vertidos a los alcantarillados, es por tal motivo que deben someterse a un proceso de tratamiento de efluentes que consisten en métodos fisicoquímicos variados, para poder ser reutilizados en el proceso de manufactura al que habían sido sometidos con anterioridad o utilizarlos como agua de riego u otras actividades de acuerdo a las propiedades finales obtenidas que se adapten a las normas establecidas.

4.3 Tratados y declaraciones para la protección del agua y medio ambiente.

Debido a la escasez y el uso abusivo del agua dulce, se plantea una creciente y seria amenaza para el desarrollo sostenible y la protección del medio ambiente. La salud y el bienestar humano, la seguridad alimenticia, el crecimiento industrial, y el ecosistema. Es por tal motivo que en varios convenios y foros se ha planteado y discutido la defensa de la vida y de los derechos humanos de las presentes y futuras generaciones, para lo cual es de vital importancia una defensa integral de un recurso natural tan importante para la vida como lo es el agua (World Meteorological Organization -Geneva, CH, WMO; 1992).

La preocupación por proteger el patrimonio cultural de los países surgió después de la Primera Guerra Mundial, pero fue hasta después de la Segunda Guerra cuando la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) elaboró un proyecto para la protección del patrimonio cultural. Como resultado de estos holocaustos, el desarrollo de los países requirió de considerables cantidades de recursos naturales cuya escasez y agotamiento se fue haciendo evidente. Fue entonces cuando hombres de ciencia y medios de comunicación

masiva difundieron ampliamente información sobre el deterioro del ambiente, situación que provocó en todo el mundo una gran agitación ambiental durante la década de 1960 (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

En 1968, representantes de la industria, las ciencias, la economía, la sociología y de gobiernos de diferentes países se reunieron en Roma para discutir la situación del equilibrio dinámico de la Tierra. Las conclusiones del llamado “Club de Roma” eran catastróficas y pusieron de manifiesto los peligros que amenazaban a la población del mundo. Estas propuestas fueron base para los planteamientos que la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza y sus Recursos presentó en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente Humano organizada por las Naciones Unidas en Estocolmo en junio de 1972 (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

De igual forma, en noviembre de 1972, la Conferencia General de la UNESCO aprobó en París la Convención sobre la Protección del Patrimonio Mundial Cultural y Natural, en donde se establecen las formas en que el hombre interactúa con la naturaleza y la necesidad fundamental de preservar el equilibrio entre la humanidad y el patrimonio cultural y natural (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

Así, el año de 1972, con la firma de los documentos de Estocolmo y de París, es el punto de partida de la protección y el mejoramiento del medio ambiente, aunque en el ámbito del derecho internacional, la relación entre los derechos del hombre y la protección del ambiente se estableció en la Cumbre de Estocolmo (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

En la *Declaración de la Conferencia de Naciones Unidas* sobre el Medio Humano, signada en Estocolmo, Suecia en junio de 1972, proclamó que los conocimientos y las acciones del hombre se utilizaran para conseguir mejores condiciones de vida, pero estableciendo normas y medidas que evitaran que se causaran daños al medio ambiente. La declaración establece 26 principios que tienen por objeto la utilización racional de los recursos naturales en beneficio de las generaciones presentes y futuras (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

Menciona, entre otras cosas, que el hombre tiene derecho a disfrutar de condiciones de vida en un medio de calidad, de tal forma que pueda llevar una vida digna y con

bienestar; que los recursos no renovables deben emplearse de tal forma que no se ponga en peligro su agotamiento; que debe ponerse fin a la descarga de sustancias tóxicas y a la liberación de calor; que debe apoyarse la lucha de todos los países contra la contaminación; que se debe impedir la contaminación de los mares por sustancias que puedan poner en peligro la salud del hombre o dañar la vida marina; que las políticas ambientales de todos los Estados deben encaminarse a planificar su desarrollo de manera que puedan lograr mejores condiciones de vida, proteger el medio ambiente y preservar sus recursos naturales (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

Diez años más tarde, en 1982, la Asamblea General de las Naciones Unidas proclamó la Carta Mundial de la Naturaleza, en donde se acepta que el deterioro de los sistemas naturales y el abuso de los recursos naturales debilitan las estructuras económicas, sociales y políticas de la sociedad. Se menciona, también, que los beneficios a largo plazo que se pueden obtener de la naturaleza dependen de la protección de los procesos ecológicos y de la supervivencia de las diversas formas de vida, por lo que se debe impedir su explotación excesiva y la destrucción de los hábitats naturales. Además, aprueba los principios de conservación, entre los que figuran: utilizar los recursos con mesura y procurar que no se desperdicien, impedir la descarga de sustancias contaminantes en los sistemas naturales (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

Para conmemorar el vigésimo aniversario de la Conferencia de Estocolmo, la Asamblea General de las Naciones Unidas convocó a la Conferencia sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, que se realizó en Río de Janeiro del 3 al 14 de junio de 1992. La denominada *Cumbre de la Tierra* fue la cumbre mundial del medio ambiente más grande hasta ahora realizada (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

La *Declaración de Río* consagra 27 principios, en los que establece el derecho a una vida saludable y productiva en armonía con la naturaleza, el derecho de los países de aprovechar sus propios recursos de acuerdo a sus políticas ambientales y de desarrollo con la responsabilidad de no causar daños al medio ambiente de otros, y la protección del medio ambiente como parte integrante del proceso de desarrollo y no como una actividad aislada. Además, se reconoce el papel que los países desarrollados han tenido al contribuir en la degradación del medio ambiente, por lo

que se conmina a eliminar las modalidades de producción y de consumo insostenibles y a fomentar políticas demográficas adecuadas. Otro de los documentos suscritos en la *Cumbre de la Tierra* fue la *Agenda 21* la cual es un manual de referencia de normas y políticas para el logro de un desarrollo sustentable. Además, plantea mecanismos para disminuir la degradación de la tierra, el aire y el agua, así como para la conservación de los bosques y la diversidad de las especies. (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003). Igualmente se impulsó por organizaciones no gubernamentales la Carta de la Tierra y el Tratado de Agua Dulce (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2007).

También en 1992, se llevo a cabo en Dublin Irlanda la *Conferencia Internacional sobre el Agua y el medio Ambiente*, donde se emitio la *Declaración de Dublin*. En 1996 se emitio la *Declaración de San José*, la cual fue emitida en la *Conferencia sobre Evaluación y Estrategias de Gestión de Recursos Hídricos en América Latina y El Caribe*, en la que se acordó impulsar estrategias para alcanzar un mejor equilibrio entre el suministro y la demanda del agua. En 1998 surge la Declaración Centroamericana del Agua (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2007).

En 1997, durante el decimonoveno periodo de sesiones del Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), se adoptó la *Declaración de Nairobi*, la cual establece que el PNUMA debe seguir siendo el órgano de las Naciones Unidas para atender los problemas ambientales del planeta y la principal autoridad ambiental mundial (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

Por último, del 29 al 31 de mayo de 2000 se celebró en Malmö, Suiza, el Primer Foro Global Ministerial de Medio Ambiente, en donde se revisaron los temas ambientales emergentes y se identificaron los retos en la materia para el siglo XXI. En el documento conocido como la *Declaración de Malmö* se establece que el medio ambiente y los recursos naturales que sostienen la vida en el planeta, a pesar de las medidas implementadas a partir de la Cumbre de la Tierra, continúan deteriorándose a una velocidad alarmante, y que se debe prestar atención al consumo no sostenible entre los sectores más ricos de todos los países (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

El PNUMA se estableció por acuerdo de la Asamblea General de las Naciones Unidas en diciembre de 1972 para dar seguimiento a los acuerdos establecidos en la Conferencia de Estocolmo celebrada en junio de ese año. Con sede en Nairobi, el programa tiene como tareas fundamentales analizar y evaluar el estado del medio ambiente en el mundo, fomentar el marco jurídico internacional para implementar el desarrollo sustentable; y controlar y fomentar el cumplimiento de los acuerdos internacionales y los principios ambientales (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

En México, el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente desarrolla 25 proyectos en ámbitos como educación ambiental, evaluación ambiental a nivel municipal, nacional y regional, vinculación entre autoridades locales para la gestión ambiental, protección de la diversidad biológica, apoyo técnico y financiero, diagnóstico de la situación de áreas naturales protegidas, evaluación ecológica de los daños ocasionados por huracanes, asistencia técnica para el desarrollo del turismo sustentable, y capacitación para la producción y consumo sustentable. En el Anexo I se pueden observar los programas implementados, el objetivo del proyecto, la duración del programa y los organismos participantes (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

Entre convenciones, acuerdos, convenios, erdos interinstitucionales en materia de medio ambiente, de ellos, hasta 1969 se firmaron tres, diez durante la década de 1970, veintitrés durante la década de 1980, cuarenta durante la década de 1990 y uno más en el año 2000 (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

Los primeros convenios que se registran son en materia de protección de flora y fauna. Por contaminación, el primer convenio fue en 1969 en el marco de la Organización Marítima Internacional por derrame de hidrocarburos en accidentes marítimos. El estado mexicano ha firmado 72 tratados internacionales vinculados en materia de medio ambiente de los cuales 21 de ellos hablan de la protección del agua (Tabla 2) (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

Tabla 2. Documentos internacionales firmados por México en materia de agua (Secretaría de Relaciones Exteriores, 2003).

CONVENIO	FECHA DE FIRMA	PAISES U ORGANIZACIONES QUE LO ESTABLECEN	FECHA DE PUBLICACIÓN EN EL D.O.	SINOPSIS
Convenio Internacional relativo a la Intervención en Alta Mar en casos de Accidentes que causen una Contaminación por Hidrocarburos	29/11/1969	Organización Marítima Internacional	25/05/1976	Las partes podrán tomar en alta mar las medidas necesarias para prevenir, mitigar o eliminar todo peligro grave contra su litoral o intereses, debido a contaminación o amenaza de contaminación por hidrocarburos resultado de un accidente marítimo. Se señalan las acciones y medidas a cargo de las partes y disposiciones sobre solución de controversias.
Convenio sobre la Prevención de la Contaminación del Mar por Vertimiento de Desechos y otras Materias.	29/12/1972	México Reino Unido Estados Unidos URSS- Federación de Rusia	16/07/1975	Se establecen medidas generales para prevenir el vertimiento de desechos u otras materias nocivas, desde buques, aeronaves, plataformas u otras construcciones en el mar. Se anexan listados de materias peligrosas que requieren especial atención o criterios aplicables para conceder permisos para vertimiento.
Protocolo relativo a la Intervención en Alta Mar en casos de Contaminación por Sustancias distintas de los Hidrocarburos, 1973.	02/11/1973	Organización Marítima Internacional	19/05/1980	Se reconoce el derecho de intervención de los Estados para adoptar las medidas que estimen necesarias, en alta mar, para prevenir o mitigar el peligro grave o inminente por contaminación por sustancias distintas a hidrocarburos resultante de un siniestro marítimo.
Anexo V del Protocolo de 1978 relativo al Convenio Internacional para Prevenir la Contaminación por los Buques, 1973 y las Enmiendas de 1989,1990, y 1991 a dicho Anexo, así	17/02/1978	Organización Marítima Internacional	29/10/1998	Se agrega una nueva regla sobre supervisión de las prescripciones operacionales por el Estado Rector del puerto y se enmiendan la regla 5 (eliminación de basuras en las zonas especiales).

como las Enmiendas de 1994.				
Protocolo de 1978 relativo al Convenio Internacional para Prevenir la Contaminación de los Buques, 1973 Protocolo Marpol.	17/02/1978	Organización Marítima Internacional	07/07/1992	Se pospone por un periodo de tres años la aplicación del Anexo II del Convenio y se modifica el texto del artículo 11.
Acuerdo de Cooperación sobre la Contaminación del Medio Marino por Derrames de Hidrocarburos y Otras Sustancias Nocivas.	17/10/1980	México Estados Unidos	18/11/1980	Se conviene establecer un plan de contingencia sobre contaminación del medio marino por derrames de hidrocarburos u otras sustancias nocivas.
Protocolo que Modifica la Convención sobre los Humedales de Importancia Internacional Especialmente como Habitat de Aves Acuáticas.	03/12/1982	UNESCO	29/08/1986	Se precisan aspectos sobre modificación de la Convención por las partes.
Convenio para la protección del Medio Marino de la Región del Gran Caribe y el Protocolo de Cooperación para Combatir los Derrames de Hidrocarburos en la Región del Gran Caribe.	24/03/1983	México Colombia	02/08/1985 y 25/04/1988 Err.	Se conviene en concertar acuerdos bilaterales o multilaterales para la protección del medio marino del Golfo de México, mar Caribe y zonas adyacentes del Océano Atlántico.
Enmiendas al Anexo del Protocolo de 1978 relativo al Convenio Internacional para Prevenir la Contaminación por los Buques, 1973.	07/09/1984	Organización Marítima Internacional	26/10/1993	Se enmienda el Anexo para precisar diversos aspectos previstos en las Reglas 1, 9, 13, 14, 15, 16, 18, 20, 21, y 25.
Acuerdo de Cooperación para la	18/07/1985	México Estados Unidos	n/p	Establece que ambos países realizarán consultas bilaterales en

Solución de los Problemas de Saneamiento en San Diego California/Tijuana, Baja California – Anexo I del Convenio sobre cooperación para la protección y mejoramiento del Medio Ambiente en la zona fronteriza de 14 de agosto de 1983–				relación con el tratamiento de aguas residuales.
Enmiendas al Anexo del Protocolo de 1978 relativo al Convenio Internacional para Prevenir la Contaminación por los Buques, 1973, Referentes al Anexo II del Convenio Internacional por los Buques en su forma modificada por el correspondiente Protocolo de 1978.	05/12/1985	Organización Marítima Internacional	26/10/1993	Se enmiendan las siguientes reglas contenidas en el Anexo II: 1,2,3,5,5ª,7,8,9,10,11,12,12ª,13 y 14. Se agregan apéndices con lista de sustancias líquidas y modelos de diversos documentos contemplados en la reglamentación.
Enmienda a los Artículos 6 y 7 de la Convención relativa a los Humedales de Importancia Internacional Especialmente como Hábitat de Aves Acuáticas.	28/05/1987	Organización de las Naciones Unidas	28/01/1993	Se enmiendan los artículos 6, sobre competencia de las partes contratantes, su operación y deberes, y 7, sobre inclusión de expertos en las representaciones de las partes; voto en la asamblea y adopción de resoluciones y decisiones por mayoría simple.
Acuerdo de Cooperación para el financiamiento de las Obras Necesarias para la Solución del Problema Fronterizo de Saneamiento en el Río Bravo en el área de Nuevo Laredo/Laredo en un	07/08/1989	México Estados Unidos	n/p	Se establece formalizar el financiamiento para ejecutar el proyecto referido, mediante un Acta que deberá ser emitida por la Comisión Internacional de Límites y Aguas.

acta de la Comisión Internacional de Límites y Aguas.				
Compromiso para la Construcción de una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales en la Ciudad de Tijuana.	03/10/1989	México Estados Unidos	n/p	Se establece la construcción de una planta de tratamiento internacional en territorio estadounidense.
Acuerdo sobre una Solución Conjunta de Tratamiento y Disposición de Aguas Residuales en la Ciudad de Tijuana.	08/08/1990	México Estados Unidos	n/p	Se establece un plan conceptual para la solución permanente y definida del problema del saneamiento de aguas residuales que ambos países presentan en su frontera.
Aprobación de enmiendas al Anexo del Protocolo de 1978 relativo a Convenio Internacional para Prevenir la Contaminación por los Buques, 1973.	16/11/1990	Organización Marítima Internacional	26/10/1993	Se enmienda la Regla 10 – métodos para prevenir la contaminación por hidrocarburos desde buques que operen en zonas especiales– para incluir la zona del Atlántico.
Convenio Internacional sobre Cooperación, Preparación y Lucha contra la Contaminación por Hidrocarburos, 1990.	30/11/1990	Organización Marítima Internacional	06/02/1995	Se establece que cada parte exigirá que todos los buques que tengan derecho a enarbolar su pabellón lleven a bordo un plan de emergencia en caso de contaminación por hidrocarburos conforme a las disposiciones aprobadas por la Organización a tal efecto.
Enmiendas al Anexo de Protocolo de 1978 relativo al Convenio Internacional para Prevenir la	04/07/1991	Organización Marítima Internacional	26/10/1993	Se enmiendan diversas disposiciones para precisar aspectos preventivos y documentales previstos –nueva Regla 26 (plan de emergencia a

Contaminación por los buques, 1973.				bordo en caso de contaminación por hidrocarburos).
Enmiendas al Anexo del Protocolo de 1978 relativo al Convenio Internacional para Prevenir la Contaminación por los Buques, 1973.	06/03/1992	Organización Marítima Internacional	26/10/1993	Se enmienda para introducir precisiones a los criterios de descarga –Reglas 9,10,16 y 21–
Protocolo de 1992 que Enmienda el Convenio Internacional sobre Responsabilidad Civil Nacida de Daños Debidos a Contaminación por Hidrocarburos, 1969.	27/11/1992	Organización Marítima Internacional	06/02/1995	Se enmienda en su totalidad el convenio Internacional sobre Responsabilidad Civil Nacida de Daños Debidos a Contaminación por Hidrocarburos.

Todos estos documentos antes mencionados han impulsado en México el desarrollo de instituciones y leyes así como sus modificaciones, para la protección al medio ambiente en general (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2007).

4.4 Instituciones y Leyes en México para la protección del medio ambiente.

En 1972 fue creada la primera institución en ocuparse de temas ambientales; la Subsecretaría de Mejoramiento del ambiente, la cual era parte de la Secretaría de Salubridad y Asistencia, ésta solo se encargaba de los problemas de contaminación urbana producida por las industrias y los vehículos automotores (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2007).

En 1982 se creó la Secretaría de Ecología y Desarrollo Urbano (SEDUE), la cual contaba con una Subsecretaría de Ecología, los temas ambientales pasaron a esta nueva dependencia, de esta manera los temas ambientales tuvieron una visión más amplia e integral, pues no solo se trataban de problemas relacionados a la salud humana, sino con el funcionamiento de los ecosistemas naturales (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2007).

Diez años más tarde, la SEDUE se transformó en la Secretaría de Desarrollo Social (Sedesol), que durante dos años tuvo los temas ambientales (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2007).

En esta época se crean dos instituciones dentro de esta dependencia: el Instituto Nacional de Ecología (INE), encargado de planear, gestionar y ejecutar proyectos relacionados con el ambiente, así como de elaborar la normatividad ambiental; y la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (Profepa), cuya función es vigilar la aplicación de las leyes ambientales y las referentes al manejo de los recursos naturales renovables (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2007).

A pesar de estas renovaciones y creación de instituciones, la gestión ambiental no se agilizó lo suficiente para estar a la par del deterioro ambiental. La LGEEPA (Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente) ofrecía oportunidades para una buena gestión ambiental, pero la dinámica y la organización no permitían su desarrollo y su correcta aplicación; ya que la administración de los recursos naturales se encontraba dispersa en varias instituciones gubernamentales, lo cual obstaculizaba su buena gestión (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2007).

En 1994 se crea la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Esta secretaría representó un intento por integrar el manejo y protección de los recursos naturales renovables (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2007).

Esta evolución en el desarrollo de una mejor gestión ambiental ha impulsado el adecuado manejo y tratamiento de los recursos hídricos y la correcta disposición y manejo de residuos peligrosos.

4.5 Instrumentos económicos

Los instrumentos económicos complementan a los instrumentos regulatorios planteados en la LGEEPA y las Normas Mexicanas, en la generación de nuevas conductas positivas entre quienes realizan intervenciones en la naturaleza. Unos estimulan prácticas productivas ambientalmente sostenibles o acciones que favorezcan la conservación de la naturaleza; y otros desincentivan la destrucción, la contaminación y la sobreexplotación de los recursos naturales. Estos instrumentos han generado algunos resultados positivos, entre tales instrumentos podemos citar: el pago por servicios ambientales, las tarifas de agua y el pago por derechos de descarga de aguas residuales (Carmona Lara, 2007).

El pago por servicios ambientales hidrológicos: está enfocado a conservar la cobertura vegetal de cuencas y ecosistemas que favorecen el ciclo hidrológico.

- Tarifas de agua: se llaman así a los instrumentos económicos que pretenden desincentivar el consumo excesivo e ineficiente del agua. Este instrumento se

basa en la idea de que el consumidor que paga por el agua la cuidará sin derrocharla, es decir, que sólo utilizará la necesaria, ya sea para necesidades personales o para realizar actividades productivas, porque esto le representará un ahorro económico.

- Pago por derechos de descarga de aguas residuales: es el pago que hace quien contamina el agua y la descarga a los cuerpos de agua naturales. El objetivo del pago de derechos de descarga de estas aguas es desincentivar la descarga contaminante y, en última instancia, hacer que el usuario opte por utilizar un sistema de tratamiento para la limpieza del agua, ahorrándose de esa forma el gasto que genera el pago de derechos.

4.6 Tratamiento de aguas.

El tratamiento de aguas residuales o depuración de aguas residuales consiste en una serie de procesos fisicoquímicos y biológicos que tienen como fin eliminar los contaminantes presentes en el agua, efluente del uso humano o de otros usos. La solución más extendida para el control de la contaminación por aguas residuales, es tratarlas en plantas donde se hace la mayor parte del proceso de separación de los contaminantes, dejando así una pequeña parte que completará la naturaleza en el cuerpo receptor (Rigola Lapeña, M., 1990).

Las técnicas de tratamiento de agua cubren una gran variedad de procesos de purificación. La variabilidad de las impurezas, junto con las alternativas diferentes de tratamiento que podemos elegir, cada una óptima para unas condiciones determinadas, requieren una evaluación experta, basada en unos conocimientos especializados (Rigola Lapeña, M., 1990).

El tratamiento tiene por objeto evitar la introducción de sustancias extrañas en un proceso de fabricación, los problemas asociados a la corrosión o incrustación en usos energéticos, o la perturbación ecológica del medio receptor de un agua residual. La evaluación del proceso idóneo de acondicionamiento debe considerar tanto las impurezas presentes como las especificaciones de calidad final exigidas (Rigola Lapeña, M., 1990).

4.6.1. Calidad y Normatividad del tratamiento de aguas.

En los procesos de ingeniería en general, la consideración clave es la del costo. Las aguas residuales tratadas tienen que cumplir normas específicas de calidad antes de que se puedan volver a usar, o con normas estrictamente definidas antes de que se puedan descargar en un cuerpo de agua. El ingeniero encargado del proyecto, tiene la responsabilidad de cumplir dichos requerimientos a un mínimo costo (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

Cualquier contaminante se puede virtualmente eliminar del agua si se utilizan suficientes procesos apropiados de tratamiento. Se presentan entonces dos

consideraciones: primera, si el costo de remoción está justificado por los beneficios obtenidos, y segundo, ¿qué es lo que se podrá hacer con un contaminante después de su remoción? Dudar de lo justificable de remover del agua un material contaminante podrá parecer injusto, no importa cuál sea el costo. Al establecer esta consideración, el ingeniero debe aclarar lo que significaría *contaminación*. Una definición operable sería la de una condición en la que un medio o el ambiente, se vuelve inadecuado para el fin a que se le destinó. La primera implicación sería que la contaminación no es una condición absoluta sino que depende del medio y del fin propuesto. Por ejemplo, el agua de un río o un lago, se puede considerar suficientemente limpia para fines recreativos, como los paseos en bote o la pesca, pero no sería apropiada para beber directamente. De modo similar, las pequeñas cantidades de sales disueltas en el agua informalmente denominada *dura* de uso común, no dañarían o sería hasta beneficiosa para la mayor parte de las tareas domésticas, pero serían perjudiciales si el agua se usara para llenar un acumulador o alimentar una caldera de vapor (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

La segunda implicación es que resulta un desperdicio de recursos tratar el agua más allá del nivel necesario para el fin destinado. Este aspecto toma especial relevancia, cuando se tienen que establecer los límites máximos permisibles incluidas en las normas, y que se determinan basándose en la evidencia de cuáles serán los niveles de contaminación con probabilidad de riesgo. Después del tratamiento de las aguas residuales se presenta el problema de lo que se ha de hacer con los contaminantes removidos, y se puede afirmar que representa uno de los mayores retos de la ingeniería ambiental. Sólo una parte de los materiales contaminantes se descomponen realmente en la mayoría de los procesos de tratamiento, y el resto aparece en la forma de algún tipo de concentrado. Por tanto, el proceso de tratamiento constituye, de hecho, un proceso de separación donde el agua se separa en un volumen grande de corriente tratada y una menor corriente de contaminantes concentrados. En el caso de los procesos de tratamiento de aguas residuales municipales, por ejemplo, la corriente concentrada está constituida por lodos biológicos y la eliminación de éstos constituyentes pudiera representar aproximadamente la mitad del costo total del tratamiento. Este efecto ha quedado resumido en el aforismo de que nunca es posible deshacerse en su totalidad de la contaminación y solo desviarla a un contexto más aceptable (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

En México, los servicios públicos relacionados con los servicios del agua se presentan en el artículo 115 constitucional y menciona lo siguiente:

III. Los Municipios tendrán a su cargo las funciones y servicios públicos siguientes:
a) Agua potable, drenaje, alcantarillado, tratamiento y disposición de sus aguas residuales; [...] (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.)

Esta facultad se ejerce en el marco de las leyes federales y estatales. Por otro lado, la Ley de Aguas Nacionales tiene por objeto regular la explotación, uso o aprovechamiento de dichas aguas, su distribución y control, así como la preservación

de su cantidad y calidad para lograr su desarrollo integral sustentable (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

Las Normas Oficiales Mexicanas relacionadas con el tratamiento de las aguas residuales son las siguientes:

- NOM-001-SEMARNAT-2021. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales y bienes nacionales.
- NOM-002-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
- NOM-003-SEMARNAT-1997. Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicio al público.
- NOM-004-SEMARNAT-2002. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes en lodos y biosólidos para su aprovechamiento y disposición final.
- NOM-014-CONAGUA-2003. Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.
- NOM-015-CONAGUA-2007. Características y especificaciones de las obras y del agua para infiltración artificial a acuíferos.

4.6.2. Clasificación de Tratamiento de Aguas Residuales.

Son muchos los tratamientos utilizados para el tratamiento de aguas, pero se pueden incluir dentro de los cinco procesos siguientes (Figura 1): (Departamento de sanidad de Nueva York, 2004).

- 1) Tratamiento preliminar o pretratamiento.
- 2) Tratamiento primario.
- 3) Tratamiento secundario.
- 4) Cloración.
- 5) Tratamiento de los lodos.

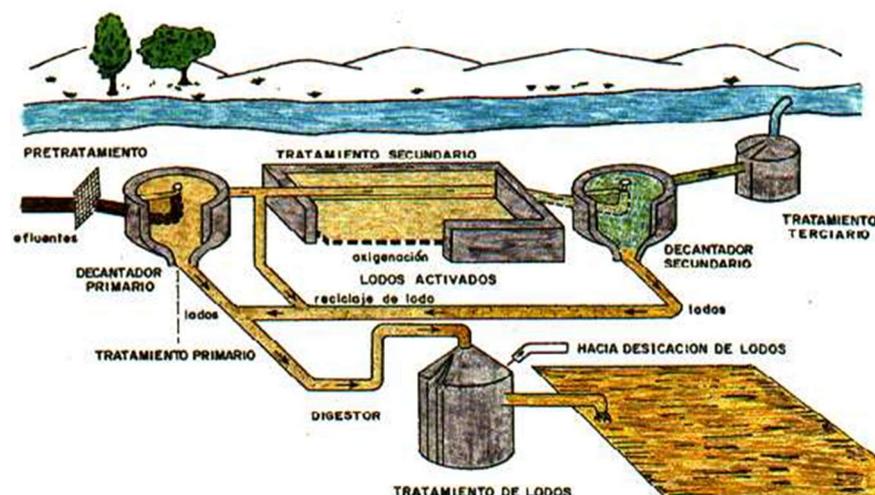


Figura 1: Etapas del proceso de tratamiento de aguas residuales. Se esquematiza una planta de tratamiento de aguas y como están conectadas las diferentes etapas del tratamiento (Ochoa Biphán, 2016).

4.6.2.1. Tratamiento preliminar.

El propósito del pretratamiento es remover, reducir o modificar constituyentes del agua residual que puedan causar problemas operacionales o incrementar el mantenimiento de los equipos electromecánicos, por tal motivo es práctica común y recomendada que se encuentren previos a los equipos de bombeo. Los constituyentes a remover en esta etapa consisten en sólidos gruesos, materiales inertes abrasivos, sólidos flotantes o grasas (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

Para el tratamiento preliminar se emplean comúnmente los siguientes dispositivos:



- 1) Rejas de barras o más finas (Figura 2).
 - 2) Desmenuzadores, ya sea molinos, cortadoras o trituradoras.
 - 3) Desarenadores.
 - 4) Tanques de presentación.
- (Departamento de sanidad de Nueva York, 2004).

Figura 2: Ejemplo de utilización de rejas de barras para el desbaste, que es una operación unitaria física utilizada para remover sólidos de gran tamaño, que puedan perturbar el funcionamiento normal de las unidades posteriores (*iAgua.es, 2016*).

4.6.2.2. Tratamiento primario.

Para este tratamiento se separan o eliminan la mayoría de los sólidos suspendidos, aproximadamente de un 40 a un 60 por ciento, mediante el proceso físico de asentamiento de tanques de sedimentación. Cuando se agregan ciertos productos químicos en los tanques primarios, se eliminan casi todos los sólidos coloidales, así como los sedimentables, es decir de un 80 a un 90 por ciento de sólidos suspendidos. El propósito fundamental de los dispositivos en este tratamiento consiste en disminuir suficientemente la velocidad de las aguas negras para que puedan sedimentar los sólidos. A estos dispositivos se les conoce como tanques de sedimentación. Estos tanques de sedimentación pueden dividirse en cuatro grandes grupos:

- 1) Tanques sépticos.
- 2) Tanques de doble acción, como son los de Imhoff y algunas otras unidades patentadas.
- 3) Tanques de sedimentación simple con eliminación mecánica de lodos.
- 4) Clarificadores de flujo ascendente con eliminación mecánica de lodos.

Cuando se utilizan productos químicos, como auxiliares, se utilizan:

- 1) Unidades alimentadoras de reactivos.

- 2) Mezcladores.
- 3) Floculadores (Figura 3).

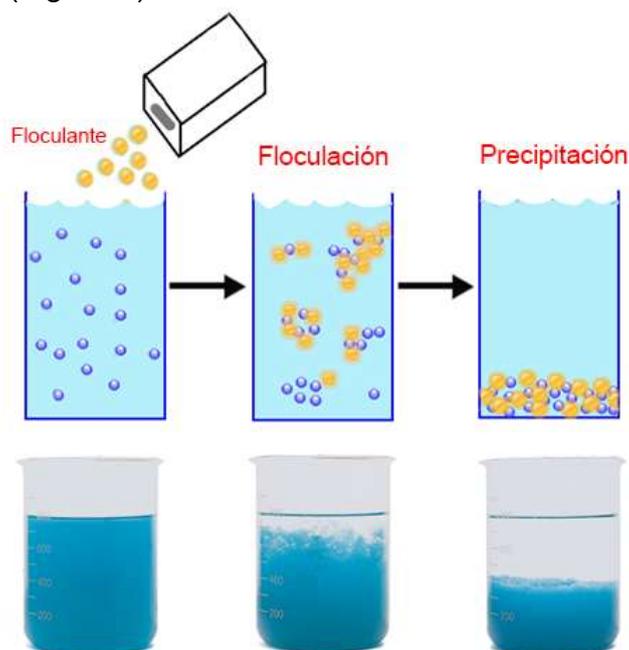


Figura 3: Floculación: utilización de sales inorgánicas (floculante) con la finalidad de provocar floculación de partículas en suspensión y su posterior precipitación (Ochoa Biphán, 2016).

En muchos casos, el tratamiento primario es suficiente para que se pueda permitir la descarga del efluente a las aguas receptoras, sin que interfiera con el uso adecuado de dichas aguas (Departamento de sanidad de Nueva York, 2004).

4.6.2.3. Tratamiento secundario

El tratamiento secundario se emplea cuando las aguas negras contienen sólidos orgánicos en suspensión o en solución que los que puedan ser asimilados por las aguas receptoras sin oponerse a su uso normal adecuado. En este sentido, las operaciones unitarias de separación física no son suficientes para alcanzar la calidad de agua requerida para los diferentes usos de dichos cuerpos, debido predominantemente a los contaminantes solubles, los cuales son removidos mediante procesos bioquímicos (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

La estabilización de la materia orgánica mediante procesos bioquímicos consiste en su conversión en productos finales estables como dióxido de carbono o nitrógeno. Mediante estos procesos, también se logra la formación de consorcios microbianos que son removidos mediante una operación física posterior. Con esta separación sólido líquido, se consigue la concentración y reducción de los contaminantes a volúmenes que son manejables para un tratamiento y/o disposición adecuada.

Los procesos bioquímicos de tratamiento se clasifican desde tres perspectivas: la primera: transformación bioquímica (remoción de materia orgánica soluble; estabilización de materia orgánica insoluble y conversión de materia inorgánica insoluble); la segunda: ambiente bioquímico, relacionado con los aceptores de electrones (aerobio, anóxico y anaerobio); y la tercera: configuración del reactor, concerniente a la forma en que los microorganismos crecen en el sistema

(suspendidos en el líquido sometido a tratamiento o adheridos a un soporte sólido) (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

En los reactores de crecimiento adherido o biomasa fija, los microorganismos crecen formando una biopelícula sobre un soporte sólido ya sea natural o sintético. Esto significa que los donadores y aceptores de electrones, así como todos los nutrientes, llegan hasta los microorganismos contenidos en la biopelícula por difusión u otros procesos de transporte de masa. Los tres principales reactores de este tipo son los filtros rociadores, discos biológicos rotatorios y los reactores de lecho fluidizado (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

Los equipos que se utilizan para este tratamiento son:

- 1) Filtros goteadores con tanques de sedimentación secundaria.
- 2) Tanques de aireación: (Figura 4)
 - a) lodos activados con tanques de sedimentación simple.
 - b) aeración por contacto.
- 3) Filtros de arena intermitentes.
- 4) Estanques de estabilización.

(Departamento de sanidad de Nueva York, 2004)



Figura 4: Tanques de aireación: Se realiza una depuración aeróbica donde se utilizan microorganismos como bacterias, protozoarios, entre otros; para la depuración de contaminantes disueltos que son utilizados como fuente de carbono y energía (Ochoa Biphan, 2016).

4.6.2.4. Tratamiento terciario

El tratamiento terciario, es la serie de procesos destinados a conseguir una calidad del efluente superior a la del tratamiento secundario convencional. Su finalidad es eliminar la carga orgánica residual y sustancias no eliminadas en los tratamientos secundarios, por ejemplo, los nutrientes, fósforo y nitrógeno. Estos procesos empleados en este tratamiento son biológicos, o fisicoquímicos, siendo el más empleado el fisicoquímico (Departamento de sanidad de Nueva York, 2004).

Los procesos físicos químicos se presentan cuando la transformación de los componentes del agua residual es mediada por reacciones químicas en conjunto con operaciones unitarias. Los principales procesos unitarios de este tipo incluyen la desinfección, adsorción en carbón activo, oxidación, oxidación avanzada, intercambio iónico, ultrafiltración (se describe en la Figura 5), ósmosis inversa, electrodesinfección, membranas cerámicas y neutralización química. Se emplean en la remoción de nutrientes, metales pesados y compuestos orgánicos y en la desinfección del efluente antes de su descarga a los cuerpos receptores (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

Los procesos físico químicos son aditivos y para la remoción de algún constituyente del agua residual, es necesario la adición de otra sustancia, lo que resulta en un incremento de los sólidos disueltos, a diferencia de las operaciones físicas y los procesos biológicos. Así mismo, otra desventaja de estos procesos es el manejo, tratamiento y disposición de una mayor cantidad de lodos producidos, así como costos variables de los químicos empleados. No obstante, este tipo de procesos es de utilidad cuando se requieren resultados rápidos y con gran efectividad, con una huella de construcción menor, a expensas de mayores costos por el suministro continuo de reactivos (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

La oxidación química involucra el uso de agentes oxidantes como cloro y ozono para el cambio en la composición química de un compuesto. En la cloración se destruyen las bacterias o algas y se inhibe su crecimiento. Un problema frecuente con este proceso se presenta cuando existe una cantidad elevada de amoníaco, el cual reacciona con el cloro y forma cloraminas. En el caso del ozono se produce por la descarga de voltaje con la presencia de oxígeno. La aplicación del ozono resulta en un incremento en la concentración del oxígeno disuelto en el efluente, lo cual es benéfico para el cuerpo receptor. A diferencia de la cloración, la ozonación no genera sólidos disueltos ni cloraminas y por lo tanto, se aplica en la desinfección de efluentes que descargan en cuerpos de agua ambientalmente sensibles (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

Los procesos electroquímicos ofrecen varios enfoques prometedores para la prevención y la solución de problemas de contaminación. Esta técnica se ha utilizado con éxito para el tratamiento de aguas residuales domésticas, aguas residuales de la curtiduría, aguas residuales fenólicas, compuestos refractarios orgánicos contaminantes, lixiviados de vertederos, y compuestos orgánicos poliaromáticos (Departamento de sanidad de Nueva York, 2004).



Figura 5: Ultrafiltración con membrana tubular: La ultrafiltración es un proceso de filtración de membrana que busca eliminar sólidos suspendidos, bacterias, virus, etcetera con la finalidad de producir agua con muy baja cantidad de sedimentos. Las membranas tubulares se usan para aplicaciones de agua residual para líquidos viscosos o de muy mala calidad (ECOPRENEUR, 2017).

4.6.2.5. Desinfección

El objetivo primordial de los procesos de desinfección, como parte del tratamiento de aguas residuales es la desactivación o destrucción de los microorganismos patógenos que puedan encontrarse en el agua residual municipal. A diferencia de la esterilización, proceso que conduce a la destrucción total de los organismos, no todos los organismos se destruyen durante el proceso (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

En el tratamiento de aguas residuales, las tres categorías de organismos entéricos de origen humano de mayores consecuencias en la producción de enfermedades son las bacterias, los virus y los quistes amibianos. Es de suma importancia que las aguas residuales sean tratadas adecuadamente antes de realizarse las actividades de desinfección para que la acción de cualquier desinfectante sea eficaz (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

La cloración (Figura 6) es el proceso de desinfección de aguas residuales más comúnmente usado. El proceso incluye la adición de cloro o hipoclorito al agua residual. Cuando se usa cloro, este se combina con agua para formar ácido hipocloroso (HClO) y ácido clorhídrico (HCl). El ácido hipocloroso es el desinfectante primario en el agua. En aguas residuales, los desinfectantes primarios son las especies de monocloroaminas. Por lo tanto, la tendencia del ácido hipocloroso para disociarse a ácido hipoclorito debe evitarse manteniendo un pH menor de 7.5. La demanda de cloro se determina mediante la diferencia entre el cloro suministrado y la concentración del cloro residual, medido después de un tiempo de la aplicación del cloro, usualmente de 15 a 30 minutos. El tanque de contacto de cloro cuenta con baffles para tener buen mezclado y evitar los atajos del flujo. La cloración usada en desinfección tiene el objetivo de prevenir la proliferación de enfermedades, el control de crecimientos de algas y producción de olores (Comisión Nacional del Agua, CONAGUA, s.f.).

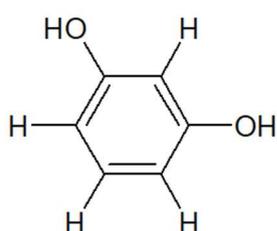


Figura 6: Cloración: Las aguas residuales son expuestas a una concentración definida del desinfectante, durante un tiempo de contacto controlado para poder eliminar los microorganismos patógenos que se encuentran dispersos (El agua potable, s.f.).

4.7. Características y propiedades del resorcinol.

El resorcinol ha sido ampliamente conocido como un compuesto químico notable en la química orgánica, ayudando a científicos investigadores y tecnólogos a investigar y desarrollar tecnologías modernas en los diversos campos de la química. Debido a su estructura única, el resorcinol proporciona productos químicos y tecnologías fascinantes que no se pueden sintetizar a partir de muchos químicos orgánicos. El resorcinol es un fenol dihidroxilado cristalino blanco que tiene un olor aromático característico débil y con un sabor amargo dulce (Durairaj, 2005).

Este compuesto también se conoce como resorcina, metadihidroxibenceno, 1, 3-dihidroxibenceno, 1,3-bencendiol y 3-hidroxifenol. Estructuralmente, el resorcinol químico puede representarse de la siguiente manera (Figura 7): (Durairaj, 2005).



Fórmula Empírica: $C_6H_6O_2$

Peso molecular: 110.11 g/mol

Figura 7. Estructura del Resorcinol

El resorcinol es tribolumiscente y, por lo tanto, su cristal puede emitir luz cuando se golpea o se muele, los cristales en forma de aguja de resorcinol pueden ponerse rosados al exponerse a la luz y al aire, o por contacto con el hierro; además es higroscópico y también recoge humedad cuando se expone a una atmósfera húmeda; su solubilidad en agua es 1100 g/L a 20°C. La presencia de humedad en el resorcinol puede reducir el punto de congelación, aumenta la tendencia al apelmazamiento y puede causar decoloración. Al exponerse a la luz, el aire y los vapores químicos, el

resorcinol puede formar cuerpos de color. Cuando se expone a los vapores de amoníaco, el resorcinol desarrolla un color azul. El contacto del resorcinol con metales que no sean aluminio o acero inoxidable también puede causar oscurecimiento del producto (Durairaj, 2005).

Si se calienta hasta su descomposición, emite humo acre y humos irritantes (Subramanyam & Mishra, 2008). Se derrite a 108.8°C y tiende a volatilizar, este compuesto tiene la tendencia a sublimar a su punto de fusión. El resorcinol es muy soluble en agua, la densidad de soluciones de agua de resorcinol parece aumentar la concentración del resorcinol, además es soluble en etanol, amoníaco líquido, sulfuro de hidrógeno líquido, acetona, benceno, cloroformo, nitrobenceno, amoníaco, piridina, tetracloruro de carbono y dióxido de azufre líquido (Durairaj, 2005).

En cuanto a la reactividad del resorcinol, los átomos de hidrógeno adyacentes a los grupos hidroxilo, es decir, en los átomos de carbono 2, 4 y 6, son particularmente reactivos. El átomo de hidrógeno ubicado en la posición 5 de la molécula de resorcinol es básicamente no reactivo y, por lo tanto, no participa en ninguna reacción química en condiciones normales de reacción. Además, los átomos de carbono presentes en las posiciones 4 y 6 pueden designarse como "beta o β ", el átomo de carbono en la posición 2 puede designarse como "gamma o γ ", y el átomo de carbono de la posición 5 como "alfa o α " (Durairaj, 2005).

4.8. Uso del resorcinol en la industria.

El resorcinol es uno de los químicos disruptores endocrinos, que se utiliza en muchos de los procesos industriales, se ha considerado como una materia prima importante para desarrollar varios tipos de productos incluidos adhesivos, productos de goma, colorantes, explosivos, tintes, curtiembres, procesamiento de alimentos, agricultura, investigación, farmacéutica y cosmética, en medicamentos dermatológicos para tratamiento del acné (Durairaj, 2005).

Se encuentra en los efluentes descargados de la fabricación de papel y pulpa, textiles, acero, petroquímica, refinación de petróleo, caucho, tintes, plásticos (Durairaj, 2005).

El mayor usuario de resorcinol es la industria del caucho. Se sabe que estas uniones son resistentes a muchos tipos de condiciones, incluyendo agua hirviendo, alta humedad y la mayoría de los solventes, excepto las soluciones altamente cáusticas. Los adhesivos a base de resorcinol se han utilizado ampliamente en la unión de materiales de madera, particularmente en la construcción de vigas y arcos de madera laminada. En la fabricación de adhesivos sintéticos para aplicaciones específicas, varias materias primas se hacen reaccionar con resorcinol. Las materias primas más importantes que a menudo reaccionan con resorcinol provienen de la familia de los aldehídos alifáticos. Comenzando desde el miembro más bajo, a saber, el formaldehído, hasta los miembros más altos de la serie de aldehído alifático, se han utilizado diversos aldehídos, incluidos acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído,

etcétera, en la síntesis de diferentes resinas resorcinólicas y adhesivos para numerosas aplicaciones de alto rendimiento (Durairaj, 2005).

A pesar de que su tonelaje es relativamente bajo, el uso de resorcinol en tintes oxidativos para el cabello y cremas anti-acné y agentes exfoliantes es relevante para la exposición del consumidor. La industria cosmética utilizó un total de 150 toneladas de resorcinol en tintes oxidativos para el cabello en el año 2000. En los tintes oxidativos para el cabello, el resorcinol está regulado al 5 % o menos, en la práctica, sin embargo, muchos fabricantes limitan el nivel de resorcinol libre en los tintes oxidativos para el cabello al 1.25 %, en champús y lociones capilares (Durairaj, 2005).

4.9. Resorcinol como contaminante.

4.9.1 Resorcinol en Normas Oficiales Mexicanas.

El resorcinol como residuo presente en agua, no es considerado específicamente en las normas de SEMARNAT en materia de agua ni en las normas de CONAGUA, mencionadas con anterioridad, es por este motivo que se enlistan las siguientes NOM's.

La SEMARNAT es la secretaria encargada de establecer la legislación ambiental en México, menciona en la NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de residuos peligrosos; al resorcinol en el Listado 4: clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (tóxico crónicos) que clasifica su toxicidad de acuerdo al Código de Peligrosidad de Residuos (CPR) como Toxicidad del ambiente crónica (SEMARNAT, 2006).

La toxicidad ambiental se establece cuando una sustancia o mezcla de sustancias ocasiona un desequilibrio ecológico; toxicidad ambiental, se subdivide en toxicidad aguda y la toxicidad crónica (SEMARNAT, 2006).

La toxicidad aguda, es el grado en el cual una sustancia o mezcla de sustancias puede provocar, en un corto periodo o en una sola exposición, daños o la muerte de un organismo. Y la toxicidad crónica, es una propiedad de una sustancia o mezcla de sustancias de causar efectos dañinos a largo plazo en los organismos, generalmente a partir de exposiciones continuas o repetidas y que son capaces de producir efectos cancerígenos, teratogénicos o mutagénicos (SEMARNAT, 2006).

Con base en esta norma para considerar un compuesto como un residuo peligroso debe de presentar al menos una de las características consideradas en el acrónimo CRETIB: corrosivo, reactivo, explosivo, tóxico ambiental, inflamable, y biológico-infeccioso (SEMARNAT, 2006).

Para poder determinar si un compuesto es tóxico se lleva a cabo una prueba de extracción para determinar la composición del residuo y si éste es peligroso por su toxicidad al ambiente; el método se llama “método PECT” (PECT; Procedimiento de extracción de constituyentes tóxicos), en el cual se obtiene un lixiviado llamado Extracto PECT, a partir del cual se determinan los constituyentes tóxicos del residuo, así como su concentración con la finalidad de identificar si éste es peligroso por su toxicidad al ambiente. Este procedimiento está descrito en la NOM-053-SEMARNAT-1993 (Anexo 1) (SEMARNAT, 1993).

El resorcinol recibe la clasificación de Toxicidad del ambiente crónica, y esta clasificación se recibe cuando el extracto PECT contiene cualquiera de los constituyentes tóxicos listados en la Tabla 2 de la NOM-052-SEMARNAT-2005 en una concentración mayor a los límites ahí señalados, dicha tabla se cita en el Anexo 2 (SEMARNAT, 2006).

De acuerdo con las técnicas espectroscópicas, que se han utilizado para el estudio y el análisis del resorcinol se han obtenido, los siguientes espectros:

-Espectro ultravioleta (UV)

El resorcinol, es un compuesto constituido por dos grupos funcionales orgánicos: un aromático y dos hidroxilos. Se observa en el espectro ultravioleta (UV) (Figura 8),

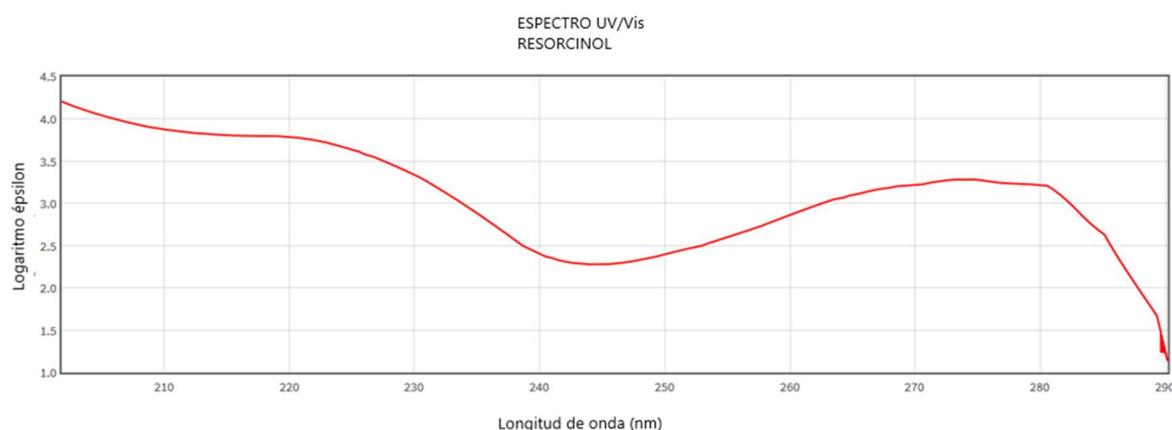
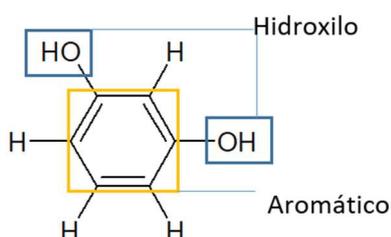


Figura 8: Espectro ultravioleta donde se identifican los grupos funcionales a diferentes longitudes de onda (*Institute of Energy Problems of Chemical Physics, RAS, 2007*).



dos longitudes de onda máxima, correspondientes al haz de luz incidido sobre un compuesto translúcido. De acuerdo con el espectro, el grupo aromático se encuentra ubicado en la longitud de onda entre 210 y 220 nm y una absorbancia máxima de 3.8, mientras que el grupo funcional hidroxilo, tiene una longitud de onda entre 270

y 280 nm y una absorbancia máxima aproximada de 3.2 (Sanabria, Rudas, & Martinez).

-Espectro infrarrojo (IR)-Resorcinol

Otra técnica para identificar los componentes del resorcinol es la espectroscopia infrarroja, obteniendo espectro infrarrojo, donde cada perturbación del haz de luz infrarroja revela una banda característica para poder identificar una estructura de un grupo funcional (*Institute of Energy Problems of Chemical Physics, RAS, 2007*).

En este espectro de absorción infrarroja del resorcinol (Figura 9), indica la presencia de alcoholes en dos regiones del IR: la primera entre $3650-3590\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al grupo hidroxilo, posee una transmitancia de 0.65. La segunda región se encuentra en un intervalo de $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ que pertenece a los enlaces C-O (Sanabria, Rudas, & Martinez).



Figura 9. Espectro de absorción infrarroja del resorcinol (*Institute of Energy Problems of Chemical Physics, RAS, 2007*).

El grupo de los aromáticos se observa en tres regiones: la primera y la segunda corresponden al enlace C-H en un intervalo de $700-850\text{ cm}^{-1}$ (intensidad media) y la otra en $3000-3300\text{ cm}^{-1}$ (intensidad débil); la tercera región pertenece a los enlaces C-C en un intervalo de $1400\text{ y }1600\text{ cm}^{-1}$. Las transmitancias de estas regiones son aproximadamente de 0.3, 0.25 y 0.2 (Sanabria, Rudas, & Martinez).

De acuerdo a los anteriores espectros se dice que el resorcinol está conformado por un grupo aromático y dos grupos hidroxilo, el grupo aromático corresponde al benceno, el cual es mencionado en el Anexo 2, límites máximos permisibles para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT (Anexo 2), en el apartado de Constituyentes Orgánicos Volátiles, de la norma NOM-052-SEMARNAT-2005, por lo tanto se comprueba teóricamente que el resorcinol es un compuesto tóxico de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana (SEMARNAT, 2006).

El resorcinol de igual manera se menciona en la NOM-054-SEMARNAT-1993, Que establece el procedimiento para determinar la incompatibilidad entre dos o más residuos considerados como peligrosos por la NOM-052-SEMARNAT-2005.

Esta norma nos presenta mediante tablas las incompatibilidades de los residuos al tener contacto con otras mezclas o residuos, formando reacciones violentas y negativas para el equilibrio ecológico y el ambiente (SEMARNAT, 1993).

En este caso el resorcinol se menciona en el Grupo 31: fenoles, cresoles (y sus isómeros) de acuerdo con el Anexo 3. Tabla de incompatibilidad, de esta norma este grupo de compuestos es incompatible con los grupos 1, 2, 8, 18, 21, 25, 30. En el Anexo 4.a, se mencionan los grupos reactivos con los que son incompatibles, así como su código de reactividad y en el Anexo 4b, su significado de cada letra del código de reactividad y la consecuencia de la reacción (SEMARNAT, 1993).

En base a lo descrito en la Anexo 4a, las reacciones que se pueden producir con el resorcinol son en general reacciones exotérmicas, que producen gases inflamables; es por esto por lo que los efluentes que contienen resorcinol no pueden ser desechados al ambiente ya que es un compuesto altamente tóxico para el ambiente ya que su estabilidad del anillo aromático lo hace persistente en el medio ambiente.

4.9.2. Resorcinol, residuo en la industria.

No se dispone de mediciones de las liberaciones de resorcinol durante la producción, el uso y la eliminación, ni de las recientes concentraciones de resorcinol en el efluente de las plantas de tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, deben estimarse las emisiones de resorcinol principalmente en la hidrosfera y la atmósfera durante los pasos del ciclo de vida de producción o uso industrial (Hahn, Kielhorn, Koppenhofer, Wibbertmann, & Mangelsdorf, 2006).

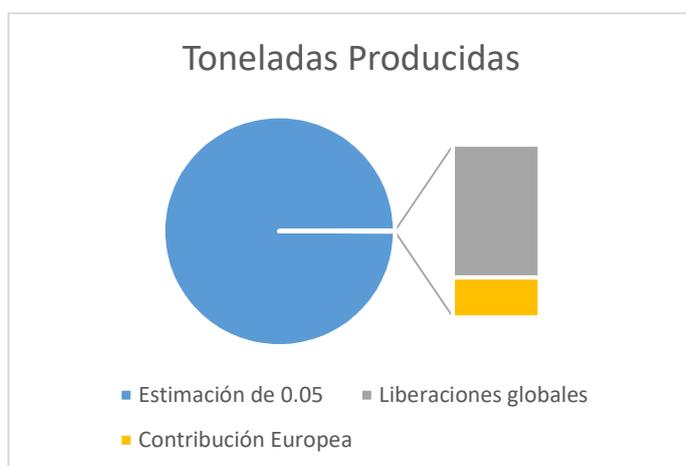


Gráfico 3. Toneladas producidas de resorcinol con una estimación del 0.05%.

Las plantas de producción son fuentes puntuales para las liberaciones de resorcinol, que se produce en sólo unas pocas plantas especializadas; además que deben considerarse como intermediarios centrales en la biodegradación de numerosos compuestos orgánicos. Aunque no existen cuantificaciones, se esperarían liberaciones de procesos de producción de menos del 0.05 %. Usando esta estimación de 0.05 % y un consumo anual de 44 800 toneladas, las liberaciones globales serían 22.4

toneladas por año, con una contribución europea de 6.75 toneladas por año (Grafico 3).

Al menos algunos fabricantes aplican una política de "no liberación" para las corrientes de residuos acuosos. Se estima en 0.3%, la liberación en el aire 0% y en el suelo 0.01% (Grafica 4) (Hahn, Kielhorn, Koppenhofer, Wibbertmann, & Mangelsdorf, 2006).



Grafico 4. Liberación de resorcinol en el medio ambiente

Como resultado de esta estimación en Europa, los usos en la industria del caucho y como adhesivo para madera son los más relevantes para las emisiones al aire. Para el compartimento de agua, las liberaciones por el uso de resorcinol en tintes para el cabello y productos farmacéuticos son las más importantes (Hahn, Kielhorn, Koppenhofer, Wibbertmann, & Mangelsdorf, 2006).

En la industria del caucho, que consume el más alto tonelaje de resorcinol, el porcentaje de pérdida de resorcinol durante la producción de neumáticos es de alrededor de 0.1 %. La mayoría de el resorcinol perdido en el procesamiento de neumáticos se elimina del aire de extracción por los depuradores a base de agua (el resorcinol es altamente soluble) y luego es tratada fuera del sitio en aguas residuales tratadas en plantas. Suponiendo que los depuradores tienen al menos un 80 % de efectividad, la cantidad total si el resorcinol llega a las plantas de aguas residuales europeas de esta fuente sería de alrededor de 5 toneladas anuales, y posiblemente 1.5 toneladas adicionales podrían llegar a la atmósfera. Según el documento del escenario de emisiones de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico) sobre aditivos en la industria del caucho, la ventaja de los auxiliares tecnológicos (agentes de unión) que quedan en el producto de caucho es del 99.9 %. Por lo tanto, la liberación a las aguas residuales puede estimarse en 0.1 % (igual a 6.48 toneladas por año) (Hahn, Kielhorn, Koppenhofer, Wibbertmann, & Mangelsdorf, 2006).

Sin embargo, para las emisiones para el suelo y el aire, la OCDE, estima en emisiones al aire del 0.1 % (equivalentes a 6.48 toneladas por año) y al suelo del 0.05 % (igual a 3.24 toneladas por año). Las emisiones adicionales son el resultado de la abrasión

de los neumáticos y las emisiones de los lixiviados de los vertederos. No se ha detectado resorcinol en lixiviados de caucho curado y en otros trabajos de extracción. Aunque el trabajo continúa sobre este tema, es imposible identificar ningún mecanismo significativo para las liberaciones o resorcinol del caucho curado. En consecuencia, actualmente no se pueden atribuir emisiones a las fases en uso o al final de la vida útil del resorcinol en neumáticos de caucho (Hahn, Kielhorn, Koppenhofer, Wibbertmann, & Mangelsdorf, 2006).

4.9.3. Resorcinol, Compuesto Disruptor Endocrino (EDC).

El resorcinol, en numerosos *in vivo* hechos en pruebas de ratas y estudios epidemiológicos de humanos han demostrado que este compuesto interfiere con las hormonas tiroideas triyodotironina (T3) y el metabolismo de la tiroxina (T4), causando interrupciones en actividad tiroidea (Figura 10), el resorcinol puede ser absorbido a través de la piel o pulmones causando intoxicación en los seres vivos expuestos (Sze-mun Lam, 2013).

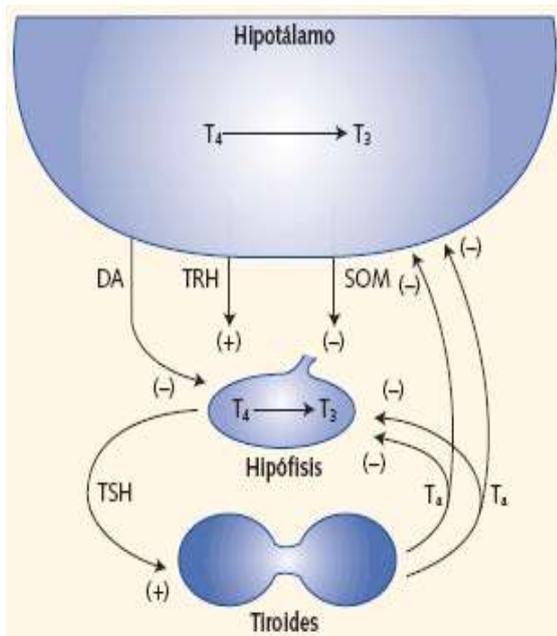


Figura 10. Sistemas de regulación de la secreción de la glándula tiroides (Fundación Iberoamericana Down21, 2006).

El tiroides es una glándula situada en la parte anterior del cuello, responsable de la secreción de las hormonas tiroideas: tiroxina ó T4, y triyodotironina ó T3. Estas hormonas regulan aspectos importantes del crecimiento, el desarrollo y las funciones de las células y órganos a lo largo de toda la vida, incluidas las neuronas de nuestro cerebro.

Cuando la secreción de la tiroides (hormonas T4 y T3) disminuye, se estimula compensatoriamente la secreción del TSH (tirotropina).

Esta alteración causa hipotiroidismo clínico (elevación de las cifras de TSH con descenso de las cifras de T4 y T3) (Fundación Iberoamericana Down 21, 2006).

A los compuestos que actúan sobre los sistemas biológicos a las dosis y concentraciones en que se encuentran en los

medios naturales, exponiendo a un organismo a estas sustancias químicas que pueden interferir con el sistema hormonal que es el responsable de la mensajería química del cuerpo; se conocen como disruptores endocrinos (EDC) o también conocidos como contaminantes hormonales, perturbadores hormonales o alteradores hormonales; los EDC (Rivas, Granada, Jiménez, Olea, & Olea, 2004).

Los compuestos disruptores endocrinos (EDC) al interactuar con el sistema endocrino, inducen efectos potencialmente debido a su capacidad para:

- 1) imitar la acción de las hormonas endógenas.

- 2) antagonizar la acción de las hormonas.
- 3) alterar su patrón de síntesis y metabolismo.
- 4) modular los niveles de los receptores correspondientes (Rivas, Granada, Jiménez, Olea, & Olea, 2004).

El sistema endocrino es uno de los sistemas principales que tienen el cuerpo para comunicar, controlar y coordinar el funcionamiento del organismo (Figura 11). Trabaja con el sistema nervioso y el reproductivo, con los riñones, intestinos, hígado y con la grasa para ayudar a mantener y controlar:

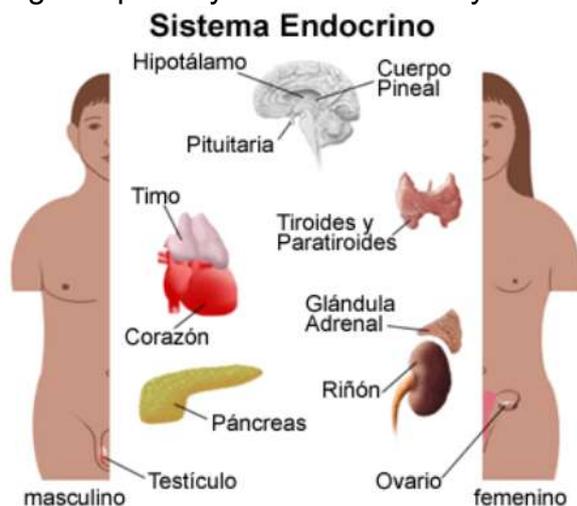


Figura 11. Sistema Endocrino (Ruiz Díaz, 2013).

- 1) Los niveles de energía del cuerpo.
- 2) La reproducción.
- 3) El crecimiento y desarrollo.
- 4) El equilibrio interno de los sistemas del cuerpo (llamado homeostasis).
- 5) Las reacciones a las condiciones al ambiente (por ejemplo, la temperatura), al estrés y a las lesiones.

El sistema endocrino desempeña estas tareas por medio de una red de glándulas y órganos que producen, almacenan o secretan ciertas hormonas (Ruiz Díaz, J.A., 2013).



Figura 12. Eccema crónico liquenificado de párpados secundario a la cocamidopropilbetaina presente en un cosmético (González, 2013).

Nota: En la Figura 12, se muestra un caso de Dermatitis alérgica de contacto de cosméticos (DAC), que es producida por ingredientes sensibilizantes como el resorcinol, presentes en los productos cosméticos.

La exposición humana al compuesto disruptor endocrino resorcinol, puede ocurrir en sitios de producción, en el efluente de flujo, a través de su uso en aplicaciones farmacéuticas, cosméticas (Figura 12) y en cigarros, también se encontró como contaminante en el agua de la superficie y en agua subterránea filtrada. Además, se ha reportado un caso donde una mujer embarazada ha tomado resorcinol accidentalmente por vía oral lo que ha provocado intoxicación produciendo dolor de garganta, taquicardia, falta de aliento, temblores, inconsciencia, somnolencia e insuficiencia respiratoria, convulsiones e hipotermia, muerte del feto (Duran, y otros, 2004) así como náuseas, vómitos, diarrea, edema pulmonar, depresión del sistema nervioso central, además pocos días después de la intoxicación puede haber metahemoglobinemia y lesión hepática (Subramanyam & Mishra, 2008).

5. TRATAMIENTOS PARA LA DEGRADACIÓN DE RESORCINOL.

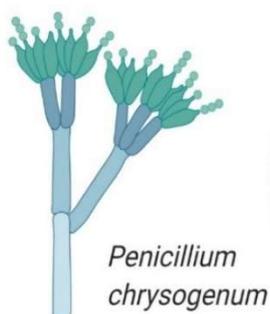
El resorcinol puede ser removido de la corriente de desechos por métodos convencionales como físicos, biológicos y procesos químicos. Como ejemplos se incluyen adsorción por carbón activado, biodegradación anóxica, degradación aeróbica, biodegradación abiótica catalizada por birnessita (mineral de la clase de los minerales óxidos). Recientemente, ha habido un creciente interés en la aplicación de nuevas tecnologías, llamadas Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs), una posible alternativa de los métodos de remediación de contaminación de xenobióticos (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

5.1 Tratamiento por microorganismos.

La biodegradación por cultivos microbianos de fenol y sus derivados sustituidos han sido el foco de varios investigadores en los últimos 50 años. Muchos investigadores han hecho intentos para lograr la biodegradación del catecol y y demas derivados de los fenoles (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003). Para la degradación por medio de bacterias, se utiliza al resorcinol como fuente de carbono (Aleksieva, Ivanova, Godjevargova, & Atanasov, 2002).

Los estudios muestran que hay un número limitado de microorganismos, especialmente bacterias, capaces de degradar aeróbicamente el resorcinol, la salinidad en la mayoría de los efluentes industriales es un inhibidor factor que puede ser aún más tóxico o estresante que los mismos compuestos fenólicos. El uso de microorganismos adaptados a la sal que son tolerantes a las altas salinidades y que eliminan los contaminantes de los efluentes salinos puede evitar la necesidad de eliminación de sal por métodos fisicoquímicos costosos (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

5.1.1 Degradación de resorcinol con una cepa de *Penicillium chrysogenum* CLONA2 bajo estrés osmótico.



La cepa *P. chrysogenum* CLONA2 (Figura 13), se aisló el hongo de una mina de sal en Algarve (Portugal) era capaz de crecer a 1000 mg/L de resorcinol en medio sólido. Se estudió en medio mineral con 58.5 g/L de cloruro de sodio usando resorcinol como única fuente de carbono.

Figura 13. Mokobi (2020). *Penicillium chrysogenum*.

La cepa fúngica mostró la capacidad de degradar hasta 250 mg/L de resorcinol (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

La eficacia de la degradación de resorcinol y fenol fue comparada, esta cepa elimina el fenol más rápido que resorcinol. Cuando el fenol y el resorcinol estaban en matrices de sustrato binario, el fenol mejoraba la degradación del resorcinol y la carga orgánica disminuía con respecto a las matrices de mono sustrato (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Para investigar el efecto del resorcinol en *Penicillium chrysogenum* CLONA2 en agar Czapek Dox (CDA) sin sacarosa y complementado con 5.9 % de NaCl. Las placas de agar contenían 0, 50, 100, 200, 300, 500 y 1000 mg/L de compuesto fenólico y fueron incubados a 25 ± 1 °C durante 7 días. Las colonias fueron cultivadas aeróbicamente en 100 mL de complejo estéril (MC) por 3 días (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Todos los cultivos líquidos fueron incubados a 25 ± 1 °C en una centrifuga en una incubadora shaker operando a 160 rpm en la oscuridad para evitar la fotodegradación de compuestos aromáticos (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

La eficiencia de la degradación de resorcinol y fenol por la cepa fúngica se investigó inoculando 10 % de precultivo de *Penicillium* en Erlenmeyer de 250 mL con 50 mL de medio mineral; se usaron tres replicas por prueba con 275 mg/L de compuesto fenolico (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Las concentraciones de fenol y resorcinol fueron monitoreadas hasta un tiempo de incubación de 96 h. La biomasa seca microbiana se estimó gravimétricamente, posteriormente se cuantificaron las concentraciones de resorcinol y fenol por cromatografía líquida de alto rendimiento (Sistema HPLC L-7100 LaChrom, Merck), con un sistema de bomba cuaternaria y L-7400 UV como detector. Con este método los compuestos aromáticos podrían separarse y obtener las concentraciones estimadas en 10 minutos (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

El incremento de la biomasa no era significativo cuando se usaron compuestos fenólicos como única fuente de carbono y energía. El carbono orgánico del cultivo discontinuo de compuestos aromáticos se estimó determinando la desintegración del carbono orgánico disuelto (DOC) medido después de la filtración usando un analizador de COT (Carbón Orgánico Total) (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Se utilizó un método de DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno) para cuantificar la biodegradación de compuestos fenólicos sobre 5 días para controlar la caída de presión de gas en el sistema cerrado, como consecuencia del consumo de oxígeno durante la biodegradación. Todos los experimentos se realizaron en reactores consistentes de cabezales de medición y botellas de vidrio con una trampa de CO₂

(se agregaron 0.3 g de NaOH en cada trampa) con 164 mL de volumen de muestra (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Se utilizaron matraces erlenmeyer como reactores discontinuos. Una muestra de 50 mL se tomó en cada matraz erlenmeyer de 250 mL. Cada muestra contenida en medio mineral (MMFe) con diferentes concentraciones de resorcinol, fenol o una mezcla de ambos como fuente de carbono. Se mantuvieron a 25 ± 1 °C y agitado a 160 rpm, las concentraciones de compuestos aromáticos fueron inferiores a 2 mg/L (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Todos los hongos se desarrollan a partir de una espora, que actúa como un análogo de las semillas en las plantas. Al germinar las esporas, dan lugar a la hifa mediante crecimiento apical. Es decir, ocurre una extensión de la célula original desde un punto, que se desarrolla unidireccionalmente, en búsqueda de un ambiente con nutrientes. Una vez que lo encuentra, se ramifica en todos los sentidos, cubriendo y colonizando el espacio. De lo contrario continua hacia adelante hasta encontrarlos (GAMV65, 2016).

De acuerdo con los resultados obtenidos, se realizaron experimentos en medio sólido para determinar en qué medida el crecimiento apical de *P. chrysogenum* CLONA2 se vio afectado por la presencia de resorcinol y fenol. Cuando se inoculó la cepa con 50 mg/L de resorcinol, se observa un ligero crecimiento apical. Los resultados muestran que para todas las concentraciones aplicadas solo la muestra con 1000 mg/L, se caracterizó por una clara disminución de su crecimiento. Por lo tanto, el sistema de resorcinol es caracterizado por una tasa de extensión apical casi constante (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Cuando se inoculó *P. chrysogenum* en presencia de fenol, se observó un efecto negativo ya que con concentraciones bajas de fenol aumentó el crecimiento apical y luego disminuyó (Figura 14). A concentraciones superiores a 300 mg/L (500 y 1000 mg/L) se inhiben completamente el crecimiento fúngico (Figura 14) (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

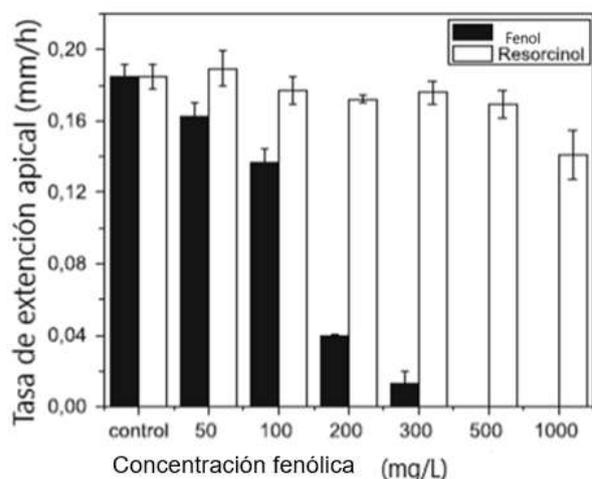


Figura 14. Comparación de las tasas de extensión apical (mm / h) de *P. chrysogenum* medio sin sacarosa y suplementado con diferentes concentraciones de resorcinol y fenol (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

El fenol tiene un efecto más tóxico que el resorcinol. Un estudio sobre los efectos tóxicos de los compuestos fenólicos (resorcinol, catecol e hidroquinona) en la actividad microbiana del suelo informó que adición de altas concentraciones de estos compuestos a las muestras de suelo resultaron en recuentos microbianos bajos (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Cultivos discontinuos con resorcinol como única fuente de carbono se realizó para determinar su efecto en *P. chrysogenum* CLONA2 sobre su capacidad de crecimiento

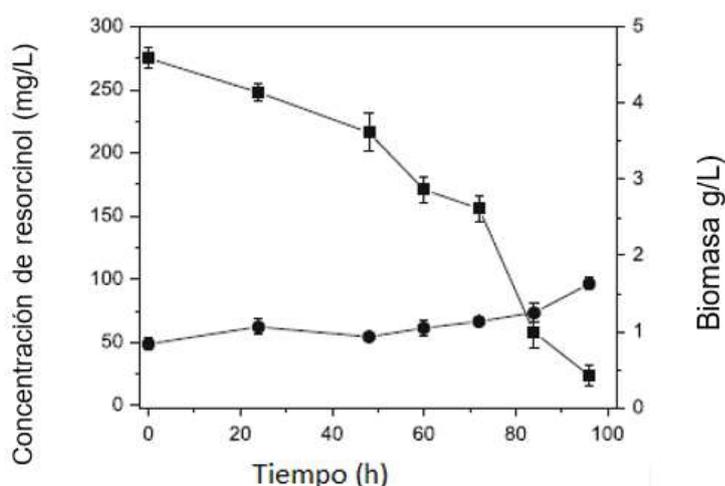


Figura 15. Eliminación de resorcinol y crecimiento de *P. chrysogenum* CLONA 2 en medio mineral con 275 mg/L de resorcinol y 58.9 g/L de cloruro de sodio: los cuadros rellenos indican la concentración del resorcinol; los círculos rellenos indican la concentración de biomasa (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

y eliminación de xenobióticos en medios líquidos (MMFe) (Figura 15) (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Como no se detectó pérdida abiótica de resorcinol, la disminución de la concentración de resorcinol en la presencia de cultivos fúngicos se puede atribuir por completo a la biodegradación. Los resultados demuestran que *Penicillium* puede utilizar resorcinol como único carbono y fuente de energía (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

No se observa un aumento significativo en la biomasa durante las primeras 80 h de cultivo, lo que sugiere que en experimentos con 275 mg/L de resorcinol no hubo correlación entre la disminución de las concentraciones de resorcinol en el cultivo y producción de biomasa. Después de 80 h de incubación se produce aumento en la biomasa con un valor de 1.63 g/L a las 100 h de cultivo. Esto puede indicar que el hongo conduce primero toda la energía para la producción de enzimas de degradación de resorcinol. Durante este tiempo no se realizó un crecimiento significativo y la concentración de biomasa permanece constante (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Parece improbable que el uso de la energía disponible para mantener la integridad celular sería la explicación para estos valores de biomasa (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Se ha utilizado el método de DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno), el cuál es confiable para estudios de degradación xenobiótica; los experimentos se llevaron a

cabo en medio con resorcinol y fenol. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3. Durante los primeros dos días de incubación hubo una clara fase de retraso. En el ensayo realizado con resorcinol como única fuente de carbono, la fase de retraso fue más larga que con fenol (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Tabla 3. Ensayo respirométrico con resorcinol o fenol como única fuente de carbono durante 8 días de incubación (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Compuesto aromático (275 mg/L)	Tiempo (d)					
	1	2	3	4	5	8
Resorcinol DBO ^a	23	56	120	190	240	340
Fenol DBO ^a	36	80	160	230	300	420
Control ^b DBO ^a	65	125	160	180	195	240

a. Demanda bioquímica de oxígeno en tiempo t (mg/L)

b. Sin adición de compuesto aromático.

Durante la fase de retraso, las enzimas inducibles son sintetizadas y en este período, el concentrado xenobiótico disminuye lentamente. Esto está de acuerdo con el perfil de degradación de resorcinol por *Penicillium* presentado en la Figura 15. Después de la fase de retraso un aumento en el consumo de oxígeno se observa, al cuarto día de incubación, el consumo de oxígeno es mayor en cultivos con fenol y resorcinol que sin compuestos fenólicos (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

De acuerdo con los parámetros cinéticos el fenol es más fácil de degradar que el resorcinol por *P. chrysogenum* CLONA2, la biodegradación se estimó a partir de diferentes concentraciones iniciales de ambos compuestos, que van desde 50 hasta 300 mg/L (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Los resultados de cultivos discontinuos con resorcinol o fenol como única fuente de carbono en medio mineral (MMFe), carbono orgánico disuelto, eficiencia ADR (Tasa de Degradación de Amonio), y pH después de 84 h, se resumen en la Tabla 4. En cultivos de fenol es mayor la eficacia de ADR y la disminución de carbono orgánico disuelto que con resorcinol. Se redujo el carbono orgánico disuelto de 275 a 83.1 mg/L para cultivos de resorcinol. No se observaron diferencias significativas en el pH final de ambos cultivos. Además, se observa una constante de saturación media superior para resorcinol como sustrato que indica que la cepa prefiere fenol a resorcinol como sustrato. Este resultado es inesperado ya que el efecto inhibitorio sobre el crecimiento de hongos fue mayor para fenol que resorcinol; a pesar de la mayor solubilidad de resorcinol en agua (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Tabla 4. Valores de diferentes parámetros de la degradación de resorcinol y fenol después de 84 h (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Compuesto	Concentración inicial S_0 (mg/L)	Carbono orgánico D^a (mg/L)	D^a	pH
Resorcinol	275	83.1	69.8	5.93
Fenol	275	64.1	76.7	5.95

^a eficiencia ARD (detección de resistencia antimicrobiana).

Generalmente las aguas residuales industriales contienen un complejo de mezclas de compuestos, algunos de ellos estructuralmente relacionados. Por lo tanto, la capacidad de eliminación de resorcinol y fenol por *P. chrysogenum* CLONA2 en sistemas de sustrato binario fue analizado. Los experimentos se realizaron en medios minerales (MMFe) con diferentes concentraciones de ambos compuestos (200 mg/L de fenol, 200 mg/L de resorcinol y 100 mg/L de fenol y resorcinol) (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

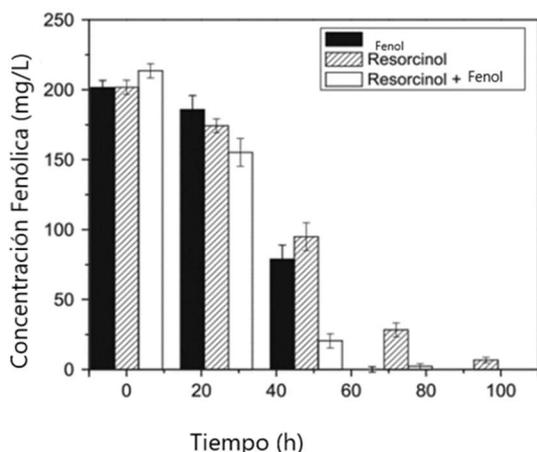
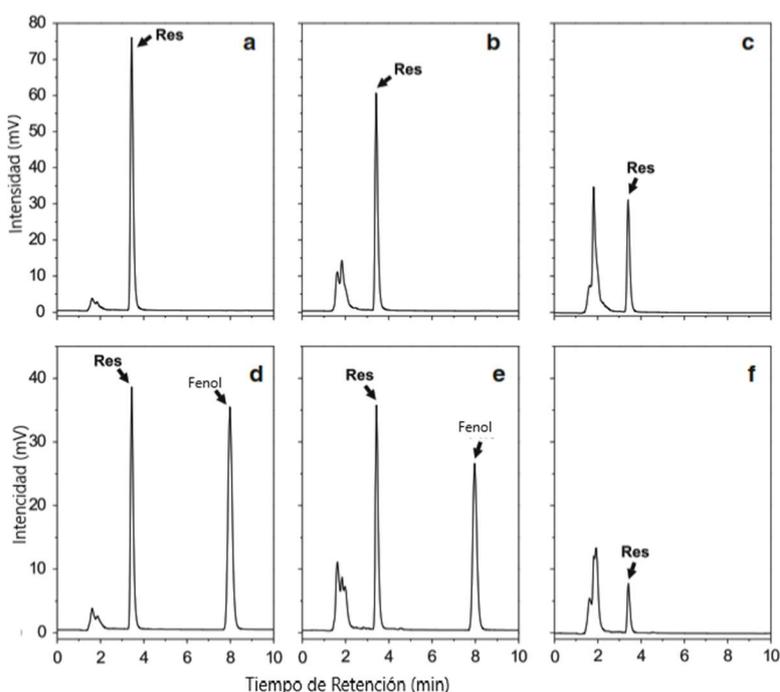


Figura 16. Degradación aeróbica de 200 mg/L de resorcinol, 200 mg/L de fenol y 100 mg/L de resorcinol más 100 mg/L de fenol por *P. chrysogenum* CLONA2 (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

En la figura 16 se observa que la degradación de 200 mg/L de compuestos fenólicos es más rápida cuando el resorcinol y el fenol están presentes simultáneamente en los medios de cultivo. La biodegradación del resorcinol comienza antes para completar la degradación del fenol y no se observó un crecimiento significativo en la mezcla de fenol y resorcinol. La degradación en este sistema binario podría estar relacionado con la presencia de un sistema enzimático capaz de usar fenol y resorcinol como sustratos (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

El análisis por cromatografía líquida (HPLC) (Figura 17) de extractos de cultivo suplementado con 200 mg/L de resorcinol y 100 mg/L de fenol y resorcinol indican la eliminación del resorcinol fue retrasado para sustrato binario en comparación con sustrato mono (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

Figura 17. Análisis por HPLC de caldo de cultivo a las 0 h (cromatograma a y d), 24 h (cromatograma b y e), y 50 h (cromatograma c y f) de *P. chrysogenum* CLONA2 que contiene 200 mg/L de resorcinol (cromatogramas superiores a, b y c) o mezcla de 100 mg/L de resorcinol más 100 mg/L de fenol (cromatogramas inferiores d, e y f). Los picos del resorcinol y fenol (identificados por controles internos) son representados por flechas con las etiquetas Res (resorcinol) y Fenol respectivamente (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).



El porcentaje de resorcinol eliminado con respecto a la concentración inicial de resorcinol fue aproximadamente 2.5 veces mayor en resorcinol que en cultivos con resorcinol y fenol a las 24 horas de fermentación. En el sistema de sustrato binario el fenol se eliminó primero y después de 24 horas, las diferencias fueron más evidentes entre las tasas de eliminación de ambos compuestos fenólicos. Se observó una concentración residual de 1 mg/L después de 96 h de incubación (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

En conclusión, la cepa de *Penicillium chrysogenum* CLONA2 en condiciones de alta salinidad mostró la capacidad para degradar el resorcinol como única fuente de carbono y energía bajo estrés osmótico. Una comparación de la capacidad de la cepa para eliminar resorcinol o fenol mostró que la degradación del resorcinol fue inferior a la del fenol. El porcentaje de resorcinol y la degradación de fenol en sistemas de sustrato binario es más alto cuando están en mezcla. En resumen, se puede encontrar aplicación de la cepa *P. chrysogenum* CLONA2 en la remediación de agua salina contaminada con fenol y resorcinol (Ferreira Guedes, Mendes, & Leitao, 2010).

5.1.2 Cultivos de enriquecimiento desnitrificante.

La biodegradación de resorcinol mediante cultivos de enriquecimiento desnitrificantes se ha estudiado en acuíferos por organismos facultativos que pueden usar nitrato como un aceptor de electrones importante en entornos donde la zona aeróbica está agotada o está poco profunda en comparación con la capa anóxica directamente debajo de ella (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

La contaminación por nitratos es común en los acuíferos donde los fertilizantes han sido muy utilizados y la simultánea presencia de productos químicos aromáticos y nitrato en las aguas subterráneas son un ímpetu para investigar cómo se degradan los compuestos aromáticos en condiciones desnitrificantes (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

La degradación de resorcinol se ha demostrado en condiciones reductoras de nitrato y el aislamiento de una bacteria reductora de nitratos que degrada el resorcinol fue informada por (Gorny, 1994). Los datos de degradación de los dihidroxibencenos bajo condiciones de desnitrificación para determinar si el resorcinol se puede utilizar como única fuente de carbono con nitrato sirviendo como el receptor de electrones terminal, se estudió utilizando cultivos de enriquecimiento desnitrificante en condiciones estrictamente anaerobias, utilizando un inóculo de la marea de Arthur Kill en el estrecho de Nueva Jersey, Estados Unidos; (este es un sitio muy afectado por hidrocarburos de petróleo y otros contaminantes antropogénicos) y se preparó una suspensión de sedimento al 10 % (v/v) en nitrato modificado con trazas de sales y vitaminas, para crear el medio anóxico se eliminó el oxígeno disuelto y se enfrió bajo

argón. Las cepas por triplicado fueron enriquecidas con resorcinol (2.5 M) que se proporcionó como única fuente de carbono para enriquecer bacterias que degradan estos compuestos en condiciones desnitrificantes (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

Se realizaron experimentos de estequiometría para establecer si la degradación de resorcinol estaba acoplada a la desnitrificación disimilatoria. Se tomaron muestras y se congelaron para su posterior análisis del contenido de proteínas. Los cultivos fueron alimentados con 500 μM de resorcinol por 14 días. Se tomó una muestra de cultivo adicional durante el período de incubación para seguir la degradación. Al final se tomaron medidas del punto final para proteínas, nitrato, nitrito, óxido nitroso y N_2 . Para la especificidad del sustrato fue diseñado un experimento para determinar los enriquecimientos nitrificantes para degradar al resorcinol. Los cultivos se establecieron en botellas selladas de 10 mL y se alimentaron con 250 μM de sustrato en presencia de 4 mM (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

Se observó pérdida inicial del sustrato dentro de los 14 días (resultados no mostrados). La actividad de resorcinol podría mantenerse en realimentaciones repetidas de 100 μM (Figura 18) (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

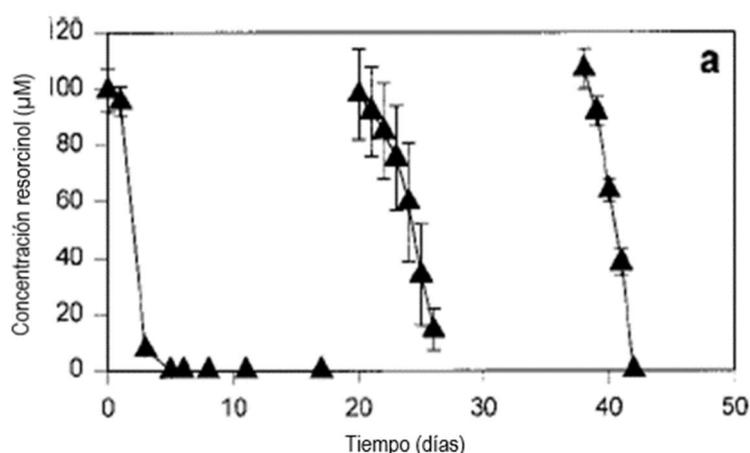


Figura 18. Utilización de resorcinol (1,3-dihidroxibenceno), sobre alimentaciones repetidas (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

Sin sustrato tangible se observó pérdida en los controles estériles, lo que indica que la pérdida del sustrato fue mediada biológicamente. Utilizando resorcinol los cultivos se mantuvieron durante un período de un año por alimentación repetida del sustrato y dilución en medios anaerobios frescos. Sin metabolitos del resorcinol se detectaron a 280 nm de absorbancia por HPLC (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

5.1.2.1 Dependencia de nitratos y nitritos

Para determinar si la utilización de resorcinol dependía de la desnitrificación, los cultivos se lavaron primero y se resuspendieron en medios frescos para eliminar todo el nitrato residual y se alimentaron con resorcinol. Las cepas eran modificadas con nitrato 4 mM o nitrito 4 mM o se dejó sin modificar sin aceptores de electrones inorgánicos como controles (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

El curso del tiempo para la utilización de resorcinol en la presencia de nitrato y nitrito se muestra en la Figura 19. El resorcinol se utilizó en 2 días en presencia de nitrato y dentro de los 16 días en presencia de nitrito. Sin nitrato, el resorcinol se mantuvo estable durante el período experimental, con menos del 17 % de pérdida de resorcinol. Cuando los cultivos sin enmendar recibieron un 4 mM pico de nitrato en el día 4, la utilización de resorcinol procedió después de un breve período de retraso. Las tasas de utilización de sustratos de nitrato y nitrito fueron similares a las de los cultivos que recibieron inicialmente nitrato (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

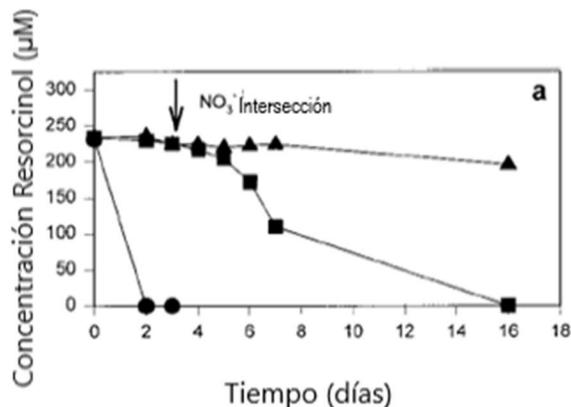


Figura 19. Utilización de resorcinol en presencia de 4 mM de nitrato ●. Sin aceptores de electrones inorgánicos añadidos ▲. Con nitrito 4 mM enriquecido el día 4 ■ (Milligan, 1997).

Para determinar si fue completa la degradación de resorcinol acoplado a la desnitrificación, se determinó la estequiometría comparando el calculado y valores medidos. Cuantificar la oxidación de resorcinol para la reducción de nitratos, los cultivos se lavaron y resuspendieron en presencia de nitrato 8 mM en un sustrato 1 mM. Los cultivos de control no recibieron fuente de carbono (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

Cuando se agotó el resorcinol después de 14 días de incubación, los cultivos fueron analizados para determinar el consumo de nitratos; para la formación de nitrito, óxido nitroso y nitrógeno gaseoso; y para el aumento en proteína. La estequiometría se obtuvo (Tabla 5) midiendo la diferencia entre cultivos alimentados con resorcinol y cultivos control, lo que representó una desnitrificación endógena (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

Tabla 5. Balance de nitrógeno y electrones durante la utilización de resorcinol.

Sustrato	% de carbono convertido en células	Nitrato consumado (mol)	Nitrato producido (mol)	N_2 producido (mol)	e^- producidos (mol)	e^- consumado (mol)	e^- consumado / producido (%)
Resorcinol (62.4 mol)	30	244	0	119	1.166 (a,b,c)	1.190 (d)	102

a) Porcentaje de carbono convertido en células calculado suponiendo que las células tienen 50% de proteína en peso y un 50% de carbono en peso.

b) Cálculo para electrones producidos en base a la siguiente semirreacción: $C_6H_6O_2 + 10H_2O \rightarrow 6CO_2 + 26e^- + 26H^+$

c) Cálculo de la asimilación a las células basadas en la siguiente semirreacciones: $C_6H_6O_2 + 1.2NH_3 + 0.4H_2O - - - - - \rightarrow 1.2C_5H_7O_2N + 2e^- + 2H^+$
d) Cálculo de electrones consumidos en base a las siguientes semirreacciones: $2NO_3^- + 10e^- + 12H^+ - - - - - \rightarrow N_2 + 6H_2O$ y $NO_3^- + 2 + 2H^+ - - - - - \rightarrow NO_2^- + H_2O$.

La tabla 5 ha sido adaptada de "Biodegradation of resorcinol and catechol by denitrifying enrichment cultures" Balance de nitrógeno y electrones durante la utilización de resorcinol." por Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997. Environmental Toxicology and Chemistry, 17(8), página 1459.

Para el resorcinol, se utilizaron 62 μmol de sustrato en 14 días, resultando en un aumento total de proteínas de 1369 μg por encima de los controles (Tabla 5). Esto corresponde al 30 % de resorcinol convertido a la masa celular, basado en el principio de que el porcentaje de proteína por peso en células bacterianas es igual al porcentaje de carbono total en peso. La degradación de resorcinol resultó en la pérdida de 244 μmol de nitrato y la producción de 119 μmol de gas dinitrógeno sin acumulación de ningún nitrito y óxido nitroso. El balance de masa de nitrógeno indicó que se recuperó el 97 % del nitrato eliminado del medio como N_2 . Los valores de los electrones producidos a partir de la oxidación del sustrato se calculan tomando la cantidad medida de sustrato utilizado menos la cantidad de carbono asimilado en la masa celular y usando estos datos en las semirreacciones estequiométricas enumerados en la Tabla 5 (notas a pie de página b y c). Los valores de los electrones consumidos se determinan a partir de los valores medidos de nitrato reducido a nitrito y gas N_2 (Tabla 5, nota al pie d). La porción de electrones consumidos a electrones producidos es una indicación de electrones generados durante la oxidación del sustrato, que se explican por la reducción de los aceptores de electrones medidos en el sistema. El valor del 102 % indica que el resorcinol es mineralizado por los enriquecimientos y demuestra que la utilización del sustrato está acoplada a la desnitrificación (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

Por lo tanto, los resultados de este estudio indican que el resorcinol es biodegradable en condiciones desnitrificantes, su metabolismo está acoplado a la desnitrificación y la degradación no tuvo lugar en ausencia de nitrato o nitrito en los cultivos de enriquecimiento. La estequiometría obtenida por la cuantificación de nitrato, nitrito, N_2 y proteína después de la degradación del sustrato muestra definitivamente que la degradación de resorcinol es por desnitrificación disimilatoria (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

Aunque los resultados anteriores sobre la degradación del resorcinol en condiciones de desnitrificación son limitados, su degradación se ha demostrado previamente en una variedad de otras condiciones anaeróbicas; igualmente se degrada mediante la fermentación además de que se degradan en condiciones reductoras de sulfato (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

Durante la degradación desnitrificante de resorcinol, el sustrato se agotó por completo, sin acumulación de ningún metabolito detectable por HPLC-UV, y no se conocen las vías de degradación (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

La incapacidad del consorcio de cepas que degrada el resorcinol para utilizar fuentes de carbono aromático alternativas es coherente con una cepa facultativa de *Alcaligenes denitrificans* que degrada el resorcinol. El ácido 5-oxo-hexenoico se identificó como un intermedio metabólico durante la degradación del resorcinol en esta cepa, lo que sugiere una ruptura hidrolítica directa del anillo aromático frente a la reducción inicial a una ciclohexanodiona (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

Igualmente se ha aislado una bacteria desnitrificante que degrada el resorcinol que también degrada el benzoato y el 2,4-dihidroxibenzoato. Los extractos libres de células de esta bacteria descarboxilaron 2,4-dihidroxibenzoato a resorcinol sin reducción posterior del anillo. Estos estudios sugieren que bajo condiciones desnitrificantes, el resorcinol se degrada a través de ruptura del anillo sin requerir carboxilación como paso de activación (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

En resumen, el resorcinol ha sido demostrado ser biodegradable junto con la reducción de sulfato, además de la dependencia del nitrato. Los datos estequiométricos vinculan la degradación de estos compuestos libres de la desnitrificación (Milligan, P. W., & Haggblom, M. M., 1997).

5.1.3 Cepa LuFRes1^T de *Azoarcus anaerobius*, bacteria degradante de resorcinol en un medio estrictamente anaeróbico y desnitrificante.

Azoarcus anaerobius (*anaerobius*; no vive en el aire) es una bacteria en forma de bastón, 2.7-3.3µm x 1.5µm de tamaño y móvil. Su metabolismo es estrictamente oxidativo con nitrato como el único aceptor de electrones. El nitrato se reduce cuantitativamente a N₂, mientras que el nitrito se acumula de forma inmediata. El resorcinol se oxida por completo a CO₂ (Hellstern, J.A, 2005).

En experimentos para el enriquecimiento de resorcinol con bacterias reductoras de nitrato, en un medio estrictamente anaerobio, se aisló la bacteria desnitrificante que no pudo usar oxígeno como aceptor de electrones alternativo. Esta bacteria se le denominó cepa LuFRes 1^T, este organismo es descrito como una nueva especie de *Azoarcus anaerobius*. (Springer, Ludwig, Philipp, & Schink, 1998).

La cepa LuFRes 1^T fue originalmente aislada del lodo de aguas residuales bajo condiciones estrictamente anóxicas. La cepa se cultivó en un medio libre de oxígeno y tamponado con bicarbonato y solución SL10 (solución de selenito tungsteno y solución de vitaminas). Este medio contenía menos de 0.05 Mm de iones de amonio (Springer, Ludwig, Philipp, & Schink, 1998).

La fijación de nitrógeno es una propiedad importante de los miembros del género *Azoarcus*, esta habilidad también se estudió en la cepa presente. La cepa LuFRe1^T podría transferirse en medio sin amonio por más de diez generaciones, sin embargo, esto solo fue en presencia de nitrato. No se encontró actividad reductora de acetileno

en estos cultivos con N_2O como aceptor de electrones requiriendo la adición de cloruro de amonio como fuente de nitrógeno. Se concluyó que esta cepa no expresa actividad en nitrogenasa, pero usa nitrato como una fuente de nitrógeno a través del nitrato asimilativo (Springer, Ludwig, Philipp, & Schink, 1998).

Se utilizaron como donadores de electrones al acetato, propionato, butirato, valerato, etanol, propano, lactato, piruvato, fumarato, succinato, fenol y resorcinol para que *Azoarcus anaerobius* obtuviera energía, sin obtener crecimiento, solo obteniendo sustratos completamente oxidados a CO_2 . Sin actividad nitrogenasa pero asimiladora de nitrato. Pero con resorcinol se observó una duplicación del tiempo de crecimiento junto con el nitrato de 4.8 a 7.4 horas, en un rango de pH de 6.5 a 8.2; siendo el pH óptimo 7.2 a una temperatura en un rango de 20 a 32 °C con una temperatura óptima de 28 °C y un crecimiento óptimo en un medio de agua dulce; las concentraciones mejoradas de sal perjudicaron el crecimiento (Springer, Ludwig, Philipp, & Schink, 1998).

La Figura 20, muestra la vía propuesta para el catabolismo anaeróbico del resorcinol en *Azoarcus anaerobius* una bacteria reductora de nitratos. Esta vía procede a través de pasos oxidativos. En el primer paso, el resorcinol es hidroxilado por una enzima unida a la membrana a hidroxihidroquinona (1,2,4-trihidroxibenceno; HHQ) (Philipp & Schink, 2012).

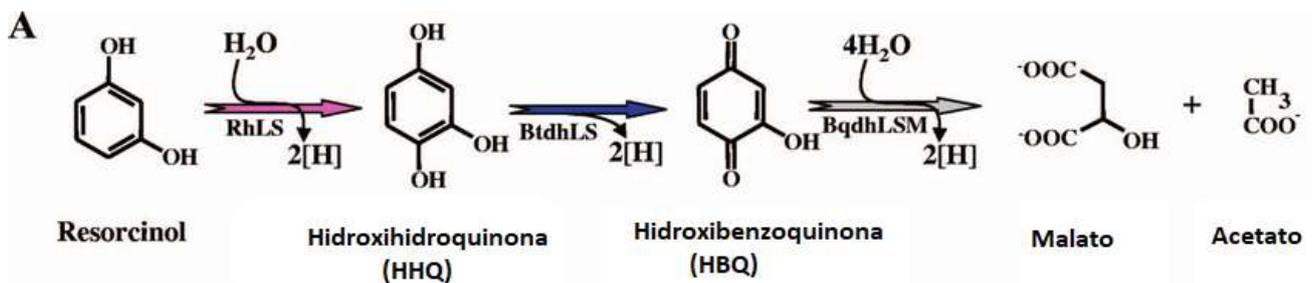


Figura 20. Vía propuesta para el catabolismo anaeróbico del resorcinol en *Azoarcus anaerobius* (Carmona, y otros, 2009)

A) La enzima hidroxilante de resorcinol está codificada por dos enzimas llamadas RhLS, resorcinol hidroxilasa putativa y BtdhLS supuesta deshidrogenasa de HHQ (Hidroxihidroquinona); en el primer paso, el resorcinol es hidroxilado por la unión de la enzima a la membrana a hidroxihidroquinona (1,2,4-trihidroxibenceno; HHQ). La enzima hidroxilante de resorcinol está codificada por dos genes llamados rhLS, que muestra una secuencia alta a identidades a subunidades de fenoles como el pirogalol-floroglucinol transhidroxilasa que es una molibdoenzima. Por lo tanto, es probable que la hidroxilación de resorcinol esté catalizada por una sustancia que contenga una enzima de molibdeno (Carmona, y otros, 2009)

En el segundo paso, HHQ se oxida aún a hidroxibenzoquinona por una HHQ deshidrogenasa unida a la membrana (Philipp & Schink, 2012). La conversión de HBQ (Hidroxibenzoquinona) a acetato y malato requiere la rotura de dos enlaces C-C y la liberación de dos electrones. Esta reacción oxidativa es compatible con un sistema análogo al complejo piruvato deshidrogenasa, que cataliza la reacción de

descarboxilización oxidativa del piruvato a acetil-CoA utilizando tiamina (TPP) como cofactor (Carmona, y otros, 2009).

5.1.4 Degradación anaeróbica de resorcinol por bacteria aislada reductora de sulfato, *Desulfobacterium anilini*.

En un estudio donde se utilizó una bacteria degradadora de anilina que la degradó completamente a CO₂ y NH₃ con reducción estequiométrica de sulfato a sulfuro. Esta cepa fue llamada cepa Anil, la cual posee una forma de barra, es gram-negativa y es reductora de sulfato. La cepa Anil se describe como una nueva especie del género *Desulfobacterium*, *D. anilini*. Se utilizó como enriquecimiento al resorcinol que condujo a una cepa diferente de bacteria reductora de sulfato. Esta cepa solo podía crecer con este sustrato para el enriquecimiento a esta cepa se denominó Re10. Esta cepa oxidó su sustrato completamente a CO y contenían citocromos, monóxido de carbono deshidrogenasa y sulfito reductasa P582. Esta cepa pudo degradar al resorcinol, 2,4-dihidroxibenzoato y a 1,3-ciclohexanodion (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

Para el estudio se usaron como inóculo para enriquecer las cepas de los cultivos: 1. Lodo marino negro del Mar del Norte de la costa cerca de Norddeich en Alemania; 2. Barro negro, rico orgánicamente del Río Marin y Río de la Pergola en Venecia, Italia; 3. Barro negro y anóxico de una zanja contaminada cerca de Constanza Alemania. La cepa Re10 se aisló de especies marinas, cultivos de enriquecimiento inoculados con barro del norte, de la costa del mar (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

La cepa se cultivó bajo condiciones estrictamente anaeróbicas en bicarbonato tamponado y sulfuro además las siguientes cantidades respectivas de NaCl y MgCl / x 6 H₂O se agregaron: 1.0 y 0.5 g a 1 g para medio de agua dulce, 7.0 y 1.3 g para medio de agua salobre, y 20.0 y 3.0 g para medio de agua salada. Además, se agregaron selenita y tungstato de soluciones madre alcalinas estériles a una concentración final de 20 nM. Los cultivos se complementaron con una mezcla de siete vitaminas. Antes de la inoculación, se agregó ditionito de sodio (aproximadamente 200 gM) como agente reductor de una solución madre recién preparada (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

La utilización del sustrato se probó en tubos de 20 mL con tapón de rosca. Se agregó el resorcinol a partir de una solución madre de 0.5 a 2.0 M y iones para el crecimiento como He como donante de electrones, sellado con tapón, se utilizaron tubos o botellas con medio en fase gaseosa 20 % de CO₂ en H₂ (relación, líquido/gas aproximadamente 2/3). La cepa fue incubada en la obscuridad a 28°C (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

Para purificar la cepa se utilizó una repetición de diluciones en agar. La pureza de la cepa aislada se verificó microscópicamente después de ser incubadas mediante pruebas de crecimiento en un medio complejo que contiene extracto de levadura,

fumarato, piruvato y glucosa. Después del crecimiento se mantuvieron a 4°C en la oscuridad. El crecimiento fue seguido por mediciones de turbidez a 500 nm en un espectrofotómetro Spectronic 70 Bausch & Lomb. Todas las pruebas de crecimiento se llevaron por duplicado (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

El número de bacterias reductoras de sulfato fueron determinadas por la técnica del número más probable en presencia del sustrato y como control en ausencia de sustrato (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

Los tubos fueron gaseados con N₂/CO₂, sellados con tapones de caucho incubados a 21 °C durante un período de tiempo de 10 semanas a 6 meses y se verificó periódicamente la producción de sulfuro y crecimiento bacteriano. En tubos positivos se observó un aumento significativo en la densidad óptica y concentración de H₂S. Además, se identificaron citocromos en la fracción citoplasmática en suspensiones de células sonicadas después de la ultra centrifugación (150 000 x g, 2h) registrando la diferencia reducida-menos-oxidada con un espectrofotómetro Shimadzu UV300. La composición de la base de ADN se determinó por calor, desnaturalización (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

Todas las actividades enzimáticas se midieron en extractos de células anóxicas preparado por tratamiento ultrasónico. La actividad del monóxido de carbono deshidrogenasa se determinó fotométricamente (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

Los compuestos aromáticos se cuantificaron registrando espectros de absorción UV/Vis entre 200 y 300 nm en un espectrofotómetro Shimadzu UV300. El acetato fue medido por cromatografía de gases. El sulfuro fue analizado fotométricamente por el método del azul de metileno, por el método gravimétrico de la precipitación del sulfato con cloruro de bario (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

En los enriquecimientos marinos y de agua dulce con resorcinol (1 mM), se observó un crecimiento relativamente rápido de bacterias cocoides. Todos los cultivos produjeron sulfuro de forma intensiva y se transfirieron cada semana. A partir de un enriquecimiento iniciado con lodo de sedimento del Mar del Norte, se aisló en cultivo puro un reductor de sulfato oxidante resorcinológeno de cocoide, cepa Re10 (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

En la Figura 21 se muestra la morfología de la cepa Re10 donde se observa una morfología cocoide de 2 µm, no presentan motilidad, es una bacteria halófila ya que requiere un medio salado en un medio de pH de entre 6.3 a 8.0 y un pH óptimo de 6.7 a 7.7, crece a un rango de temperatura de 20 a 36 °C, siendo la óptima 32 °C, presenta un tiempo mínimo de duplicación de 27 horas; se observa que un factor de crecimiento es la presencia de piridoxamina, pantotenato y tiamina; un suplemento estimulante es el estiércol o el extracto de lodos de depuradora y contiene 48.5 % de moles de guanina y citosina en su ADN (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

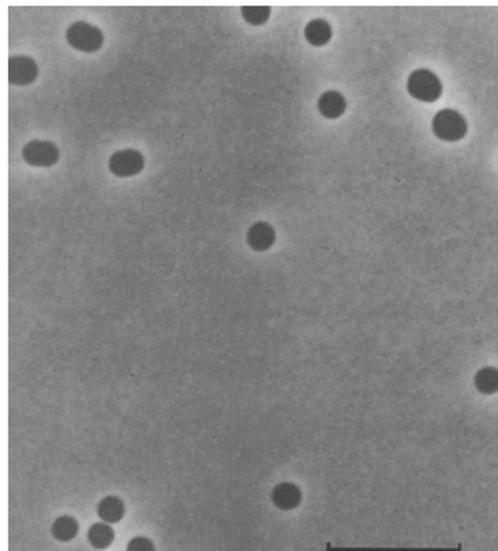


Figura 21. Cepa Re10 aislada al microscopio, la barra equivale a 120 µM (Schnell, S., Bak, F., & Pfennig, N. 1989).

Esta bacteria descrita, fue igualmente probada con diferentes sustratos como fuente de carbono mientras el sulfato sirvió como aceptor de electrones, el 2,4-dihidroxibenzoato a 1 mM y el 1,3-ciclohexanodiona a 1 Mm permitieron el crecimiento de la cepa, pero el que mostró mejores resultados fue el resorcinol como fuente de carbono (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

La estequiometria de la oxidación de resorcinol por la cepa Re10 se determinó a través del sustrato consumido para la síntesis de masa celular mediante la siguiente Ecuación 1 (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989):

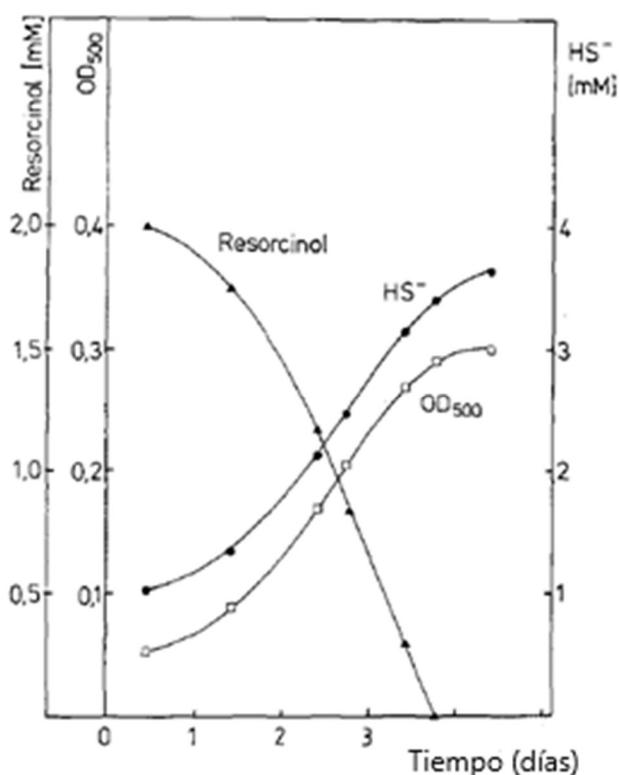
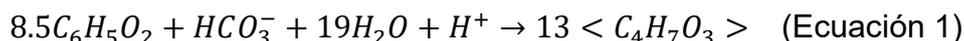
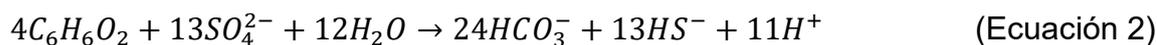


Figura 22. Curso temporal de oxidación del resorcinol por la cepa Re10 ▲ Resorcinol ● Sulfuro ■ Densidad óptica.

La cepa Re10 consumió 2.0 mmol de resorcinol, formando 2.61 mmol de sulfuro y 3 mmol de acetato; formó una masa celular de 43.9 mg/L, asimiló 0.28 mmol de sustrato y se obtuvo una relación molar de H₂S formado sobre el sustrato de 1.52 y un rendimiento de crecimiento de 22.0 g/mol (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

El resorcinol 2 mM fue degradado por la cepa Re10 dentro de 4 días (Figura 22). Si el sustrato se suministró en una concentración inicial superior a 1 mM (Tabla 6), el acetato producido en una concentración de hasta 3.5 mM, y fue oxidado posteriormente sin crecimiento. La oxidación completa del resorcinol por la cepa Re10 puede expresarse por la siguiente Ecuación 2 (H₂S formado sobre resorcinol disimilado fue 3.30; valor teórico: 3.25) (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989):



$$\Delta G^\circ = -\frac{251kJ}{mol \text{ resorcinol}}$$

Tabla 6. Oxidación de resorcinol completa e incompleta por cepa Re10 depende de la concentración inicial del sustrato.

Concentración inicial de resorcinol (nM)	Acetato producido (nM)	Sulfuro producido (nM)	Sulfuro esperado para completar la oxidación (nM)
0.5	0	1.42	1.4
1.0	0	2.37	2.8
1.5	1.16	2.85	4.2
2.0	1.53	3.55	5.6

La vía de oxidación del acetato por los nuevos aislamientos fue estudiada por mediciones enzimáticas en extracto sin células. La cepa Re10 contenía actividad de CO-deshidrogenasa medidas en g/mol de sustrato por minuto y mg de proteína a 30 °C fueron de 0.84. No se pudo detectar la actividad de 2-oxoglutarato ferredoxina-oxidoreductasa (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

Se utilizó la enumeración del número más probable para cuantificar el sulfato degradador de compuestos aromáticos reductores en sedimentos marinos. Se emplearon diluciones utilizando resorcinol como sustrato en una muestra de lodo de la Costa del mar del Norte de la República Federal de Alemania, se encontraron 1.1×10^4 bacterias/mL de sedimento con una morfología de diplococos (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

En conclusión, la cepa Re10 es muy limitada en la utilización de resorcinol como sustrato, pero es muy afín al utilizar al resorcinol o al ácido β -resorcílico deberían ser los principales donantes de electrones en su hábitat natural. Como otras bacterias reductoras de sulfato son capaces de oxidar compuestos de acetato completamente, la cepa Re10, excreta acetato, si se expone a altas concentraciones iniciales de sustrato. Morfológicamente la cepa Re10 se asemeja al género nutricionalmente versátil *Desulfococcus*, sin embargo, la cepa Re10 no es versátil. La cepa Re10 fue depósito en la Deutsche Sammlung von Mikroorganismen, Braunschweig con el número DSM 4661 (Schnell, Bak, & Pfennig, 1989).

5.1.5 Metabolismo de resorcinol en *Trichosporon cutaneum*.

Trichosporon cutaneum (Figura 23), se cultivó con resorcinol como fuente de carbono. El metabolismo del resorcinol comienza con la o-hidroxilación a 1, 2, 4-bencenotriol, que se somete a una fisión de anillos ortopédicos produciendo acetato de maley. El aislamiento de este producto conduce a su descarboxilación e isomeración a ácido trans-acetilacrilico. El acetato de maley se reduce mediante extractos brutos β -cetoacilato con dinucleótido de nicotamida adenina reducido o dinucleótido fosfato de nicotinamide adenine reducido a cosustrato (Gaal & Neujahr, 1979).

La enzima que cataliza esta reacción se separó de la catecol 1,2-oxigenasa, fenol hidroxilasa y enzima lactonizante de muconato en una columna de dietil-aminoetil-Sephadex A50. Como resultado, se purificó unas 50 veces, al igual que la enzima muconatelactonizante. Los metil, fluoro y clorofenoles se convierten en diferentes grados mediante extractos brutos y enzimas purificadas. Ninguno de estos derivados se convierte en acetato de malilo, β -ceto adipato o sus derivados (Gaal & Neujahr, 1979).

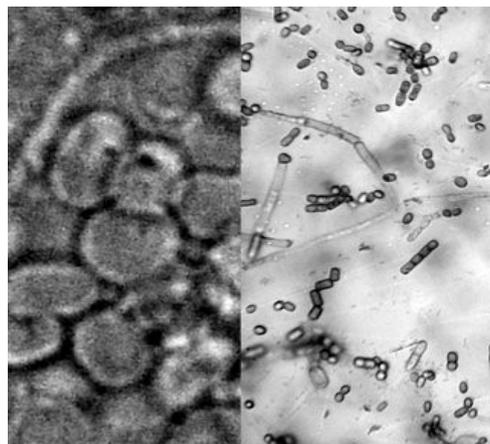


Figura 23. *Trichosporon cutaneum*, es un hongo basidiomicetos, levaduriformes.

Las células cultivadas en resorcinol contienen enzimas que participan en la degradación del fenol y viceversa (Gaal & Neujahr, 1979).

Esta investigación proporciona evidencia de que el resorcinol se metaboliza efectivamente a través del β -ceto adipato. La enzima maley acetato reductasa. Esta enzima participa en la conversión del resorcinol en β -ceto adipato (Gaal & Neujahr, 1979).

Se observan los blastoconidios de la levadura y en el centro un micelio macrosifonado, septado y hialino, lo que lo convierte en un hongo levaduriforme (Rabelo de Carvalho, Bandeira de Melo, Moraes, & Neves, 2008).

Para este estudio se cultivaron cultivos (200 a 1000 litros) de *T. cutaneum* en grandes fermentadores usando resorcinol como fuente de carbono. La pasta celular se almacenó congelada hasta ser interrumpido (Gaal & Neujahr, 1979).

Todas las enzimas se purificaron, se separaron y se estudiaron espectrofotométricamente (Figura 24) a temperatura ambiente. Una unidad enzimática se define como la cantidad de enzima que cataliza la desaparición de 1 μ mol de producto por minuto. La enzima fenol hidroxilasa se determinó siguiendo la desaparición de su cosustrato, fosfato de dinucleótido de nicotiamida y adenina reducido (NADPH) es decir, registrando el cambio en la absorbancia a 340 nm ($-\Delta A_{340}/\text{min}$). La catecol 1,2-oxigenasa se analizó siguiendo la aparición de su producto, ácido cis, cis-muconico (Gaal & Neujahr, 1979).

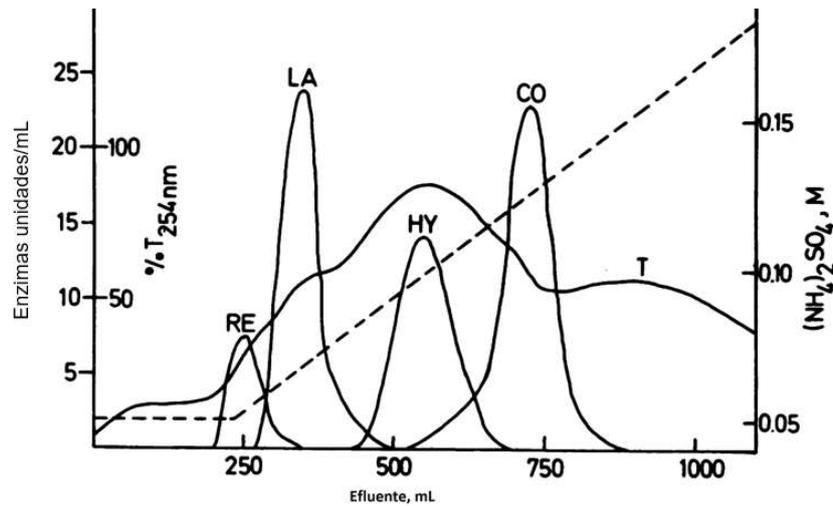


Figura 24. Separación de las enzimas implicadas en el metabolismo del fenol y resorcinol, utilizando una columna de Sephadex de dietilaminoetil. Símbolos: (RE) malilacetato reductasa; (LA) cis, cis-muconato lactonasa; (HY) fenol hidroxilasa; (CO) catecol 1,2-oxigenasa; Concentración de (- - -) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. La columna (2.5 por 35 cm) fue equilibrado con Tris- SO_4 0.02 M (pH 7.6) que contiene mercaptoetanol 1 mM, etilendiaminotetraacético 0.1 mM ácido, dinucleótido de flavina adenina 2 pM y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como se indica. El material aplicado a la columna era de células cultivadas con fenol. Los extractos brutos se pretrataron mediante precipitación con sulfato de protamina, seguido de precipitación con sulfato de amonio y de filtración en gel sobre Sephadex G-50. Cultivado con resorcinol las células produjeron un patrón correspondiente; sin embargo, la cantidad de acetato de maley reductasa fue mayor (ver Tabla 9, página 58) (Gaal & Neujahr, 1979).

En el sistema, 1 unidad de enzima equivale a una disminución de 17.2 unidades de densidad óptica a 260 nm por minuto. El ensayo se realizó en células de 1 cm. Se supone que una unidad de enzima representa una disminución de aproximadamente 1.5 unidades de densidad óptica por minuto (Gaal & Neujahr, 1979).

La concentración de oxígeno se controló con un electrodo de oxígeno Clark. El pH de la mezcla se mantuvo entre 6.5 y 6.9 añadiendo NaOH 1 M. La concentración de acetato de maley se midió enzimáticamente usando acetato de maley reductasa parcialmente purificada en el ensayo espectrofotométrico, con NADPH (Nicotiamida-Adenina Dinucleotido fosfato) como cosustrato. Cuando se completó la reacción con 1,2,4-bencenotriol, el pH se ajustó a 7.5 y la mezcla se filtró. El filtrado constaba de 50 mL de acetato de maley 15 Mm y se almacenó a 4 °C (Gaal & Neujahr, 1979).

Para la incubación con resorcinol, se añadieron porciones de 0.4 mmol de resorcinol mezclado con 0.8 mmol de glucosa-6-fosfato a intervalos de 20 minutos a 300 mL de extracto de células cultivadas con resorcinol, suplementado con 0.05 mmol de fosfato de dinucleótido de nicotinamida y adenina (NADP). Se consumieron aproximadamente 5 mmol de resorcinol durante 3 h. La recuperación global de β -cetoacido, con un punto de fusión de 116 a 118 °C, fue aproximadamente el 25 % del resorcinol consumido (Gaal & Neujahr, 1979).

Se mantuvo en un matraz Erlenmeyer de 1 litro en un agitador rotatorio. Se preparó otra mezcla disolviendo 7 mmol de 1,2,4-bencenotriol y 8 mmol de glucosa-6-fosfato

en 80 mL de fosfato de potasio 0.05 M sin oxígeno (pH 6.5) en un matraz tapado. Una bomba peristáltica transfirió lentamente la última mezcla anaeróbicamente a la mezcla de incubación (Gaal & Neujahr, 1979).

La incubación prosiguió durante 2.5 h. La concentración de oxígeno se controló por medio de un electrodo de oxígeno. La concentración de 1,2,4-bencenotriol se determinó enzimáticamente en muestras pequeñas, utilizando catecol 1,2-oxigenasa purificada. La recuperación global de β -ceto adipato fue de aproximadamente el 10 % del 1,2,4-bencenotriol consumido (Gaal & Neujahr, 1979).

En la incubación con acetato de maley se añadió un total de 0.70 mmol de acetato de maley (47 mL de la solución 15 mM) en porciones de 0.8 mL a 20 mL de extracto de células cultivadas con resorcinol y se dejó que la incubación prosiguiera durante 2 h. La concentración de acetato de maley fue determinada enzimáticamente con acetato de maley reductasa purificado. La recuperación global de β -ceto adipato fue de aproximadamente el 42 % del acetato de maley consumido (Gaal & Neujahr, 1979).

Al finalizar el ensayo se obtuvo la formación de β -cetoácidos por extractos crudos, la Tabla 7 muestra la formación de cetoácidos por extractos brutos de células cultivadas con fenol determinados por descarboxilación catalítica. El consumo de oxígeno con fenol o resorcinol fue de 2 mol de O_2 por mol de sustrato. Esto es consistente con una etapa de hidroxilación seguida de una etapa de escisión del anillo. Los productos de reacción de resorcinol dieron una reacción de Rothera fuertemente positiva (Gaal & Neujahr, 1979).

Tabla 7. Formación de β -ceto adipato por extractos crudos de células cultivadas con fenol en presencia de resorcinol (Gaal & Neujahr, 1979).

Sustrato	Cantidad (μ mol)	Prueba de Rothera	O_2 consumido (μ mol/ μ mol de sustrato)	CO_2 evolucionado (μ mol/ μ mol de sustrato)
Resorcinol	3.0	+	2.04	0.93
	7.5	+	2.02	0.95

El resorcinol dio lugar a la formación de 1 mol de CO_2 por mol de sustrato tras la descarboxilación catalítica de su producto de reacción. Esto es consistente con la formación de 1 mol de β -cetoácido a partir de 1 mol de resorcinol (Gaal & Neujahr, 1979).

El producto de hidroxilación del resorcinol es 1,2,4-bencenotriol. La oxidación no enzimática del 1,2,4-bencenotriol se muestra en la Figura 25 (Gaal & Neujahr, 1979).

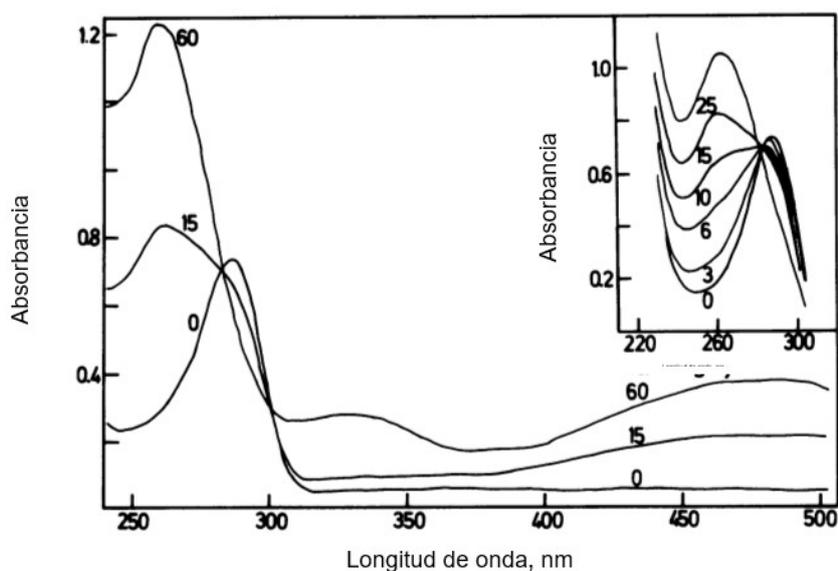


Figura 25. Cambios espectrales durante la oxidación no enzimática del 1,2,4-benzenotriol. Las exploraciones se repitieron como se indica (minutos). La cubeta contenía, en un volumen final de 3.0 mL a 25 °C, 90 pmol de fosfato de potasio (pH 6.5) y 0.5 pmol de 1,2,4-benzenotriol (Gaal & Neujahr, 1979).

La Tabla 8 muestra que los extractos brutos de células inducidas por resorcinol catalizaron la reducción de acetato de maley mediante cantidades estequiométricas de NADPH o NADH. Además, con un sistema de generación de NADPH, la reducción de acetato de maley se indicó por la desaparición de su pico a 243 nm (Gaal & Neujahr, 1979).

Tabla 8. Reducción enzimática de acetato de maley^a (Gaal & Neujahr, 1979).

Acetato de Maley (μmol)	NADPH o NADH oxidada (μmol)
0.00	0.03
0.20	0.24
0.50	0.55

^a Las cubetas de ensayo contenían (volumen final de 3 mL) 0.1 mmol de fosfato de K (pH 6.7); 0.6 μmol de NADPH o NADH; 100 μL de extracto crudo (0.5 mg de proteína); aproximadamente 0.5 U (unidad de masa atómica unificada) de catecol 1,2-oxigenasa y 1,2,4-benzenotriol purificados como se indica. La reacción se inició mediante la adición de 1,2,4-benzenotriol. Después de incubar durante 3 min, se agregaron extracto crudo y NADPH (NADH) y se siguió la reacción espectrofotométricamente a 340 nm.

De estos resultados llegamos a la conclusión de que el β -cetoadipato es un metabolito tanto del fenol como del resorcinol. Sin embargo, la vía β -cetoadipato de la degradación del resorcinol difiere de la degradación del fenol. Las dos vías se indican en la Figura 26 (Gaal & Neujahr, 1979).

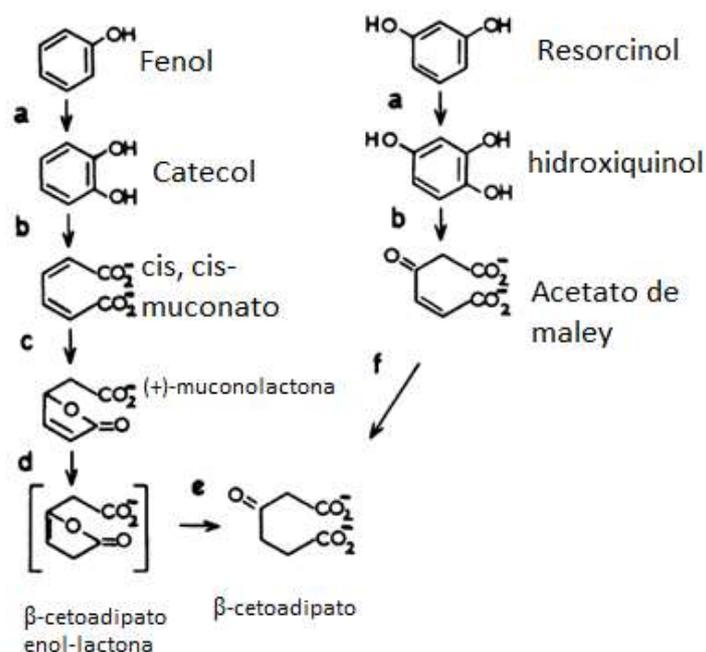


Figura 26. Secuencias metabólicas del catabolismo de fenol y resorcinol en *T. cutaneum*. Las flechas indican enzimas que operan en células cultivadas con fenol o resorcinol. (a) Fenol hidroxilasa; (b) catecol 1,2-oxigenasa; (c) cis, cis-muconato lactonasa; (d-e) actividades delactonizantes, propuestas en analogía a los sistemas bacterianos, (+) - muconolactona isomerasa y enol-lactona hidrolasa; (t) acetato de maley reductasa (Gaal & Neujahr, 1979).

La Tabla 9 muestra que tantos tipos de células contenían todas las enzimas relevantes. Sin embargo, el nivel de malilacetato reductasa fue mayor en las células cultivadas con resorcinol, mientras que los niveles de las enzimas lactonizantes y delactonizantes fueron más altos en las células cultivadas con fenol (Gaal & Neujahr, 1979).

Tabla 9. Actividad enzimática en extractos en crudo de células cultivadas en fenol y resorcinol (Gaal & Neujahr, 1979).

Enzima	Actividad en células cultivadas en:	
	Fenol	Resorcinol
Fenol hidroxilasa	0.24	0.28
Catecol 1,2-oxigenasa	0.56	0.86
cis, cis-enzima lactonizante de muconato	0.61	0.48
Enzima (s) delactonizante (s)	0.33	0.08
Acetato reductasa	0.23	0.65

^a Las células se cultivaron en matraces erlenmeyer en un agitador rotatorio y se recolectaron en la fase midlogarítmica. Para la preparación de extractos crudos y pruebas enzimáticas.

^b Expresado como unidades de enzima por miligramo de proteína.

Los resultados muestran que el resorcinol también se convierte en β -cetoadipato. Los intermedios son 1,2,4-bencenotriol y acetato de maley. Anteriormente, observamos que la escisión enzimática del 1,2,4-bencenotriol produce un pico alrededor de 330 nm. Probablemente esto se debió a una oxidación parcialmente no enzimática. La recuperación de β -cetoadipato después de la incubación con resorcinol o 1,2,4-bencenotriol fue notablemente más bajo que después de la incubación con acetato de maley. Se puede excluir un metabolismo alternativo del 1,2,4-bencenotriol (que no sea por la escisión orto). En un experimento de control que utiliza extractos brutos, 2 μ mol de 1,2,4-bencenotriol dieron 1.86 μ mol de acetato de maley. El 1,2,4-bencenotriol es muy reactivo, especialmente alrededor del pH neutro y en la atmósfera altamente aeróbica requerida para la ruptura del anillo. Por tanto, las bajas recuperaciones dependen de reacciones secundarias espontáneas más que de rutas alternativas del metabolismo del resorcinol (Gaal & Neujahr, 1979).

La evolución de CO₂ en incubaciones de extractos brutos con cresoles puede depender de la descarboxilación de algún otro ácido que no sea β -cetoadipato (Gaal & Neujahr, 1979).

En esta investigación no se ha estudiado el patrón de inducción de las enzimas involucradas en la degradación del fenol y resorcinol, pero los resultados de la Tabla 9 revelan que estamos tratando con un sistema regulador complejo en el que pueden estar involucradas tanto la inducción coordinada como la coincidente. La baja actividad delactonizante en células cultivadas en resorcinol puede ser el resultado de un control regulador independiente de la síntesis de muconolactona isomerasa o β -cetoadipato enol-lactona hidrolasa. De hecho, se demostró que la actividad β -cetoadipato enol-lactona hidrolasa en varias bacterias se expresaba mediante dos enzimas isofuncionales con control regulador independiente (Gaal & Neujahr, 1979).

5.1.6. Degradación de resorcinol por la cepa *Trichosporon cutaneum* R57

Algunas especies de *Trichosporon* se han estudiado ya que expresan una gran capacidad de utilizar diversas fuentes de carbono. Algunas de ellas pueden degradar compuestos aromáticos como el resorcinol. *T. cutaneum* R57 se aisló de una cría de levadura, fue caracterizado y registrado en el Banco Nacional de Microorganismos Industriales y Cultivos Celulares. La cepa se mantuvo en agar de cerveza a un pH 6.0 a 28 °C y fue almacenado a 4 °C (Aleksieva, Ivanova, Godjevargova, & Atanasov, 2002).

Los medios líquidos utilizados para el cultivo fueron los siguientes: el medio sintético MM (KH₂PO₄, 2g; K₂HPO₄, 0.1 g; (NH₄)SO₄, 3.5 g; MgSO₄*7H₂O, 1 g; tiamina, 0.2 g; biotina, 0.005 g; FeSO₄*7H₂O, 0.01 g; MnSO₄*H₂O, 0.01 g; ZnSO₄*7H₂O, 0.01 g) y 0.67 % de base nitrogenada de levadura (YNB, Difco), ambos suplementados con resorcinol (Aleksieva, Ivanova, Godjevargova, & Atanasov, 2002).

El cultivo se realizó en matraces Erlenmeyer de 500 mL, con 50 mL del medio de cultivo, en un agitador a 220 rpm a 28 °C. La suspensión celular se ajustó a una densidad óptica inicial de 0.1 a 640 nm. Los sobrenadantes libres de células fueron analizados por HPLC, en una

columna de fase inversa C₁₈ con metanol-agua (50:50) fase móvil usando un detector UV ajustado a 254 nm (Aleksieva, Ivanova, Godjevargova, & Atanasov, 2002).

Los experimentos realizados fueron para determinar si la cepa investigada fue capaz de crecer y utilizar al resorcinol como única fuente de carbono y energía, los medios sintéticos MM y YNB fueron utilizados para el cultivo y análisis de degradación. Los resultados indicaron la capacidad de degradación de la cepa. Los datos sobre la tasa de degradación del resorcinol (27 h) en ambos medios fueron del 100 %; YNB es el medio más favorable. Las curvas de crecimiento de la levadura se estudiaron con concentraciones de iones similares o superiores a las de las biocuevas de instalaciones de depuración existentes (Aleksieva, Ivanova, Godjevargova, & Atanasov, 2002).

El crecimiento de *T. cutaneum* R57 fue estudiado en ambos medios: YNB que contiene 0.8 g/L de resorcinol y YNB con la misma concentración de resorcinol más 0.3 g/L de fenol (Figura 27). Ambos compuestos fueron utilizados simultáneamente por el mecanismo de degradación cometabólica. El análisis de del sobrenadante del capítulo mostró que en 18 h de cultivo se degradó el resorcinol (Aleksieva, Ivanova, Godjevargova, & Atanasov, 2002).

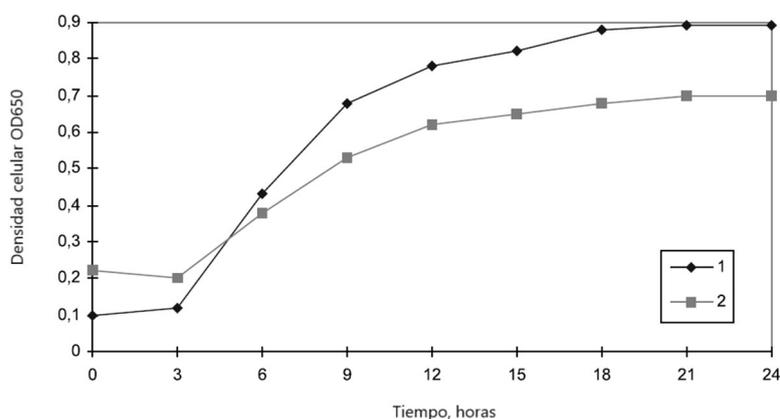


Figura 27. Curva de crecimiento de *Trichosporon cutaneum* R57, cultivadas en (1) resorcinol (0.8 g/L); (2) resorcinol (0.8 g/L) + fenol (0.3 g/L) (Aleksieva, Ivanova, Godjevargova, & Atanasov, 2002).

5.1.7. Vías Alternas para el catabolismo del resorcinol en *Pseudomonas putida*.

Dos cepas de *Pseudomonas putida* aisladas mediante cultivos de enriquecimiento con resorcinol como única fuente de carbono crecían con resorcinol. Se presentan datos que muestran que una cepa (ORC) cataboliza el resorcinol por vía metabólica, genética y mecánicamente distinta de la vía del resorcinol, vía hidroxiquinol y escisión orto-oxigenativa para dar acetato de maley, pero que la otra cepa (01) produce mutantes que utilizan resorcinol. Se demostró que una cepa mutante, denominada 010C, es constitutiva de las enzimas de la ruta del resorcinol. Después del crecimiento de esta cepa en resorcinol, también se inducen dos enzimas de la ruta del resorcinol, a saber, hidroxiquinol 1,2-oxigenasa y acetato de maley reductasa. Por tanto, el hidroxiquinol, formado a partir del resorcinol, sufre reacciones de escisión tanto en orto como en metadiol con la formación subsiguiente tanto de piruvato como de acetato de maley. No se obtuvo evidencia para la expresión de resorcinol hidroxilasa

en la cepa 010C; la actividad de la orcinol hidroxilasa parece ser reclutada para esta reacción de hidroxilación. *P. putida* ORC, por otro lado, posee hidroxilasas individuales para orcinol y resorcinol, que son específicamente inducidas por el crecimiento en sus respectivos sustratos (Chapman & Ribbons, 1976).

Se describen los cambios espectrales asociados con la oxidación enzimática y no enzimática del hidroxiquinol. El acetato de maley se identificó como el producto de la oxidación de hidroxiquinol por extractos parcialmente purificados obtenidos de *P. putida* ORC cultivado con resorcinol. Su metabolismo adicional se redujo dependiente de dinucleótidos de adenina nicotinamida (Chapman & Ribbons, 1976).

De los resorcinoles mononucleares simples, solo el catabolismo del resorcinol y orcinol (3,5-dihidroxitolueno) por *pseudomonas* se ha documentado de forma preliminar. En un estudio anterior concluyeron que su *pseudomona* introdujo un tercer grupo hidroxilo en resorcinol para dar hidroxiquinol, y que éste era el sustrato para una enzima de escisión de anillo orto. El producto de la escisión del anillo tenía las características espectrales de absorción del acetato de maley, y se sugirió que se formaron fumarato y acetato después de la isomerización e hidrólisis (Figura 28) (Chapman & Ribbons, 1976).

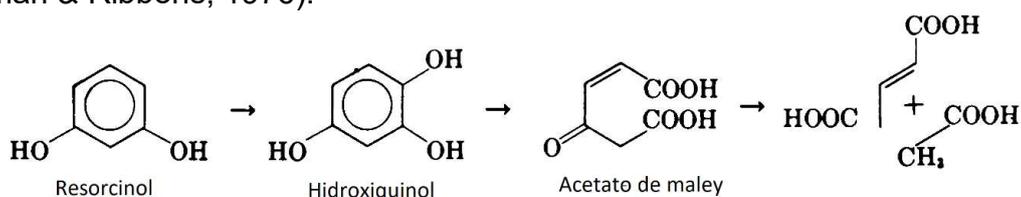


Figura 28. Catabolismo de resorcinol por *Pseudomonas s.p.* (Chapman & Ribbons, 1976)

El orcinol es catabolizado por otras *pseudomonas* fluorescentes a través del intermedio 2,3,5-trihidroxitolueno, pero que este compuesto sufre una meta escisión entre los átomos de carbono 1 y 2, con la consiguiente formación de acetato y piruvato mediante dos reacciones hidrolíticas sucesivas del producto de fisión del anillo (Figura 29) (Chapman & Ribbons, 1976).

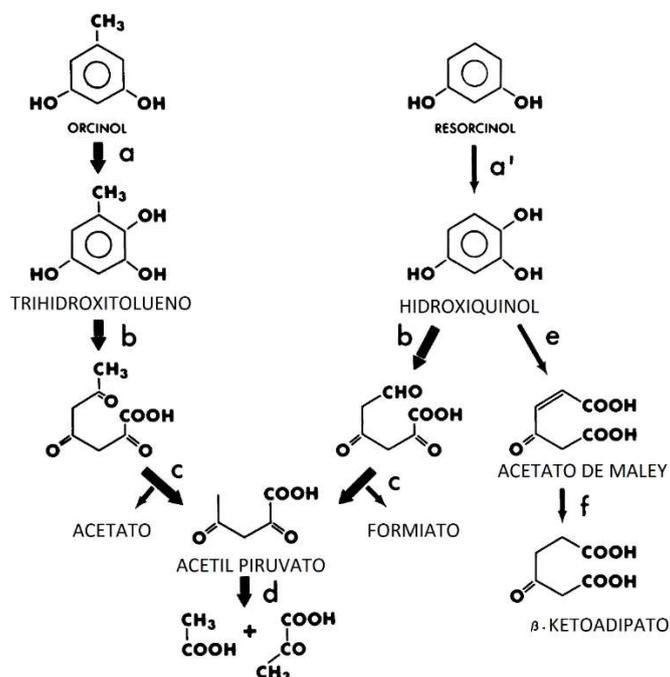


Figura 29. Secuencias metabólicas para el catabolismo del resorcinol utilizadas por *P. putida* ORC y *P. putida* 010C. Las flechas claras indican enzimas inducidas específicamente para el catabolismo del resorcinol. Las flechas gruesas indican las enzimas constitutivas de la ruta del orcinol presentes en *P. putida* O1 OC, que también son inducidas en *P. putida* ORC y O1 por orcinol y que catalizan la formación de piruvato a partir del resorcinol. (a) Orcinol hidroxilasa; (a') resorcinol hidroxilasa; (b) 2,3,5-trihidroxitolueno 1,2-oxigenasa; (c) 2,4,6-trioxoheptanoato hidrolasa; (d) acetilpiruvato hidrolasa; (e) hidroxiquinol 1,2-oxigenasa; (f) acetato de maley reductasa (Chapman & Ribbons, 1976).

Hemos observado previamente que las células cultivadas con orcinol de dos cepas de *Pseudomonas putida* también fueron capaces de oxidar el resorcinol y, recíprocamente, las células cultivadas con resorcinol oxidaron el orcinol. No se sabía si el orcinol y el resorcinol eran sustratos inespecíficos de las enzimas de una única ruta metabólica que podrían transformar ambos compuestos o si el orcinol y el resorcinol inducen específicamente enzimas de vías catabólicas separadas para su propio catabolismo, cualquiera de los cuales podría mostrar una especificidad superpuesta para el sustratos e intermedios análogos (Chapman & Ribbons, 1976).

Dos cepas de *P. putida* designadas 01 (por D. W. Ribbons) y ORC (por P. J. Chapman) fueron obtenidas mediante enriquecimiento en estrías de orcinol en medios de agar selectivos y aislando colonias individuales. *P. putida* O1OC se seleccionó de la cepa 01 mediante sembrado en agar de sales minerales suplementado con resorcinol como fuente de carbono. Todas las cepas se mantuvieron en inclinaciones de agar nutritivo (Chapman & Ribbons, 1976).

Se obtuvieron cultivos líquidos de *P. putida* inoculando medios minerales a pH 6.8-7.1. Las fuentes de carbono utilizadas fueron orcinol y resorcinol (0.05-0.1 %) y succinato (0.1 %). Los cultivos se incubaron generalmente de 30 a 33 °C durante 16 a 20 h antes de la recolección en la fase logarítmica tardía de crecimiento. Los medios

sólidos se prepararon mediante la adición de agar de iones marca Oxoid® del no. 2 (Chapman & Ribbons, 1976).

Los extractos de células se prepararon sedimentos celulares lavados suspendidos en 2 a 3 volúmenes del tampón estándar seguido de un pase a través de una prensa francesa, por exposición a ultrasonidos de 5 a 20 °C. Los extractos brutos empleados para todos los experimentos fueron las fracciones de sobrenadante obtenidas después de la centrifugación a una FCR (Fuerza Centrifuga Relativa) de 20 000 x g (es decir, a una fuerza centrifuga 20 000 veces mayor a la fuerza gravitacional) durante 20 a 30 min de 0 a 5 °C (Chapman & Ribbons, 1976).

Las actividades de orcinol y resorcinol hidroxilasa y dioxigenasa se midieron mediante ensayos polarográficos y espectrofotométricos estándar. El acetato de maley reductasa se analizó mediante la tasa de reducción el consumo de nicotinamida adenina dinucleótido (NADH) a 340 nm o a 243 nm debido a la desaparición del acetato de maley (Chapman & Ribbons, 1976).

Se prepararon enzimáticamente soluciones de acetato de maley a partir de hidroxiquinol usando hidroxiquinol 1,2-oxigenasa parcialmente purificada de ORC de *P. putida* cultivada con resorcinol (Chapman & Ribbons, 1976).

Las mediciones ópticas se realizaron con espectrofotómetros Perkin-Elmer modelo 124 o Unicam SP 800. La espectrometría de masas se llevó a cabo usando un espectrómetro de masas-cromatógrafo de gases LKB 9000^a (Chapman & Ribbons, 1976).

Estudios comparativos de crecimiento de *P. putida* 01 y ORC. Se ha observado previamente que ambas cepas de *P. putida*, 01 y ORC, aislados de cultivos de enriquecimiento que contienen orcinol como única fuente de carbono, pudieron crecer en resorcinol. Una investigación más detallada de este crecimiento de la cepa 01 fue errática, y que el ORC creció fácilmente a expensas del resorcinol, el crecimiento de la cepa 01 fue errático y que el crecimiento de la última cepa se produjo solo después de largos períodos de retraso. El medio de cultivo de resorcinol permaneció marrón oscuro después de la inoculación con la cepa 01, y las células obtenidas se broncearon (Chapman & Ribbons, 1976).

Cuando las suspensiones de la cepa 01, después del crecimiento en caldo nutritivo, se sembraron en medio mínimo de resorcinol, las colonias aparecieron solo después de 3 a 5 días, mientras que las colonias aparecieron después de 1 día en medio orcinol. La formación de colonias en medio de resorcinol ocurrió con una frecuencia de 1 en 10⁵ a 10⁶ de la observada en placas de orcinol. La transferencia posterior de las bacterias de las placas de resorcinol a un medio de resorcinol fresco dio nuevas colonias en 24 h; esto también ocurrió después de un paso intermedio a través de un medio mínimo de succinato. Se concluyó que la cepa 01 pudo crecer en resorcinol

mediante la selección de mutantes del tipo salvaje, y uno de estos, designado como cepa O10C, se usó en el trabajo aquí descrito (Chapman & Ribbons, 1976).

Los datos de las actividades respiratorias de suspensiones lavadas de *P. putida*. proporcionados en la Figura 30 y la Tabla 10 muestran que después del crecimiento de las bacterias en orcinol o resorcinol como única fuente de carbono, *P. putida* ORC pudo oxidar el orcinol y el resorcinol, pero existieron diferencias tanto en las tasas relativas de oxidación como en la cantidad de oxígeno consumido por mol de sustrato (Chapman & Ribbons, 1976).

Tabla 10. Tasas respiratorias de *P. putida* cultivada con orcinol y resorcinol (Chapman & Ribbons, 1976).

Sustrato suministrado	Frecuencia respiratoria (nmol de O ₂ consumidos/min/mL de suspensión)						
	<i>P. putida</i> ORC		<i>P. putida</i> O1		<i>P. putida</i> O10C		
	Orcinol ^b	Resorcinol	Orcinol	Succinato	Orcinol	Resorcinol	Succinato
Ninguno	20	29	24	20	14	17	11
Orcinol	550	280	420	23	467	266	88
Resorcinol	145	615	50	24	46	57	26

^a Las mezclas de reacción contenían: tampón fosfato 50 mM, pH 7.0 (2.7 mL); suspensión celular (20 a 50 µL); Sustrato 10 mM (0.3 mL). Temperatura, 30 °C. Los valores presentados son las velocidades de oxidación iniciales medidas polarográficamente durante los primeros 2 minutos de las reacciones. Las suspensiones de células contenían aproximadamente 25 mg (peso seco) de células por mL.

^b Sustrato de crecimiento.

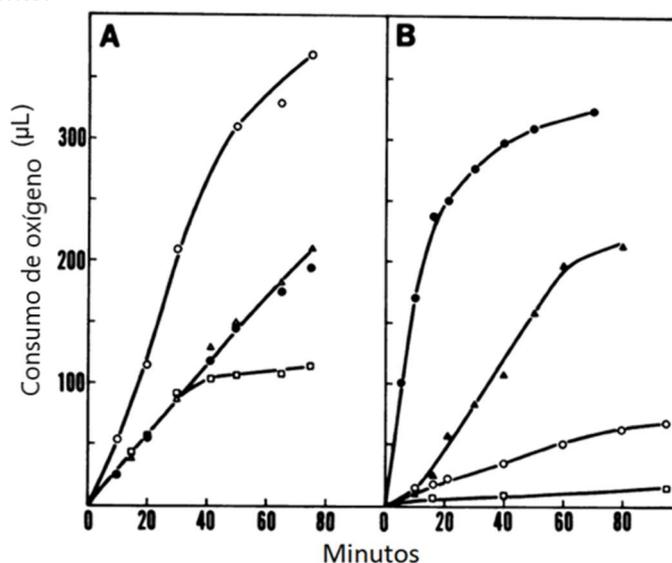


Figura 30. Actividades respiratorias de *P. putida* ORC cultivada con orcinol y resorcinol. Cada matraz Warburg contenía: tampón fosfato 20 mM, pH 7 (1 mL); suspensión celular (1 mL, 20 mg [peso húmedo]); Sustrato 10 mM (0.3 mL); y agua hasta 2.8 mL. El pocillo central contenía KOH al 20 % (0.2 mL). Se añadió cloranfenicol (frasco de 50 µg) como se indica. La temperatura era de 30 °C. (A) Células cultivadas con orcinol que respiran en orcinol (O), resorcinol (●), resorcinol más cloranfenicol (Δ) y acetilpiruvato más cloranfenicol (□). Se restó la respiración endógena (40 µL de 021 h). (B) Células cultivadas con resorcinol que respiran en resorcinol (●), orcinol (▲), orcinol más cloranfenicol (O) y acetilpiruvato más cloranfenicol (□). Se restó la respiración endógena (43 de 21 h) (Chapman & Ribbons, 1976).

La estequiometría del consumo de oxígeno por *P. putida* ORC también indicó que el orcinol se oxidaba más completamente que el resorcinol por las células cultivadas con orcinol, y lo contrario era evidente en las células cultivadas con resorcinol (Tabla 11, Figura 30). En particular, la oxidación de orcinol por células cultivadas con resorcinol en presencia de cloranfenicol condujo a la acumulación de un compuesto rojo con $X_{\max} = 485$ nm característico de una 2-hidroxi-1,4-benzoquinona que carece de un grupo 3-alquilo (Chapman & Ribbons, 1976).

Tabla 11. Estequiometría de oxidación de resorcinol y orcinol mediante suspensiones lavadas de *P. putida* ORC después del crecimiento en resorcinol u orcinol^a. (Chapman & Ribbons, 1976)

Condiciones de crecimiento	Substrato suministrado (nmol)	O ₂ consumido (nmol)	O ₂ consumido / substrato (mol/mol)
Orcinol			
Orcinol	3000 ^b	13900	4.63
Resorcinol	3000 ^b	7250	2.32
Resorcinol de crecimiento			
Orcinol	30	100	3.3
Resorcinol	30	147	4.9

^a Las mezclas de reacción fueron como en la nota al pie de la Tabla 9 con la excepción de las concentraciones de sustrato como se indica.

^b Determinaciones manométricas; Las condiciones de reacción fueron las que se indican en la leyenda de la Figura 30.

P. putida O1 oxidó el orcinol aproximadamente ocho veces más rápido que el resorcinol después del crecimiento con orcinol (Tabla 11). El O1OC mutante derivado mostró un patrón respiratorio similar tanto si se cultivaba con orcinol como con resorcinol. Se encontraron tasas significativas de oxidación de orcinol con células cultivadas con succinato del O1OC mutante pero no con la cepa madre O1. El ORC de *P. putida* cultivado con resorcinol oxidaba más rápidamente el hidroxiquinol que las células cultivadas con orcinol. El 3-metilcatecol fue oxidado por las células cultivadas con orcinol con la acumulación de un producto amarillo, pero no fue oxidado por las células cultivadas con resorcinol (no se muestra para las células completas) (Chapman & Ribbons, 1976).

5.1.8. Codegradación de resorcinol y catecol en un reactor UASB.

Se estudió la codegradación de resorcinol y catecol en un reactor de manta de lodos anaeróbicos de flujo ascendente aclimatado a catecol (UASB). El reactor UASB y sus variantes han sido utilizados para el tratamiento de mezclas mono, binarias y ternarias de compuestos fenólicos (Subramanyam & Mishra, 2008).

El reactor UASB empleado se hizo funcionar a $35 \pm ^\circ\text{C}$ en una cámara de temperatura controlada mantenida con dispositivo de calentamiento termostático. Las tasas de carga orgánica fueron calculadas solo en base al volumen del reactor, excluyendo el volumen del separador GLS (Subramanyam & Mishra, 2008).

La solución de alimentación se hizo disolviendo el compuesto fenólico ya sea individualmente (es decir, resorcinol o catecol) o como una mezcla binaria en agua del grifo. Se preparó una solución de alimentación de 30 L dos veces al día, por la mañana y por la tarde. El pH de la solución de alimentación fue ajustado mediante la adición de un volumen apropiado de bicarbonato de sodio para mantener el pH del efluente del reactor a 6.8 ± 0.2 (Subramanyam & Mishra, 2008).

Para la alimentación del reactor se prepararon soluciones de macronutrientes y micronutrientes, para la solución de macronutrientes se disolvieron 30 g de K_2HPO_4 , 20 g de KH_2PO_4 , 100 g de NH_4Cl , 50 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 20 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, y 25 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua destilada. La solución de micronutrientes se preparó disolviendo 0.05 g de H_3BO_4 , 0.05 g de ZnCl_2 , 0.03 g de CuCl_2 , 0.5 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.05 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.05 g de AlCl_3 , 0.05 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y 0.05 g de NiCl_2 en un litro de agua destilada, a un pH bajo de 2. Para un óptimo crecimiento microbiano, agregando 1 mL de cada solución a un litro de alimentación que contiene una concentración conocida de compuesto fenólico en aguas residuales sintéticas (Subramanyam & Mishra, 2008).

La demanda química de oxígeno (DQO) del efluente se estimó cada dos días, y el volumen de los ácidos grasos volátiles (VFA) y la alcalinidad total (TA) fueron medidos cada cinco días. La DQO se determinó usando el método estandar de reflujos de dicromato. El VFA y TA fueron medidos por el método de valoración directa. El pH del afluente y efluente fue determinado después del muestreo con medidor de pH digital. Se midió la producción de gas diariamente por el método de desplazamiento de agua. Las muestras fueron recogidas de los puertos de muestreo a lo largo de la altura del reactor, descartando los primeros 5 mL y usando 20 mL; para determinar el perfil de concentración de los sólidos totales y sólidos suspendidos volátiles (TS y VSS) bajo estado pseudo estable. La concentración de TS y VSS se determinó de acuerdo con los métodos estándar (Subramanyam & Mishra, 2008).

El metano en la corriente de biogás se determinó usando un cromatógrafo de gases, con un detector de ionización de llama (FID, Flame Ionization Detector) y una columna de acero de 2 mm de diámetro interno de 2 m de longitud. Las temperaturas de la columna, el puerto de inyección y el FID se mantuvieron a 60, 200 y 220°C ,

respectivamente. Para aclimatar el reactor se sembró con un filtro anaeróbico tamizado, lodo digerido tomado de una planta UASB (del inglés *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), también conocido como RAFA (*Reactor Anaerobio de Flujo Ascendente*) a gran escala, para tratar aguas residuales municipales. El consorcio del lodo microbiano consistió en varias especies anaeróbicas, incluyendo *Methanobacterium*, *Methanosaeta* y *Methanosarcina* (Subramanyam & Mishra, 2008).

Inicialmente, se tiene una concentración de lodo de 32.8 g VSS/L (VSS, sólidos volátiles suspendidos). Se llenó un SVI (índice volumétrico de lodos) de 43 mL/g hasta aproximadamente 1/3 del volumen del reactor y alimentado con aguas residuales sintéticas (SWW) que contiene glucosa. Más tarde la alimentación estaba hecha de concentraciones altas de catecol y aguas residuales sintéticas.

En la Tabla 12 se muestra el seguimiento de las condiciones del reactor y al rendimiento durante la codegradación después de alcanzar el pseudo estado estable donde la variación de la relación R/C fue alterada en los días 326, 351, 365, 380, 394, 408, 423 y 453. Con estas R/C, el reactor funcionó durante un periodo de 145 días. La alimentación recién preparada se alimentó al reactor a un caudal de 1.2 L/h. La tasa de carga orgánica (OLR) se mantuvo a 5.7 kg DQO/m³ y el tiempo de retención hidráulica (HRT) se mantuvo constante a las 8 h. Un cambio de paso en la concentración de componentes binarios se realizó después de que el reactor alcanzó el pseudo estado estacionario (reducción constante de DQO y producción de biogás dentro de $\pm 2\%$ para tres muestras consecutivas). En cada cambio de carga del reactor fue operado durante al menos dos semanas para el logro del estado estacionario y la aclimatación de la biomasa en el reactor (Subramanyam & Mishra, 2008).

Tabla 12. Rendimiento de un reactor USAB. Variación de la concentración R/C, producción de biogás y eficacia de remoción de DQO %.

DÍA	R/C mg/L	PRODUCCIÓN DE BIO GAS m ³ de gas/m ³ de volumen de reactor	EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE DQO %	OBSERVACIONES
325	0/20 (0/1000)	2.2	100	Condición de pseudo estado estable 100 % degradación catecol, se observan barras de metano bacterias y colonias de <i>Methanosaeta</i> y redes de simbióticos no especificados.
326	1/19 (50/950)	2.2	52	Se inicia la alimentación binaria de resorcinol/catecol, disminuyendo la eficacia (Figura 31).
327	1/19 (50/950)	0.76	52	La disminución de la eficacia indica que el reactor no pudo adaptarse y asimilar el resorcinol (Figura 31 c y d), el resorcinol inhibe la utilización del catecol.
331	1/19 (50/950)	0.95	57	La biomasa se aclimata y adapta al resorcinol resultando en un aumento en la eficiencia de eliminación de DQO y tasa de producción de biogás.
332	Falla ensamble del termostato			Se alcanza una T= 50°C durante 2 h.

333 a 335	1/19 (50/950)	0.48	45	Por la falla se afecta negativamente la eficiencia de eliminación de DQO y producción de biogas.
337 a 339	1/19 (50/950)	2.48	75.8	Se adiciona 1000 mg/L de glucosa, 50 mg de resorcinol y 950 mg/L de catecol, para la reactivación del reactor (Figura 31b).
341	1/19 (50/950)	1	56	La adición de glucosa se detiene y nuevamente se produce una disminución en la eficiencia del reactor.
350	1/19 (50/950)	1.27	70	La eficiencia y producción de gas se recuperan, demostrando que el consorcio microbiano aclimatado a catecol se adaptó bien a resorcinol.
351	1/9 (100/900)	1.27	70	Se cambia la concentración R/C.
364	1/9 (100/900)	1.75	75	Alcanza la condición de estado estable (Figura 31d)
365	3/17 (150/850)	1.59	84	La eliminación de DQO aumenta y la producción de biogas disminuye.
379	3/17 (150/850)	2.1	90	Se alcanza un valor estable de eliminación de DQO. La producción de biogas aumenta por día hasta este día.
380	1/4 (200/800)	1.6	90	Se cambia la concentración de R/C, causando una leve carga de choque en la biomasa.
381	1/4 (200/800)	1.6	86	Se reduce la DQO y la producción de biogas.
393	1/4 (200/800)	2.3	92	Se logra estado estacionario con un máximo de reducción de DQO y producción máxima de biogas. (Figura 31 c y d).
394	1/3 (250/750)	2.3	92	Se cambia la concentración R/C.
395	1/3 (250/750)	1.73	75	Se crea un shock reduciendo la eliminación de DQO y la producción de biogas.
407	1/3 (250/750)	1.91	81	La eliminación de DQO y la prod. de biogas, aumenta levemente.
408	3/7 (300/700)	1.66	69	La R/C aumenta, la reducción de DQO y la producción de biogás se redujeron.
422	3/7 (300/700)	1.79	73	El rendimiento del reactor mejoró ligeramente alcanzando un máximo de reducción de DQO y de producción de biogás.

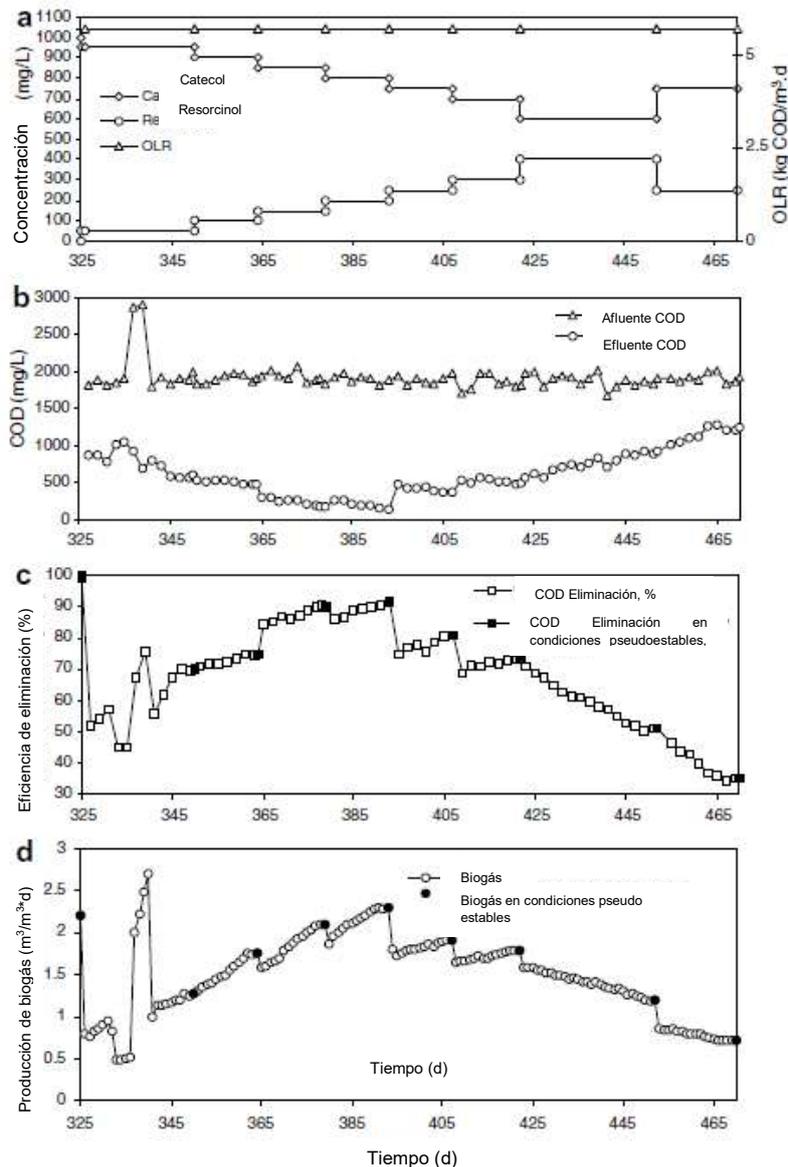


Figura 31. Rendimiento del reactor UASB durante la codegradación de resorcinol y catecol (Subramanyam & Mishra, 2008).

Se puede concluir que el sistema enzimático requerido para la degradación del resorcinol no está presente en el consorcio microbiano aclimatado a catecol. Esto indica que la vía de degradación del resorcinol es diferente a la del catecol. La adición de resorcinol en el alimento creó un ambiente tóxico y alteró la ruta de degradación del catecol con inhibición de especies microbianas. Pero el resorcinol podría inducir o reprimir su sistema enzimático catabólico en catecol aclimatando el consorcio microbiano cuando el catecol era el sustrato preferido (día 350). Aunque la eliminación reductiva de grupos hidroxilo es el paso principal en la degradación de catecol, se produce la degradación de resorcinol a través de la escisión hidrolítica del esqueleto del anillo en acetato y algunos residuos de butirato, la producción de butirato es para mantener el equilibrio redox (Subramanyam & Mishra, 2008).

En cada aumento de concentración de resorcinol, la eficacia del tratamiento y la producción del biogás también aumentaron cuando se alcanzó la condición del estado

pseudo estacionario. El reactor mostró resistencia y alta capacidad de degradación para la alimentación binaria y bio-eficiencia de producción de gas. Esto significa que el consorcio microbiano proporciona la vía de degradación necesaria de la mezcla de resorcinol y catecol e induce el equilibrio necesario de enzimas hasta una relación R/C de 200/800 en el alimentador (Subramanyam & Mishra, 2008).

Los resultados experimentales indicaron claramente que el reactor UASB aclimatado a catecol tiene un umbral de 200 mg/L de concentración de resorcinol en una concentración total de 1000 mg/L de catecol y resorcinol (es decir, relación R/C de 1/4) para la eliminación óptima de DQO y la producción de biogás. Con una relación R/C de 1/4, la biomasa se inhibe, perturbando la vía biológica de codegradación de resorcinol y catecol. Un aumento en la concentración de resorcinol (superior a 200 mg/L) con una disminución en la concentración de catecol aumenta la toxicidad para la biomasa (Subramanyam & Mishra, 2008).

La eficacia de la eliminación de resorcinol y catecol de una alimentación binaria con resorcinol y catecol en una proporción de 1:4 (200/800 mg/L) a una OLR (carga orgánica) de 5.7 kg DQO /m³ demostró un máximo de 92 % con un reactor UASB aclimatado con catecol acoplado con un HRT (tiempo de retención) de 8 h. El reactor exhibió una operación estable, con una eficiencia de eliminación de DQO al estar en el rango de 86 a 92 % y la producción de biogás en el rango de 1.87 m³/m³*día a 2.3 m³/m³*día. La relación en la concentración de resorcinol a catecol 1:4 es un factor muy importante ya que esta proporción parece mejorar la eficacia de codegradación: si la relación excede 1:4, la toxicidad del resorcinol debilita la capacidad de degradación, e interfiere en la vía metabólica el consorcio microbiano adaptado al catecol y la eficiencia de la disminución de la DQO disminuye (Subramanyam & Mishra, 2008).

Ya que el catecol y resorcinol son compuestos estructuralmente relacionados y podrían ser biodegradables en el consorcio microbiano. Estos estudios destacaron la especificidad bioquímica adquirida por consorcios microbianos cuando se expone a los dos compuestos en la alimentación y sugirió que un mezclado binario de resorcinol y catecol podría inducir al resorcinol en la vía en el consorcio microbiano albergado por el reactor aclimatado al catecol (Subramanyam & Mishra, 2008).

La variación de SLR durante la operación del UASB, se presenta en la Figura 32a. Se encontró que SLR tenía ligeramente aumento de 0.632 a 0.651 kg DQO/kg VSS cuando la concentración de resorcinol varió de 50 mg/L a 200 mg/L con la concentración total de R/C a 1000 mg/L durante 44 días (del día 350 al 393). A partir de entonces, el SLR aumentó rápidamente y alcanzó un máximo de 1.177 kg DQO/kg VSS*día el día 470 al final de la operación del reactor. Mayores tasas de carga de fenoles pueden resultar en hidrólisis completa y fermentación ácida, disminución de la actividad o pérdida completa de actividad después de un período prolongado (Subramanyam & Mishra, 2008).

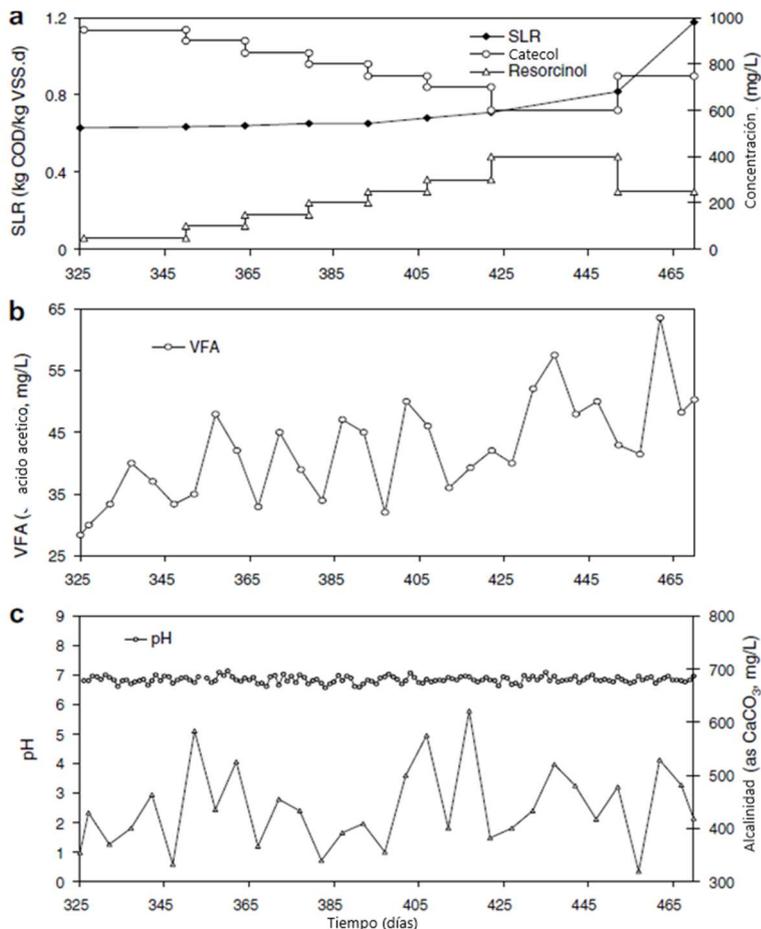


Figura 32. Variación de SLR, AGV efluente, pH y alcalinidad durante la degradación de resorcinol y catecol en un reactor UASB (Subramanyam & Mishra, 2008).

La variación del efluente VFA (como ácido acético) durante la operación del reactor UASB se presenta en la Figura 32 b. El VFA varió entre 30 y 63.5 mg/L. Se encuentra que la concentración del resorcinol aumento por encima de 200 mg/L desde el día 394 en adelante, la concentración máxima de VFA aumentó por el resto del período. La relación de VFA/TA está en el rango de 0.06–0.13. Durante la inestabilidad en el reactor, el VFA se producen a un ritmo más rápido que el que puede ser descompuesto por metanógenos. La producción de baja concentración de AGV durante la codegradación de catecol y resorcinol indica que la acidogénesis puede ser el paso limitante. El reactor alimentado con catecol-resorcinol contiene gránulos con bacterias entrelazadas y empaquetadas en consorcio en toda la sección de gránulos. Por lo tanto, la metanogénesis de la VFA en el gránulo ocurrirá fácilmente (Subramanyam & Mishra, 2008).

La Figura 32c muestra la variación del pH del efluente y el TA total durante la operación del reactor UASB. El pH del efluente varió entre 6.55 y 7.12. El pH por debajo de 6.5 o por encima de 7.5 puede ser perjudicial para el consorcio bacteriano, especialmente para metanógenos. Los valores de pH indican que el ambiente del reactor se mantuvo. El pH influente varió entre 7.28 y 7.86. La figura 32c también muestra que la alcalinidad varía entre 319 mg/L y 621 mg/L como CaCO₃ durante todo el estudio. En este período solo 500-600 mg/L se agregó de NaHCO₃ para

proporcionar un pH estable de 6.8 ± 0.2 . Los valores de pH y alcalinidad muestran ambiente propicio para la codegradación de catecol y resorcinol en el reactor UASB aclimatado a catecol. Se muestra el perfil de pH a lo largo de la longitud del reactor en la Figura 33. (Subramanyam & Mishra, 2008).

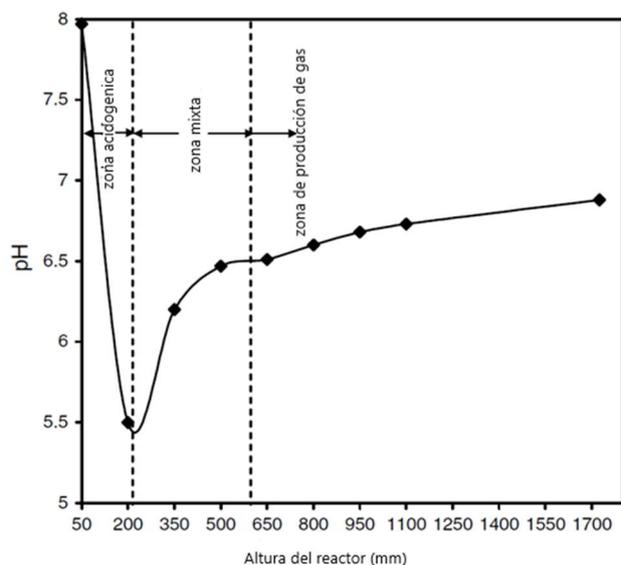


Figura 33. Perfil de pH a lo largo de la altura del reactor (Subramanyam & Mishra, 2008).

se muestra en la Figura 33. La zona que se extiende desde el puerto de alimentación hasta el punto más bajo. El pH puede tomarse como la zona productora de ácido (acidógena) y la zona con $\text{pH} > 6.5$ se puede tomar como la zona de producción de gas (metanogénica). La zona con $5 < \text{pH} < 6.5$ puede considerarse como una zona mixta donde tanto se pudo ser el ácido y la producción de gas (Subramanyam & Mishra, 2008).

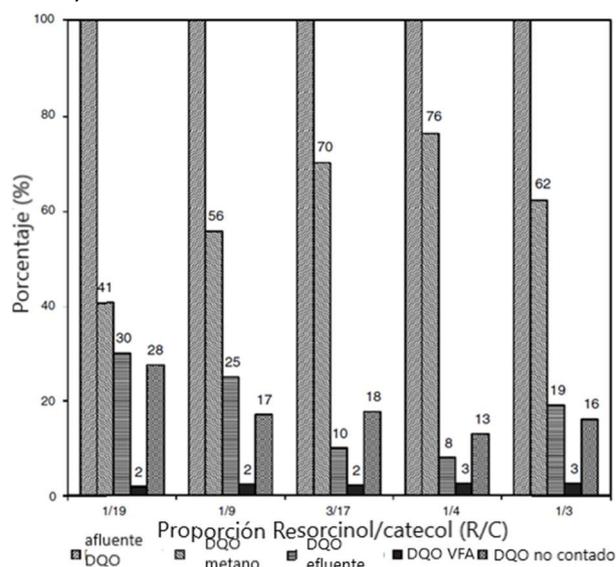


Figura 34. Diagrama de equilibrio de carbono (en términos de DQO) para diferentes proporciones de resorcinol y catecol (concentración total de resorcinol más catecol=1000 mg/L) (Subramanyam & Mishra, 2008).

La degradación de compuestos fenólicos procede por acidogénesis seguida de metanogénesis. Los patrones de alimentación y la formación de burbujas de gas proporcionan algo de mezcla en el reactor. La entrada de alimentación es de 50 mm desde el fondo del reactor. El siguiente puerto para el muestreo es a 200 mm y se encontró que el pH en este puerto era 5.5. El pH en el siguiente puerto a 350 mm aumenta a 6.2. El aumento del pH se debe a la metanogénesis de VFA, por lo tanto, una zonificación conservadora del reactor a lo largo de su longitud puede ser propuesta, como

Un balance de carbono en términos de DQO alrededor del reactor ha sido hecho considerando el DQO en el corriente de efluente gaseoso CH_4 -DQO, disueltos CH_4 -DQO, DQO en VFA y DQO no contabilizados en varias proporciones de resorcinol a catecol (1/19 6R/C6 1/3) durante la operación del reactor del día 326 al 407. El metano disuelto en el efluente a 35°C y 1 atm ha sido compuesto en la ley de Henry y el CH_4 -DQO se disolvió en el efluente se encuentra en el rango de 3.17 a 3.41 % del DQO. El metano disuelto se pierde junto con el efluente teóricamente, 400 mL de metano/g DQO eliminado se produce a

35 °C y 1 atm de presión. En cada relación R/C en la alimentación, la DQO influente fue constante a 54.4 g/día. La eficacia máxima de la remoción de DQO varió del 70 al 92 %. El alimento COD conversión a CH₄-DQO (incluido el CH₄ perdido a lo largo con el efluente) varió de 40.6 a 76 %; COD representaron el efluente del 8 a 30 % y la DQO no contabilizada varió del 13 al 28 % de la DQO influente total. Fuera del efluente DQO, el DQO explicado por el VFA (como ácido acético) varió de 6.2 un 13.6 %. El metano disuelto varió de 4.5 a 7.8 % del metano total formado. La figura 34 muestra en el diámetro de la barra la proporción de DQO en cada proporción R/C, además muestra que la conversión CH₄-DQO del efluente La DQO aumenta con un aumento en la relación R/C a 1/4, siendo el óptimo para la conversión máxima de CH₄-DQO (Subramanyam & Mishra, 2008).

La concentración máxima de lodo en el reactor durante el tratamiento de R/C es mostrado en la Figura 35. Los sólidos totales aumentaron levemente con el tiempo durante las etapas iniciales hasta el día 393. Más tarde, la concentración de sólidos disminuyó cuando la concentración de resorcinol aumentó por encima de 200 mg/L. La concentración máxima de TS se opera en el día 393 con 41.4 g/L. En etapas posteriores, el lavado de lodos aumento. Durante el período de codegradación inicial hasta el día 393, la concentración de VSS disminuyó ligeramente hasta el día 393 y, posteriormente, disminuyó progresivamente. La relación de VSS/TS mostró una tendencia decreciente a lo largo del período de tratamiento. Incluso cuando la concentración de resorcinol bajo de 400 mg/L a 250 mg/L (Subramanyam & Mishra, 2008).

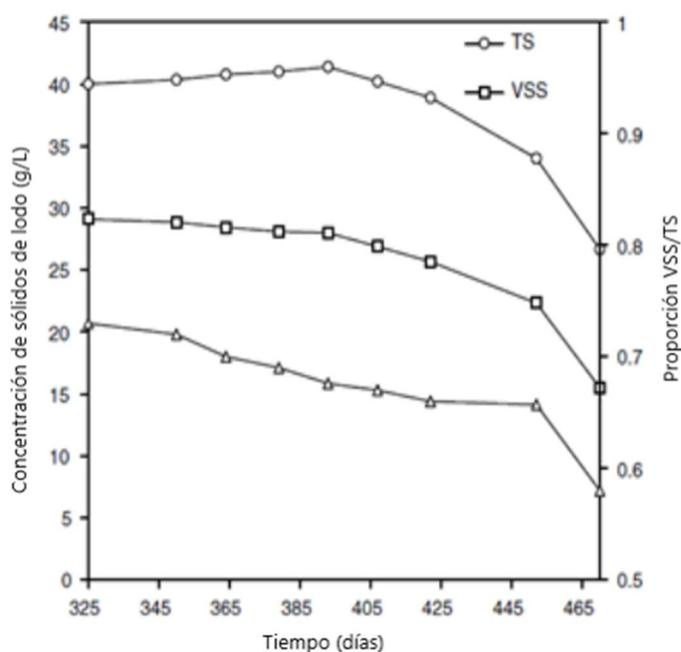


Figura 35. Variación de la concentración de sólidos en el lodo durante la degradación de resorcinol y catecol en un reactor UASB (Subramanyam & Mishra, 2008).

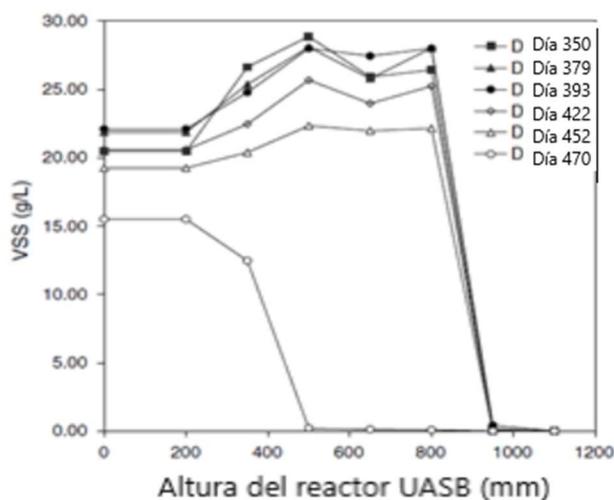


Figura 36. El perfil VSS a lo largo de la altura del reactor durante codegradación de resorcinol y catecol en un reactor UASB (Subramanyam & Mishra, 2008).

La determinación de la concentración de lodos no fue una tarea fácil debido al movimiento turbulento constante y debido a la expansión y contracción del lecho de lodo resultó en la liberación continua de burbujas de gas. Sin embargo, al final al alcanzar el estado pseudo estable. En los días 350, 379, 393, 422, 452 y 470, las muestras fueron tomadas al menos dos veces y el perfil promedio de concentración de VSS a lo largo de la altura del reactor se presenta en la Figura 36. La figura muestra que la concentración máxima de lodo persistió a una altura de 500 mm (puerto no: 3) desde el fondo y que la concentración mínima fue de 200 mm desde el fondo excepto el día 470. Esto se atribuye a que

el lecho de lodo flota con la velocidad del líquido de flujo ascendente siendo tan alto como 0.15 m/h, la acción burbujeante del gas y la TRH es de solo 8 h. Muestra que la máxima concentración de lodo disminuye durante este período de 28.86 g/L el día 350 a 22.33 g/L el día 452. El paso a la sustitución de resorcinol en la alimentación mientras se mantiene la concentración total de catecol y resorcinol a 1000 mg/L, aumenta la toxicidad para la biomasa del UASB (Subramanyam & Mishra, 2008).

Aunque la concentración de resorcinol se incrementó en la alimentación hasta 400 mg/L, se observó que el lavado del lodo fue insignificante. Cuando la concentración de resorcinol se redujo de 400 mg/L a 250 mg/L en el día 453, lavado de lodos ocurrió de repente (Subramanyam & Mishra, 2008).

En el día 470, el máximo de lodo se encontró a 15.50 g/L a una altura de 200 mm (puerto no. 1) y el lodo se encontró hasta 500 mm del fondo del reactor. Esto ocurrió debido a un repentino cambio de resorcinol de 400 a 250 mg/L y un aumento de catecol de 600 a 750 mg/L. Este cambio en la concentración de alimento proporcionó un shock al consorcio microbiano que conduce a que la biomasa se lave del reactor (Subramanyam & Mishra, 2008).

La falla del conjunto del termostato en el día 332, mantuvo la cámara a más de 50 °C por 2 h. La DQO y la eficiencia de remoción en el día 331 fue de 57.14 %. La eficiencia de la DQO disminuyó a 45 % el día 333 y 45.24 % en el día 335. La producción de biogás que fue 0.953 m³/m³*día en el día 331, disminuyó a 0.48 m³/m³*día en el día 333 que muestra una reducción del 50 %. En estudios anteriores se han demostrado que, durante el cambio repentino de temperatura del rango de 45 a 61 °C a un rango de trabajo de 37 a 39 °C en una duración de 5 a 24 h, el choque de temperatura no causó ningún efecto perjudicial notable hasta una temperatura de 45 °C. Pero a temperaturas más altas, una fuerte disminución en la actividad de la población microbiana se actúa como resultado de elevadas tasas de desintegración microbiana (Subramanyam & Mishra, 2008).

Para reactivar la biomasa y recuperar la operación del reactor a un nivel normal, se agregó glucosa al reactor como cosustrato a una velocidad de 1000 mg/L además de resorcinol (50 mg/L) y catecol (950 mg/L) que contienen por un período de 3 días, es decir, del día 337 al día 339. La adición de la concentración de glucosa mejoró la actividad microbiana con el aumento en la reducción de DQO y la producción de biogás, que alcanzó el 75.8 % y 2.48 m³/m³*día, respectivamente, al día 339. Cuando la adición de glucosa se detuvo, la biomasa permaneció activa y la DQO se redujo y creció considerablemente. La adición de glucosa mejoró la degradación anaeróbica de compuestos fenólicos en el binario de alimentación y el reactor exhibió alta resistencia al cambio de temperatura. Esto indica que siempre que el reactor esté sujeto a condiciones ambientales adversas, el rendimiento del reactor podría mejorarse mediante la adición de una adecuada cantidad de glucosa como cosustrato en la alimentación (Subramanyam & Mishra, 2008).

Se llegaron a las siguientes conclusiones de los resultados de la codegradación de resorcinol y catecol en un reactor UASB (Subramanyam & Mishra, 2008):

La codegradación de resorcinol y catecol puede ser logrado usando un reactor UASB ambientado en catecol. El incremento gradual en la concentración de resorcinol hasta 200 mg/L con una disminución correspondiente en la concentración del catecol en la concentración binaria total de 1000 mg/L (es decir, relación R/C que aumenta hasta 1/4) mostró mejora de la eficiencia de degradación y la producción de biogás (Subramanyam & Mishra, 2008).

La codegradación de resorcinol y catecol a R/C la relación de 1/4 mostró una eficiencia óptima del reactor en términos de reducción de DQO (92 %) y producción de biogás (2.3 m³/m³*día). Un aumento en la relación R/C mayor que 1/4 en una concentración total binaria de 1000 mg/L, la toxicidad inducida a la biomasa del reactor, perturbando la vía bioquímica de la codegradación de catecol y resorcinol. Cuando la relación R/C se reduce de 2/3 a 1/3, el reactor se vuelve inestable y su rendimiento se deteriora con un lavado microbiano pesado. Un balance de carbono en cada relación R/C mostró la óptima conversión de CH₄-DQO y producción de gas a R/C de 1/4 (Subramanyam & Mishra, 2008).

Cada vez que el reactor se someta a un entorno adverso, el reactor podría resucitar y su rendimiento podría mejorarse con la adición de una cantidad adecuada de glucosa en la alimentación por unos pocos días (Subramanyam & Mishra, 2008).

5.1.9. Cinética de biodegradación anaeróbica de resorcinol, catecol, hidroquinona en reactores de lecho fijo de película fija de flujo ascendente.

Se ha demostrado que en la degradación anaeróbica de los fenoles la cinética del proceso juega un papel clave en el desarrollo y operación de sistemas de tratamiento

anaeróbico por presentar una base racional para el control del análisis de procesos. Además de la descripción cuantitativa de las tasas de utilización de residuos, la cinética del proceso también se ocupa de factores operacionales y ambientales que afectan estas tarifas. La optimización del rendimiento del reactor, para un mejor control del proceso, es posible con un buen conocimiento del borde de la cinética del sistema bajo investigación. Los reactores aclimatados con catecol y fenol por otro lado demostró una buena utilización del sustrato aumentando las eficiencias cuando las mezclas binarias fueron alimentadas a estos reactores (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

En la presente investigación, la cinética de la degradación anaerobia de tres fenoles dihidroxilados; resorcinol, catecol e hidroquinona en los reactores FFFB (por sus siglas en inglés *Fixed film-fixed bed*) de flujo ascendente fueron determinados, constantes cinéticas; V_{max} (tasa de utilización de sustrato máximo) y K_s (constante media de velocidad de Monod) fueron evaluados para los tres compuestos usando gráficos recíprocos. Los reactores de película fija anaeróbica de flujo ascendente se utilizaron en este estudio debido a su capacidad para operar con alto contenido de sólidos en tiempo de retención (SRT). Los reactores anaerobios de flujo ascendente han sido empleados con éxito para la degradación de una variedad de compuestos orgánicos recalcitrantes (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

Se utilizaron tres reactores FFFB de dimensiones similares. Cada reactor estaba compuesto por una columna de vidrio de 40 mm de diámetro y 400 mm de altura empaquetada con chips de basalto (medios) de 15 mm de diámetro a una altura de 330–350 mm como se muestra en la Figura 37. Se colocó una placa perforada en el fondo para obtener un flujo uniforme a través del reactor. El volumen efectivo del lecho vacío del reactor es de 0.42 a 0.45 L. Los reactores fueron envueltos con papel negro para prevenir el crecimiento de organismos fotosintéticos. La solución de la alimentación se bombeó al reactor desde el fondo por un inductor de flujo y fluyó hacia arriba. La provisión se hizo en el reactor a 4 cm por encima de los medios para la recogida de fluido, que pasó a través de un tubo en “U” para la separación de gas. El gas generado fue recogido por líquido colocado en cilindros graduados que contienen solución de desplazamiento (200 g de sulfato de sodio en 800 mL de agua destilada y 30 mL de ácido sulfúrico concentrado). El volumen de gas medido se expresa a temperatura y presión normal (NTP). Los experimentos fueron llevados fuera de temperatura ambiente (33 a 37 °C). Los reactores fueron operados simultáneamente con la ayuda de una bomba multicanal de velocidad variable (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

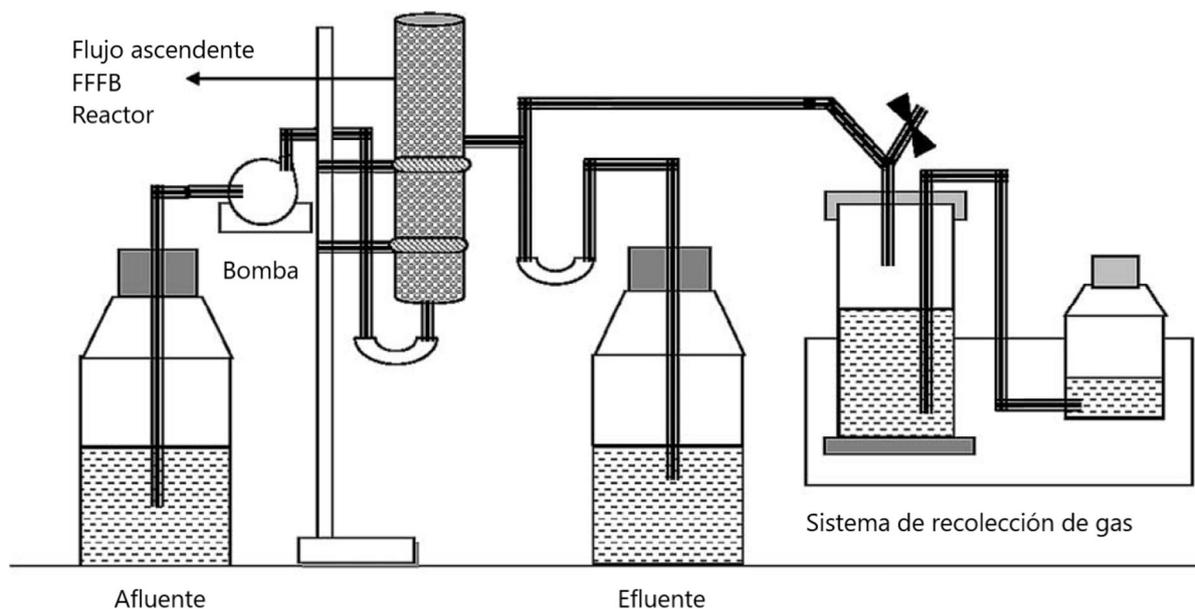


Figura 37. Reactor anaeróbico FFFB de flujo ascendente — configuración experimental (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

Al comienzo del experimento, los reactores fueron operados con aguas residuales municipales no climatizadas de una planta de tratamientos para el desarrollo de biofilm. La formación de biopelícula activa se indicó y la eliminación constante de DQO (> 90 %). El compuesto fenólico en estudio se introdujo luego en el alimento y su eliminación fue monitoreada. La aclimatación de los reactores de los compuestos fenólicos en estudio fue llevada a cabo aumentando gradualmente la concentración del sustrato de (25 a 100 mg/L) y reduciendo las aguas residuales en la alimentación. El período de aclimatación para los reactores fue entre 50 y 100 días para los sustratos (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

Después de la aclimatación, la solución de alimentación consiste del fenol respectivo en agua corriente como fuente de carbono, hidrógeno fosfato de diamonio fue agregado como fuente de nitrógeno. Los rangos de concentración para resorcinol, catecol e hidroquinona variaron entre 212 y 1038 mg/L; 97 y 1018 mg/L; y 158 y 903 mg/L, respectivamente. Las tasas de carga fueron cambiadas tres veces por resorcinol e hidroquinona y en cuatro ocasiones para catecol. El tiempo de retención hidráulica (HRT) para todos los reactores osciló entre 3 y 6 h. El pH, la demanda química de oxígeno (DQO) y la concentración del sustrato del afluente, efluente y el biogás generados se midieron diariamente. La DQO fue analizada según los métodos estándar. El resorcinol, catecol e hidroquinona fueron determinados midiendo la absorbancia de las muestras a la longitud de onda 272, 280 y 292 nm, respectivamente utilizando un espectrofotómetro UV-VIS de grabación NIR. En caso de alimentación de mezcla binaria, los compuestos fueron analizados por cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento (HPLC) (modelo 440 de Waters) con longitud de onda variable y detector UV. Se empleó una columna empaquetada C-18 (300 mm x 3.9 mm, tamaño de partícula 10 µm). El solvente usado en el análisis fue

dioxano al 4 % en agua desionizada en condiciones isocráticas (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

Las condiciones de funcionamiento de HPLC fueron presión de 105 kg/cm², caudal—2 mL/min, velocidad del gráfico — 10 cm/h, a temperatura ambiente y longitud de onda de 280 nm. Los tiempos de retención de hidroquinona, resorcinol y catecol fueron 2.2, 4.0 y 5.2 min, respectivamente. El metano fue analizado por cromatógrafo de gases (Perkin-Elmer, Sigma 3B) equipado con un detector de llama de ionización (FID) con columna Porapack-P (2 m * 2 mm, tamaño de malla 80/100) y nitrógeno como portador de gas. Las condiciones de operación de CG fueron; inyector a 100 °C, detector a 100 °C, horno a 60 °C y caudal de nitrógeno a 40 mL/min (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

Los rendimientos de los reactores monitoreados fueron aumentando las concentraciones de sustrato influyente de 100 a 1000 mg/L, que es el rango reportado en aguas residuales de industrias químicas orgánicas básicas (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

La carga orgánica estudiada en resorcinol, en los reactores aclimatados con catecol e hidroquinona variaron desde 0.94 a 6.54 kg de resorcinol/m³ volumen vacío/día, 0.46 a 7.39 kg catecol/m³ volumen vacío/día y 0.72 a 5.9 kg hidroquinona/m³ volumen vacío/día respectivamente. Los resultados de resorcinol son presentados en la Tabla 13. La máxima remoción de sustrato de 98.13 % se ejecuta para resorcinol en la carga de 4.88 kg de resorcinol/m³ volumen vacío/día correspondiente a una concentración influyente de 750 mg/L. La eliminación de DQO de esta carga fue del 95.34 %. En reactores aclimatados a catecol e hidroquinona, se obtuvieron eliminaciones máximas de sustrato de 93.11 % y 83.02 % con una carga de 4.79 kg de catecol/m³ de volumen vacío/día y 3.84 kg de hidroquinona/m³ volumen vacío/día, respectivamente más allá de la cual la eliminación de eficiencias es disminuida. Las correspondientes concentraciones de sustrato afluente fueron 711 y 589 mg/L, respectivamente (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

Los reactores en estas cargas fueron 90.81 % y 82.75 %. La producción de gas funcionó para estar en el rango de 75 a 85 % de rendimiento teórico de gas en todos los casos calculado a partir de los datos de eliminación del sustrato contenido de gas metano que estaba en el rango de 65 a 70 %. El estudio mostró que la tasa de eliminación de resorcinol fue mayor que la de otros dos sustratos (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

Tabla 13. Rendimiento en estado estacionario del reactor aclimatado al resorcinol (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

S1. No.	DQO				Resorcinol				Producción de gas en	
	Cargando (kg/m ³ nulo	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Reducción (%)	Cargando (kg/m ³ vol. nulo/día)	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Reducción (%)	mL/día	mL/mg sustrato utilizado
1	1.91	443±3.8	25±1.2	94.36	0.94	219±7.3	6±0.6	97.26	110±4.6	0.94
2	9.51	1458±26.5	68±1.3	95.34	4.88	748±20.1	14±5.3	98.13	400±5.4	0.91
3	12.34	1892±23.1	424±93.7	77.59	6.54	1002±35.8	189±44.6	81.14	515±20.1	1.06

Las constantes cinéticas se calcularon a partir de los datos del rendimiento del reactor a la carga orgánica estudiada. Para la determinación de las constantes cinéticas; V_{max} y K_s , para los tres compuestos, se dibujo un diagrama de Lineweaver-Burkse trazando la tasa de eliminación recíproca de DQO en el eje Y versus recíproco del efluente DQO en el eje X (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

La DQO degradable se determinó trazando un gráfico de tasa de eliminación en el eje Y versus DQO del efluente en el eje X. La intersección en abscisas en la gráfica que representa la parte de DQO no degradable se resta de los valores de DQO del efluente para el gráfico de Lineweaver-Burk (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

Se encontró que la DQO no biodegradable para resorcinol, catecol e hidroquinona era 0.015, 0.015 y 0.032 kg/m³, respectivamente. Las constantes cinéticas evaluadas se presentan en la Tabla 14. De los resultados se desprende que entre los tres fenoles dihidroxilados, el resorcinol es el mejor sustrato para la degradación anaeróbica, ésto es demostrado al obtener un valor alto de V_{max} y bajo de K_s en comparación con el de catecol e hidroquinona. El orden de degradación es resorcinol>catecol>hidroquinona (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

Tabla 14. Constantes cinéticas de degradación anaeróbica de resorcinol, catecol e hidroquinona (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

Sustrato	V_{max} (kg DQO eliminado/m ³ volumen vacío/día)	K_s (kg/m ³)	Fracción de DQO no degradable (kg/m ³)	Producción de gas en NTP (mL/mg de sustrato utilizado)
Resorcinol	15.64	0.082	0.015	0.91-1.06
Catecol	9.75	0.118	0.015	0.84-0.87
Hidroquinona	6.80	0.120	0.032	0.90-0.99

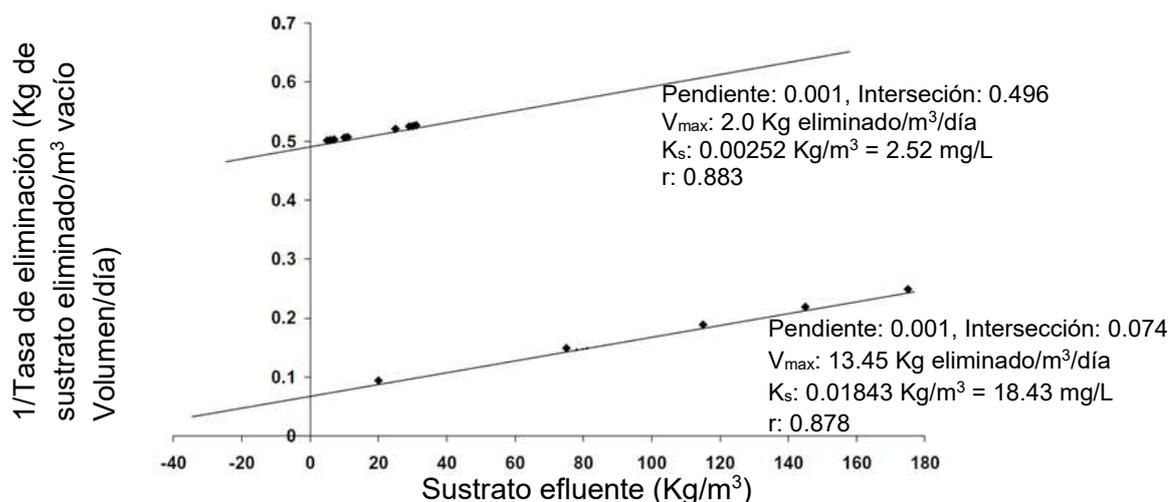


Figura 38. Inhibición de la utilización de resorcinol por catecol en un reactor aclimatado a resorcinol (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

A fin de estudiar el tipo de inhibición de la utilización de resorcinol por catecol en reactores aclimatados a resorcinol, se llevaron a cabo dos conjuntos de experimentos en la presente investigación. En el primer conjunto, se suministró resorcinol al reactor climatizado a concentraciones crecientes de 100, 200, 300, 400 y 500 mg/L (Tabla 15) y se monitorearon la eliminación de las eficiencias (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

Tabla 15. Degradación en estado estacionario del resorcinol en un reactor aclimatado al resorcinol cuando se alimenta sin catecol (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

S1. No.	DQO				Resorcinol			
	Cargando (kg/m ³ vol. vacío/día)	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Reducción (%)	Cargando (kg/m ³ nulo vol/día)	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Reducción (%)
1	2.6	199±8.5	38±8.1	80.91	1.38	106±1.1	5±0.2	95.28
2	5.07	389±9.8	54±12.8	86.12	2.57	197±2.8	8±1.1	95.94
3	7.08	546±13.2	46±10.8	91.53	3.82	293±1.2	9±0.1	96.93
4	9.51	729±11.0	71±11.7	90.26	5.15	395±4.1	12±0.2	96.96
5	12.13	930±12.5	87±0.5	90.65	6.43	493±9.4	19±1.4	96.15

Los resultados son el promedio de cinco valores ± desviación estándar. El flujo promedio fue de 50 mL/h.

En el segundo conjunto de experimentos, el resorcinol se alimentó junto con catecol al reactor. Se estudiaron cinco cargas orgánicas y en cada carga, la concentración de catecol se mantuvo constante a 200 mg/L mientras que la concentración de resorcinol aumentó paso a paso de 100 a 500 mg/L (Tabla 16). La TRH del reactor fue alrededor de 2 h. Como se evidencia en la Tabla 16, el resorcinol y la DQO se recuperan el valor de eliminación varió de 95.28 % a 96.96 % y 80.91 % a 91.53 %, respectivamente, cuando el sustrato de alimentación era solo resorcinol (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

Tabla 16. Degradación en estado estacionario del resorcinol en un reactor aclimatado al resorcinol cuando se alimenta junto con catecol (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

S 1. N o.	DQO				Resorcinol			
	Cargando (kg/m ³ vol. vacío/día)	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Reducción (%)	Cargando (kg/m ³ nulo vol/día)	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Reducción (%)
1	7.16	549±7.9	365±5.4	33.52	1.07	82±1.7	5±2.2	93.9
2	9.13	700±13.3	464±11.3	33.71	2.31	177±7.2	41±1.1	76.84
3	11.41	875±20.1	656±23.0	25.03	3.77	289±6.3	131±8.5	54.67
4	13.8	1058±15.2	852±16.8	19.47	5.11	392±8.6	235±0.7	40.05
5	15.01	1151±85.6	929±86.2	19.29	6.22	477±9.6	307±22.4	35.64

La concentración de catecol influyente fue de 200 mg/L durante todo el experimento. Los resultados son el promedio de cinco valores ± desviación estándar. El flujo promedio fue de 50 mL/h.

Sin embargo, cuando el catecol se alimentó junto con resorcinol, la eliminación en resorcinol se redujo de 93.9 % a 35.64 % y la eliminación de DQO fue reducido del 33.52 % al 19.29 %. Esto muestra que la utilización de resorcinol fue inhibida por catecol cuando ambos fueron alimentados simultáneamente al reactor el resorcinol como aclimatador. Por otro lado, se informó que reactor aclimatado por catecol, el resorcinol se degradó completamente sin ningún período de retraso. Esto podría deberse a la especificidad del sustrato del cultivo de resorcinol. Las constantes cinéticas para resorcinol se evaluaron con y sin el inhibidor, dibujando el diagrama de Lineweaver-Burk (Figura 38), las dos líneas eran paralelas, como la misma pendiente, lo que sugiere que la inhibición fue de tipo no competitivo. El V_{max} de la utilización de resorcinol se redujo a 2.01 Kg de resorcinol eliminado/m³ volumen vacío/día en presencia de catecol (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

Se puede concluir de la presente investigación que:

1. Entre los tres fenoles dihidroxilados estudiados el resorcinol es el sustrato más adecuado para la degradación anaerobia en comparación con catecol e hidroquinona (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).
2. Las constantes cinéticas V_{max} y K_s para los tres dihidro fenoles que estaban en el orden (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003):
 V_{max} : resorcinol > catecol > hidroquinona
 K_s : resorcinol < catecol < hidroquinona
3. El catecol inhibe a la degradación del resorcinol y la inhibición no fue competitiva tipo, V_{max} para la degradación de resorcinol se redujo bruscamente por el catecol de 13.45 kg de sustrato eliminado/m³ volumen vacío/día a 2.01 kg de sustrato eliminado/m³*vol vacío/día (Latkar, Swaminathan, & Chakrabarti, 2003).

5.2 Tratamientos Terciarios.

5.2.1. Procesos de oxidación avanzada (POAs).

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs “Advanced Oxidation Processes”) son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura

química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los POAs como los procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Terán Solíz, 2016).

Algunos POAs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Terán Solíz, 2016).

El poder de oxidación de este radical es únicamente superado por el del fluor. Los radicales $\text{OH}\cdot$ pueden ser generados por medios fotoquímicos usando como fuente la luz solar (ultravioleta visible) o fuentes artificiales de luz ultravioleta (lámparas de mercurio o xenón), y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Terán Solíz, 2016).

Además, los radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) se pueden formar a partir del oxígeno, del peróxido de hidrógeno e incluso sólo a partir del agua. Una vez formado el radical hidroxilo, cuando reacciona se reduce a agua (Figura 39) (Terán Solíz, 2016).

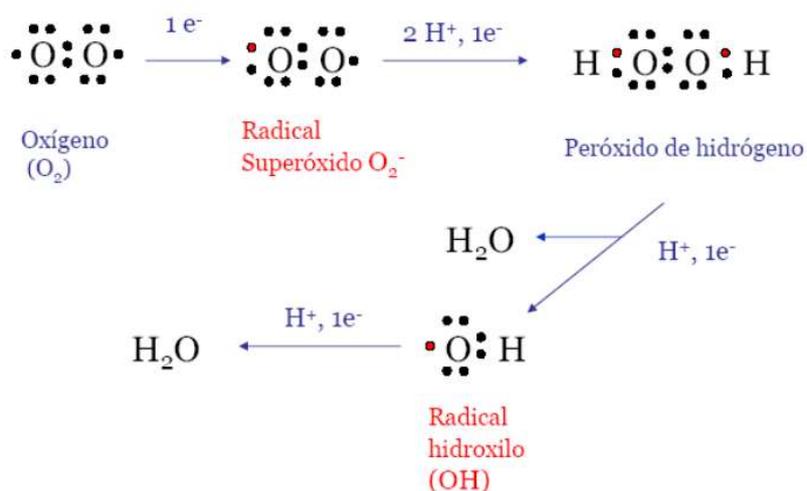
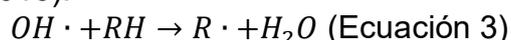


Figura 39. Proceso de formación del radical hidroxilo (Terán Solíz, 2016).

Los radicales $\text{OH}\cdot$ generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos por captura de hidrógeno y formación de un radical orgánico (Ecuación 3), que puede reaccionar con el oxígeno atmosférico formando peroxirradicales (Ecuación 4) que dan lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa, alcanzando en algunos casos la mineralización completa de la materia orgánica (Terán Solíz, 2016).



Una de las razones que han hecho que los POAs sean objeto de un interés cada vez mayor, es la posibilidad de utilizar energía solar como fuente de fotones, con el siguiente ahorro energético y las ventajas medioambientales que ello supone. Por lo tanto tienen una mayor interés los POAs fotoquímicos (Terán Solíz, 2016).

Los POAs se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. La degradación del resorcinol en efluentes ha sido estudiado por procesos no fotoquímicos (Oxidación electroquímica) y por procesos fotoquímicos (fotocatálisis heterogénea) (Terán Solíz, 2016).

5.2.1.1. Degradación de resorcinol por fotocatalisis heterogénea usando TiO_2 y H_2O_2 .

Mediante el método para la eliminación de contaminantes de aguas residuales llamado fotocatalisis heterogénea, se realizó la degradación de resorcinol mediada por TiO_2 y H_2O_2 , se ejecutó el estudio de 27 muestras correspondientes a cada cruce de 3 variables a fin de encontrar las condiciones óptimas para la degradación. Estas corresponden a una dosificación de 0.7 g/L de dióxido de titanio (TiO_2), 500 ppm de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y pH 5. A partir de las mejores condiciones obtenidas se obtuvo una degradación del 87.6 % y una mineralización del 66.7 % (Valencia Sanchez, Reinososa Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

Se buscó establecer la mejor combinación de tres variables en el proceso fotocatalítico que permita la degradación óptima del contaminante. Las variables son: cantidad de catalizador (TiO_2), concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y pH. La dosificación fue la siguiente: catalizador TiO_2 (0.5; 0.7; 1.0 g/L), H_2O_2 (300, 500 y 700 ppm) y pH (3; 5; 7) (Valencia Sanchez, Reinososa Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

El TiO_2 es un semiconductor y funciona por la excitación de un electrón de la banda de valencia. Esta excitación se da por fotones de longitud de onda de 365 nm. El fenómeno es un efecto fotoeléctrico, donde la cantidad de electrones excitados, es decir, que saltan de la banda de valencia a la banda de conducción depende de la intensidad o cantidad de fotones que sean absorbidos por el semiconductor. Estos electrones y huecos generados forman una cuasipartícula (excitón o par electrón-hueco). Este excitón tiene un tiempo de vida media de nanosegundos. Después de ese tiempo ocurren dos fenómenos, la separación y generación de portadores de carga como son electrones y huecos, o se recombinan cuando el electrón cae de nuevo a la banda de valencia. Los centros de reacción se ubican en la superficie y son de dos tipos, el de reducción y oxidación. En este último es donde llegan los huecos, que son aceptores de electrones y procede a oxidar la materia orgánica en contacto con la superficie o reacciona con el agua de la superficie y forma radicales muy oxidantes que a su vez interactúan con la materia orgánica oxidándola, tal como se observa en la Figura 40 (Valencia Sanchez, Reinososa Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

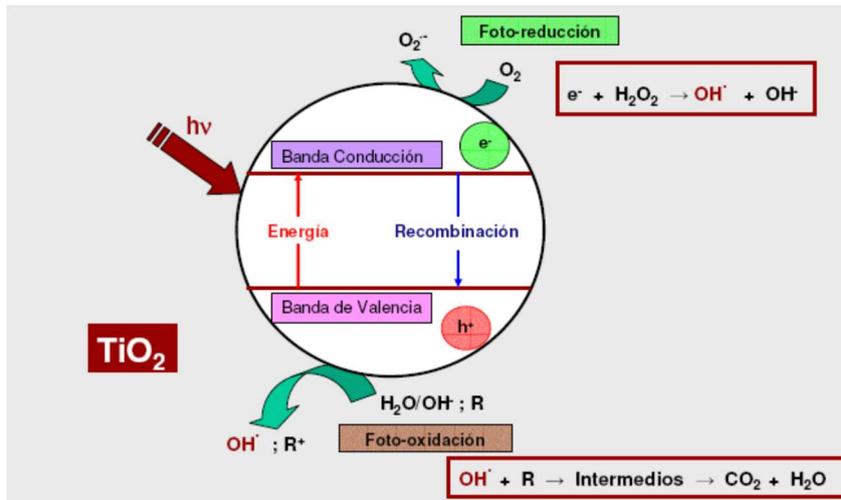


Figura 40. Funcionamiento del semiconductor (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

El seguimiento de la degradación se realizó por UV-Vis a $\lambda=274$ nm de absorción del resorcinol que se obtuvo al realizar un barrido de 250 nm a 700 nm a una solución de 100 ppm (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

Se utilizó un reactor tipo batch de tres lámparas de luz negra de 15 W cada una mostrada en la Figura 41, tomando una solución de resorcinol de partida de 100 ppm y un volumen de 100 mL para cada reacción en vasos de precipitado de 400 mL. Para la medición del pH se utilizó un pH-metro y se ajustó este pH con soluciones de NaOH 0.1 M y H_2SO_4 0.1 M. Se usó a TiO_2 al 99.9 % y peróxido de hidrógeno al 30 %. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por UV-Vis. Además, se realizó análisis de DQO por el método de refluo cerrado titulométrico, para determinar el porcentaje de mineralización en el proceso. Los datos obtenidos se analizaron por el método de análisis de varianza ANOVA usando Statgraphics (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).



Figura 41. Reactor fotocatalítico tipo batch de tres lámparas de 15 W (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

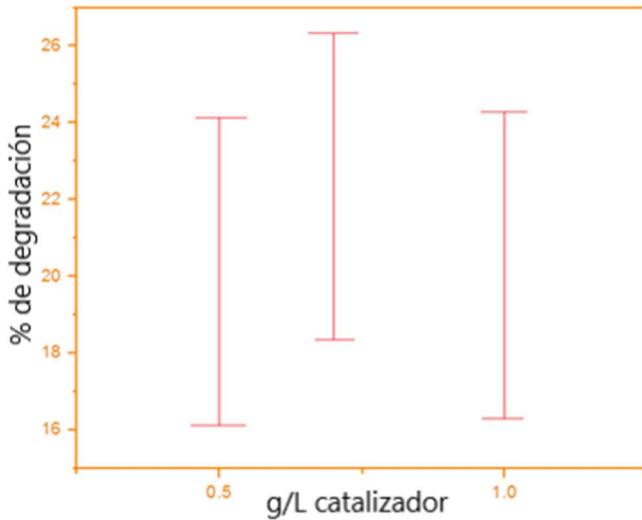


Figura 42. Porcentaje de degradación vs catalizador (g/L) (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

En la figura 42 se muestran medidas con intervalo de confianza de 95 % para 3 valores de cantidad de catalizador en g/L, allí se identifican grupos homogéneos y se puede observar que el valor de 0.7 representa una diferencia significativa para la realización del proceso (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

En la Figura 43 se observa un intervalo de confianza de 95 % y los datos de pruebas múltiples de rangos de pH se presenta una diferencia estadísticamente significativa sobre el porcentaje de degradación, demostrando que el mejor es el pH de 7 (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

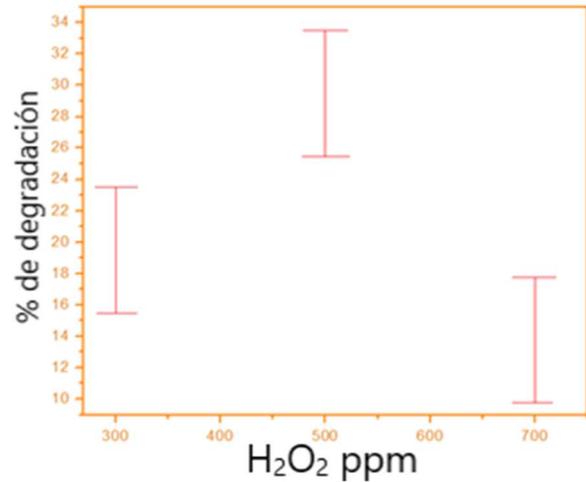
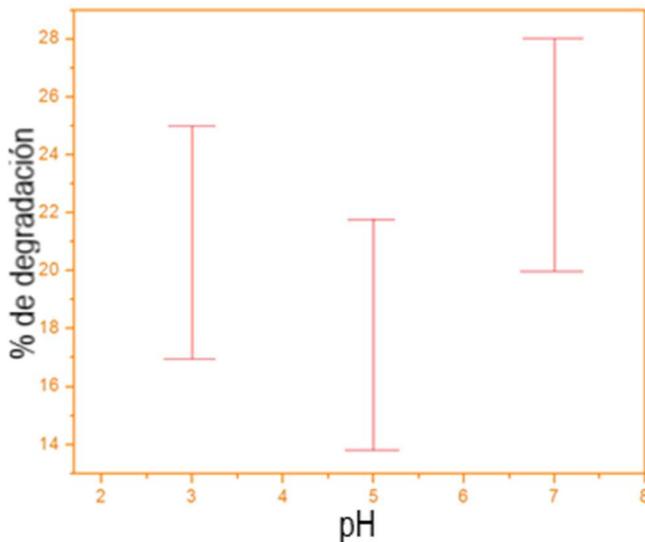


Figura 43. Porcentaje de degradación vs concentración de H₂O₂ (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).



En la Figura 44 se muestran medidas con un intervalo de confianza de 95 % y los datos de pruebas múltiples de rangos de pH presentándose una diferencia estadísticamente significativa sobre el porcentaje de degradación, mostrando el mejor para un pH de 7 (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

Figura 44. Porcentaje de degradación vs pH (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

Los gráficos de interacción del análisis de varianza para porcentaje de degradación ayudan a determinar que variables y cuales interacciones entre las variables representan un efecto estadísticamente significativo sobre porcentaje de degradación. En las Figuras 45 y 46 se muestran las interacciones más significativas que son catalizador-H₂O₂ y H₂O₂-pH. En la interacción catalizador-H₂O₂ se puede observar una diferencia significativa en la cual se puede concluir que para una concentración de catalizador de 0.7 g/L y de H₂O₂ de 500 ppm se obtiene mayor porcentaje de degradación, lo cual es mostrado en la Figura 45 donde el punto máximo de degradación pertenece a esta condición (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

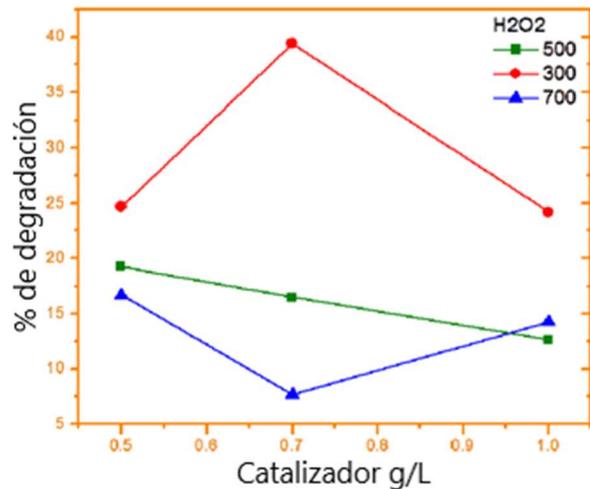


Figura 45. Relación peróxido catalizador (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

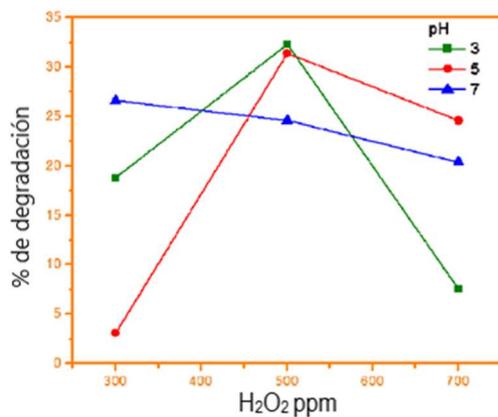


Figura 46. Relación peróxido-pH (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

En la figura 46 se muestran las interacciones H₂O₂-pH, en la cual se puede observar una diferencia estadísticamente significativa y se puede concluir que para una concentración de H₂O₂ de 500 ppm y un pH de 5 se obtiene mayor porcentaje de degradación (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

Estos análisis encontraron que las mejores condiciones o combinación de dosificaciones de las variables que proporcionan un mayor porcentaje de degradación son 0.7 g/L de TiO₂, 500 ppm de peróxido de hidrógeno y un pH de

5. Además el análisis presenta las mejores interacciones estadísticas que son catalizador-H₂O₂ y H₂O₂-pH (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

Encontrar estas interacciones es muy importante y no se pueden extrapolar a cualquier contaminante, ya que varían con el tipo de contaminante. Con las mejores condiciones encontradas, se realizó la cinética de la degradación y se estableció el porcentaje de degradación y mineralización (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

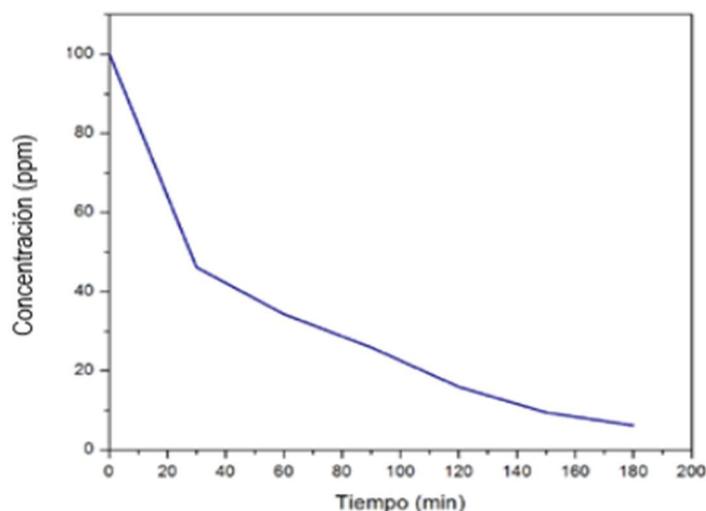


Figura 47. Degradación de resorcinol bajo las mejores condiciones encontradas (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

En la figura 47, se puede observar la degradación de resorcinol alcanzando más de un 80 % de degradación en 180 minutos de irradiación. Para encontrar el orden de la reacción se utilizó el método gráfico. Comparando los r^2 encontrados para la mejor linealidad, se determinó que la cinética es de primer orden. En la Figura 48 se observa la linealización que presenta el r^2 más cercano a 1 (0.986). Esta linealización permite determinar el tiempo en el que se espera una degradación mucho mayor. La cinética de primer orden indica, además, una dependencia única y exclusivamente de la concentración de contaminante, lógicamente teniendo en cuenta que es una cinética de pseudo primer orden. A continuación, se muestra la obtención de la ecuación cinética por el método gráfico (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

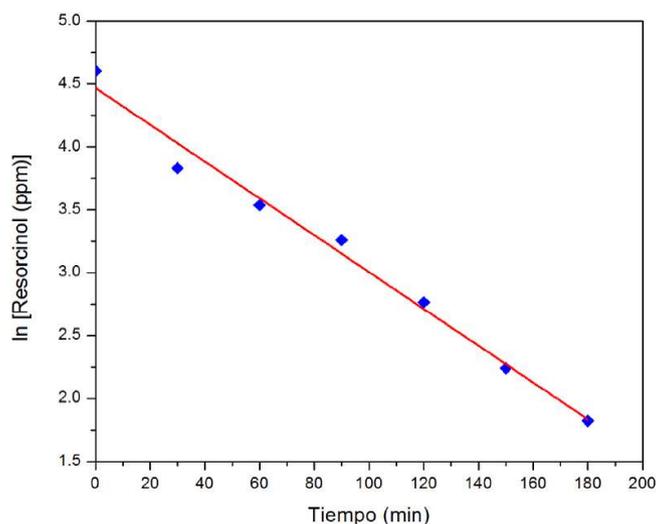


Figura 48. Linealización de la gráfica de cinética para obtener un comportamiento de primer orden con $r^2= 0.986$ (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

La ecuación 5, para una cinética de primer orden expresa: C_f como concentración final, C_i como concentración inicial, t corresponde al tiempo de reacción y k (min^{-1}) es la constante de velocidad de la reacción (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

$$C_f=C_i e^{-kt} \quad (\text{Ecuación 5})$$

A partir de la ecuación 6, obtenida con la figura 48, se determinó la ecuación 6, de la cinética de reacción de primer orden para la degradación de resorcinol (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

$$C_t = C_0 e^{-0.0137t} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Utilizando la ecuación cinética, se calcula el tiempo necesario en obtener una degradación del 98 % de resorcinol, el cual resulta ser de 286 minutos. La cantidad de desechos acuosos obtenidos en la síntesis de fluoresceína, se estima en 8 litros con una concentración de 13 g/L de resorcinol. Para la degradación de resorcinol de estos desechos acuosos sería necesario realizar una dilución correspondiente al valor inicial de la concentración de resorcinol en el estudio que es de 100 ppm en donde se debe incluir entonces un gasto adicional de agua para llegar a esta concentración (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

Como conclusión se obtuvo un porcentaje de degradación del 87.6 % y de mineralización del 66.7 % usando las mejores condiciones encontradas que consisten de: una dosis de TiO_2 de 0.7 g/L, 500 ppm de H_2O_2 y un pH de 5. Además se estableció la cinética para la degradación de resorcinol indicando una degradación del 98 % a los 286 minutos, que corresponde a una cinética de primer orden con un valor de k de 0.0137 min^{-1} (Valencia Sanchez, Reinoso Osorio, & Arias Ramírez, 2012).

5.2.1.2. Degradación por foto-Fenton de resorcinol mediada por catalizadores basados en especies de hierro soportadas en polímeros.

Los nuevos catalizadores soportados con Fe se prepararon inmovilizando especies de hierro en polietileno comercial a través de tres métodos diferentes:

- 1.- Pretratamiento ácido del polietileno seguido de impregnación en acuario $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.
- 2.- Pretratamiento fotocatalítico de TiO_2 del polietileno seguido de hidrólisis forzada de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.
- 3.- Ataque directo de foto-Fenton con deposición simultánea de hierro sobre la superficie de polietileno. El último método requirió condiciones suaves y condujo a la película de polietileno de Fe más fotoactiva. Con este material, a un pH no ajustado inicial de 5.6 en presencia de H_2O_2 , la total degradación y el 50 % de la mineralización de resorcinol se observaron en 40 y 60 min, respectivamente. El proceso foto-Fenton de funcionalización/deposición de Fe también se aplicó a polipropileno, poliestireno de alto impacto y películas de polimetilmetacrilato. Las eficiencias de todos los fotocatalizadores heterogéneos preparados fueron similares a los de un sistema homogéneo de foto-Fenton que contiene la misma cantidad de $\text{Fe}^{3+/2+}$ que se filtró durante los procesos "heterogéneos". Eso demostró que en nuestros sistemas principalmente homogéneas reacciones foto-Fenton fueron responsables de la degradación del resorcinol. La actividad fotocatalítica observada para el Fe/polímero

fue una función de la capacidad específica del polímero para liberar inicialmente el depósito hierro en la solución (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

Seleccionamos el método de deposición que produjo el material más fotoactivo y se aplicó a las películas de polipropileno (PP), poliestireno de alto impacto (PS) y polimetilmetacrilato (PA). Se evaluó la actividad fotocatalítica de polietileno recubierto de especies de hierro en las películas para determinar la degradación del resorcinol (R). A medida que se produce la lixiviación de iones Fe, la contribución de las reacciones homogéneas fue evaluado durante la degradación del contaminante en solución (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

Los experimentos de fotodegradación se realizaron con 20 mL de solución de resorcinol 91 M, a un pH inicial de 5.6, temperatura ambiente de 28 °C y aumentada hasta 32 °C, y en presencia de 1.2 mM de H₂O₂, y un H₂O₂ de concentración mayor de 0.3 Mm que garantizó el reajuste cada 20 minutos. A una concentración de H₂O₂ estequiométrico se utilizó para la mineralización total de resorcinol, considerando que su exceso afecta la eficiencia de la oxidación, porque reacciona con los radicales hidroxilos (HO•) para producir radicales hidroperoxilo (HO₂•) que son menos reactivos que HO• (Ecuación 7) (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).



El H₂O₂ residual se inactivó con bisulfito. El experimento se llevó a cabo por triplicado bajo agitación magnética en los materiales poliméricos utilizados tanto como soporte de catalizador como en el reactor. La radiación entrante a la película se garantizó mediante el uso de una capa de solución contaminante (<2 mm). En la Figura 49 se observa cómo la sección transversal del sistema foto-reactor, que consiste en un soporte de placa de Petri porta la película de polímero (Φ=8 cm). El reactor fue sometido a radiación de luz UV_{máx}= 350 nm, y solo la cara superior del polímero estaba expuesta a la entrada de luz (42.8 W/m²). Este tipo de foto-reactor completamente iluminado y sin compartimentos oscuros como tubos de recirculación, fue seleccionado para limitar los errores relacionados con el parásito de la reacción Fenton producidos sobre óxidos de Fe unidos involuntariamente a partes no iluminadas de los sistemas de recirculación clásicos (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

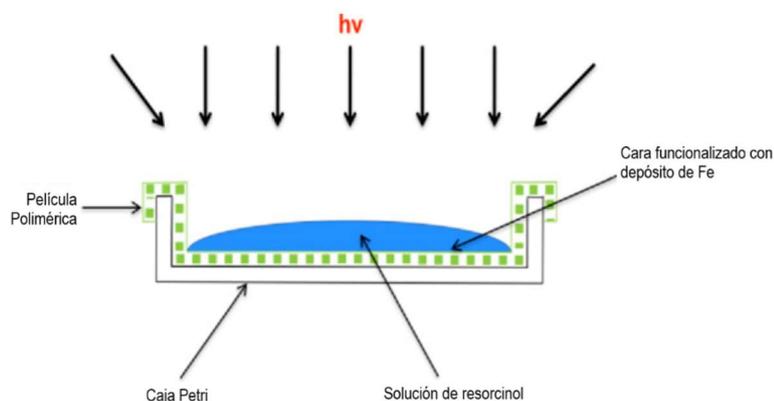


Figura 49. Sección transversal del sistema de foto-reactor con película polimérica (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

Cada punto experimental de la cinética de degradación correspondía a una placa de Petri, por lo tanto, a tiempo cero se irradiaron simultáneamente siete placas de Petri, y secuencialmente, cada uno se tomó para análisis de resorcinol, carbono orgánico disuelto (DOC) y Fe (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

Para preparar las películas poliméricas se lavaron en etilo y una mezcla de acetato/metanol (1:1) y en agua para eliminar contaminantes superficiales, después se aplicaron 3 métodos de deposición para la inmovilización de Fe en las películas como en el reactor descrito en la Figura 49 (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

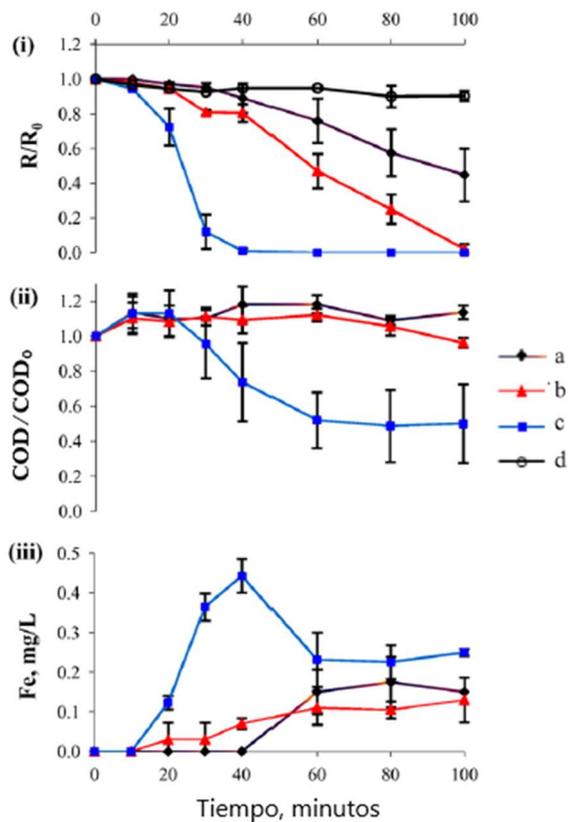
a. Método de impregnación: la película de PE se trató con solución de HNO_3 (10 %) a temperatura ambiente durante 18 h. Se cargo hierro en la película polimérica; el material fue tratado con 30 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ acuoso (82.4 mM) a pH aproximado a 2 (ajustado con HNO_3) y la mezcla se agitó constantemente a 48°C durante 4 h. Para aumentar el pH a 3, se utilizó una solución de NaHCO_3 lentamente agregado en el transcurso de 2 h, y la reacción continuó a 48°C durante otras 12 h. Este material se llama PE_{Imp} (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

b. Pretratamiento fotocatalítico de TiO_2 seguido de hidrolización forzada. La película de PE se trató en una suspensión dispersa de TiO_2 (0.8 g/L, pH 3) por 4 h bajo luz UV y agitación magnética. Luego la PE pretratada el sustrato se sumergió en una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (32.2 mM) y calentado a 90°C durante 2 h con agitación. Este material se llama $\text{PE}_{\text{Ti-F-H}}$ (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

c. Proceso de preparación de Photo-Fenton: la película de PE se sumergió en solución acuosa FeSO_4 (0.2 mM) a pH 3 durante 6 h en presencia de H_2O_2 (10 mM) y bajo luz UV. Un descenso, se observó hasta 50 % de hierro al final del procedimiento. Este material se denomina $\text{PE}_{\text{P-F}}$ (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

Las películas PP, PA, y PS tenían la forma mostrada en la Figura 49 cuando tratados con el método "c", estos materiales se denominan $\text{PP}_{\text{P-F}}$, $\text{PA}_{\text{P-F}}$ y $\text{PS}_{\text{P-F}}$ (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

Se llevaron a cabo análisis cromatográficos de las soluciones R, por un cromatógrafo, equipado con una columna C-18 ($5\ \mu\text{m}$, $250 \times 4.6\ \text{mm}$) y metanol en fase móvil/agua a un caudal de 1 mL/min. R se cuantificó por detector UV a 274 nm. El hierro disuelto concentrado se midió mediante espectroscopía de absorción atómica con llama aire-acetileno (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).



La Figura 50 explica la evolución de (i) R, (ii) COD y (iii) Fe en solución, durante los experimentos foto-catalíticos usando PE_{Imp}, PE_{Ti F-H}, y PE_{P-F} (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

La figura 50 (i) muestra que R era resistente a la fotólisis en presencia de H₂O₂ (traza d). R fotodegradación mediada por PE_{Imp} y PE_{Ti F-H} (trazas a y b, respectivamente) en presencia de H₂O₂ era lento, alcanzando solo a 20 % en 40 minutos de irradiación y despreciable mineralización incluso después de 100 minutos de irradiación (Figura 50 (ii) traza a y b) (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

Figura 50. Concentraciones normalizadas de R (i), COD (ii) y concentración de hierro en la solución (iii) durante la fotodegradación de R (91 μM) en presencia de H₂O₂ (1.2 mM): (a) PE_{Imp}, (b) PE_{TiF-H}, (c) PE_{P-F} y (d) sin catalizador (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

En contraste, el PE_{P-F} la película mostró la tasa de fotodegradación mas alta que inducen la desaparición total de resorcinol en 40 minutos (Figura 50 (i) traza c) y 50 % de mineralización en 60 minutos (Figura 50 (ii) traza c), sin mineralización adicional hasta 100 minutos observado. Este último resultado revela la generación de vida más larga e intermedios altamente oxidados. El hierro en la solución aumenta con un tiempo de 0.4 mg/L dentro de los primeros 40 minutos y disminuye a 0.2 mg/L (Figura 50 (iii) traza c). La PE_{P-F} fue el mejor material capaz de degradar resorcinol, aunque se lixivió mas hierro que con otras películas, lo que sugiere que la catálisis homogénea tuvo un papel importante en el proceso general (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

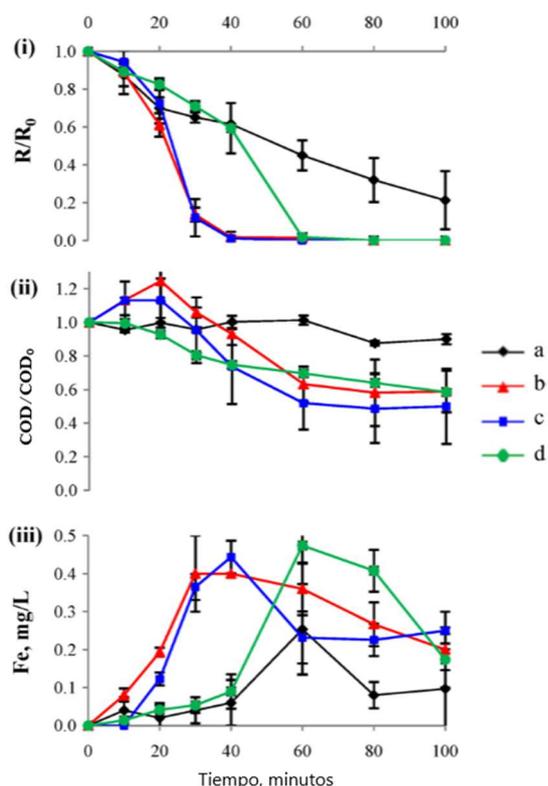
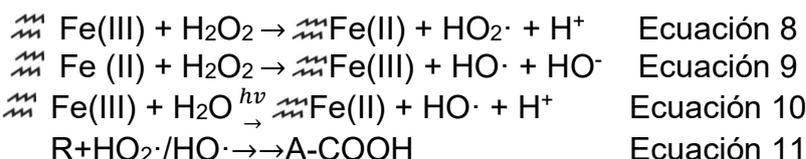


Figura 51. Concentración normalizada de (i) R, (ii) COD, (iii) concentración en solución de Fe; durante la foto-degradación de R (91 μ M) en presencia de H₂O₂ (1.2 Mm): (a) PS_{P-F}, (b) PP_{P-F}, (c) PE_{P-F} y (d) PA_{P-F} (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

Para establecer si el tipo de soporte polimérico tiene alguna influencia a partir de la actividad fotocatalítica, se utilizaron cuatro polímeros diferentes, sometidos al proceso de funcionalización/deposición de Fe por foto-Fenton y probado para la fotodegradación para resorcinol, la Figura 51 muestra la evolución de (i) Resorcinol, (ii) COD y (iii) Fe en solución durante experimentos foto-catalítico usando PE_{P-F}, PP_{P-F}, PA_{P-F} Y PS_{P-F}. Durante los primeros 10 minutos de tratamiento, la degradación R (Figura 51) (i) puede asociarse principalmente al sistema heterogéneo como el lixiviado de los iones de hierro de los polímeros fue baja (Figura 51 (iii)). Entre 10 y 20 minutos, se crea una cantidad diferente de hierro lixiviado entre PE_{P-F}, PP_{P-F} y PA_{P-F} Y PS_{P-F}. Durante los primeros 10 minutos de tratamiento, la degradación de resorcinol no es significativamente diferente para todos los polímeros. La Figura 51 (iii) muestra un aumento en el COD en los sistemas PE_{P-F} Y PP_{P-F} (traza c) debidamente a la corrosión paralela del Fe/polímero que genera material carbonoso en la solución. La película PP_{P-F} Y PP_{P-F} mostró mayor degradación que PE_{P-F} por su estabilidad química (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

En las etapas iniciales, las reacciones Fenton sobre la superficie polimérica, conducen a la generación de especies reactivas de oxígeno, como radicales HO· Y HO₂· (Ecuaciones 8 y 9) los complejos acuáticos de hierro de superficie se pueden fotoactivar para producir mas radicales y regenerar el catalizador como se muestra en la Ecuación 10. Entonces, estos radicales atacan las moléculas de resorcinol en la proximidad de la superficie del polímero (10-300 nm, dependiendo de la especie), la principal apertura del anillo aromático y la posterior formación de ácidos alifáticos como se muestra en la Ecuación 11 (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).



Entre 20 y 40 minutos se observa un aumento de la tasa de conversión de resorcinol con películas PP_{P-F} y PE_{P-F} (Figura 51 (i) curvas b y c, respectivamente) y un aumento contaminante en la concentración de Fe disuelto es observado en la (Figura 51 (iii) curva b y c). Una situación similar para el PA_{P-F} la película entre 40 y 60 minutos (Figura 51 (i) y (iii)). Hubo una correlación entre la degradación de resorcinol y las

sales de hierro acumulado en la solución por lixiviación de hierro fiado en las películas poliméricas y, en consecuencia, la actividad fotocatalítica de diferentes películas poliméricas está relacionado con su capacidad para liberar Fe en forma soluble (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

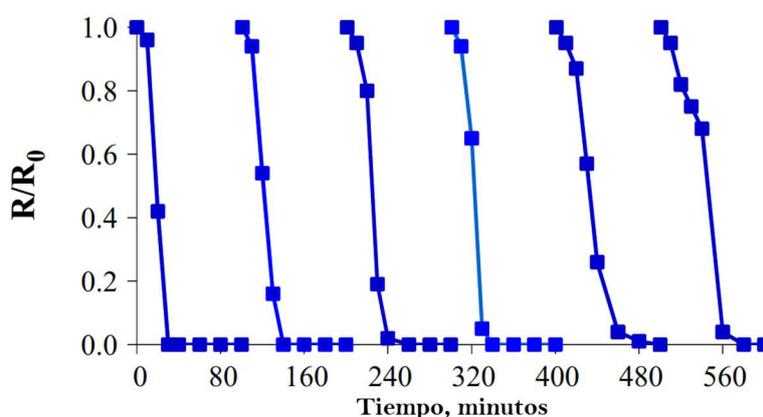
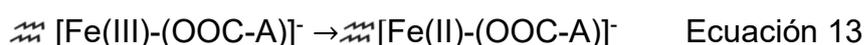
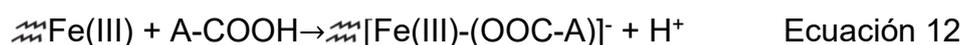


Figura 52. Fotodegradación repetitiva de resorcinol (91 μM) a pH inicial 5.6 en presencia de H_2O_2 (1.2 mM) y la muestra PE_{P-F} (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

Para evaluar la estabilidad a largo plazo del sistema fotocatalítico, los experimentos se realizaron con la misma película PE_{P-F}. La Figura 52 se muestra como este material era eficiente en la degradación de resorcinol durante cuatro ciclos fotocatalíticos sucesivos, alcanzando una degradación total en un tiempo de reacción de 40 min. En dos repeticiones posteriores, la degradación de la velocidad de reducción disminuyó produciendo una eliminación total en 60 min. Esto indica una reducción del 32 % en la tasa de conversión, coincidiendo con el porcentaje de hierro perdido de la película (35 %) durante los primeros cuatro ciclos. La decadencia de la actividad catalítica se asocia al hierro lixiviado de la superficie del catalizado (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

A diferencia de los reactores fotocatalíticos, que utilizan recipientes de vidrio con y sin recirculación continua o semicontinua de agua, los reactores utilizados aquí permiten un monitoreo inequívoco de hierro y garantizar que el resorcinol solo esté en contacto con la superficie del material fotocatalítico cortado. La lixiviación de hierro puede surgir la complejación por ácidos carboxílicos generados a partir de la fotodegradación de resorcinol (Ecuación 12), la disolución de Fe (II) es muy lenta, lo que mejora por iluminación porque los complejos de hierro-ácidos carboxílicos son fotosensibles en el rango de longitud de onda utilizado, mejorando la transferencia del ligante de carga a metal y, en consecuencia, aumentar la tasa de reacción mostrada en la ecuación 13 (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).



La concentración de hierro disuelto alcanza un máximo seguido de una posterior descomposición debido a la degradación de $[\text{Fe(II/III)-(OOC-A)}]^-$, los iones de Fe se liberan y pueden regresar a la superficie funcionalizada en la cara del catalizador o forma precipitada. Todos los fotocatalizadores poliméricos exhiben una disminución del pH de 5.6 a 4.5 durante los primeros 30 minutos de reacción. Esto está relacionado con la generación de subproductos ácidos durante la degradación de resorcinol y la regeneración de Fe(II) por reducción de Fe(III) con H_2O_2 como se indica en la

ecuación 10. El pH inicial de la solución de 5.6 no fue el mejor para la degradación, desde el pH óptimo para procesos heterogéneos de foto-Fenton se ha informado que tiene un pH 3, lo que lleva a una gran cantidad de lixiviación de Fe (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

Evaluar la contribución homogénea debido a la lixiviación de Fe en solución durante la fotodegradación por polietileno cargado con Fe, los experimentos se llevaron a cabo utilizando Fe disuelto (III) con una concentración de Fe equivalente a la concentración de Fe lixiviada de las películas. La Figura 53 muestra que la tasa de degradación y mineralización utilizando la oxidación homogénea del proceso de oxidación ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, H_2O_2) fue similar a los obtenidos con el sistema polimérico "heterogéneo" estudiado. Este resultado sugiere que la oxidación se lleva a cabo por radicales $\text{HO}\cdot$ (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

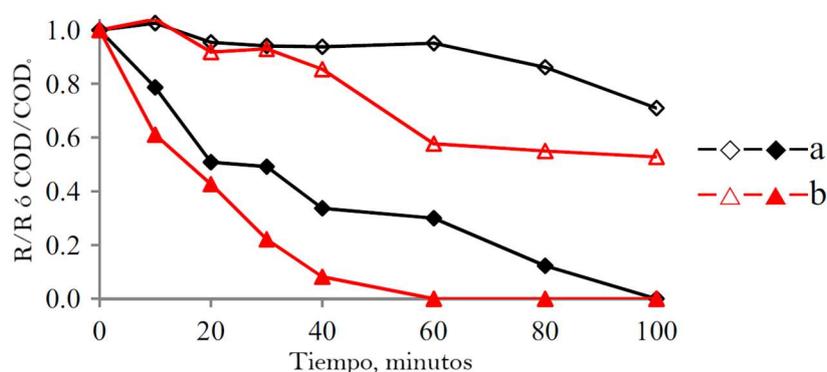


Figura 53. Concentraciones normalizadas de COD (puntos abiertos) y R (puntos completos) durante la fotodegradación de Resorcinol (91 μM) en presencia de H_2O_2 (1.2 mM) con Fe^{3+} :(a) 0.1 y (b) 0.2 mg/L (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

La cuantificación de la contribución heterogénea de foto-Fenton, la conversión general de R y las tasas de mineralización son muy difíciles. Dependiendo del proceso (homogéneo o heterogéneo) se modifican las propiedades ópticas del fotoreactor. Además, la extensión de hierro lixiviado y, en consecuencia, su concentración en la solución cambia en función del tiempo. El proceso hetero/homogéneo es tan eficiente como el homogéneo, pero el primero es ventajoso debido a la reutilización del fotocatalizador durante varias corridas y la concentración final de hierro (2 mg/L) en la solución es mucho menor que los niveles permitidos en las aguas residuales por las regulaciones (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

Se concluye de este estudio que los innovadores catalizadores de foto-Fenton fueron preparados por especies de hierro en películas de polímero. Entre los métodos de preparación, la funcionalización de foto-Fenton/deposición de Fe, condujo a los catalizadores más eficientes. Este es un método innovador que requiere condiciones preparativas suaves: temperatura ambiente, solución acuosa, luz y cantidades mínimas de sal de hierro (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

Las mejores actividades fotocatalíticas se alcanzaron utilizando películas de polietileno y polipropileno como soportes y buenos porcentajes de conversión de resorcinol y mineralización se correlacionaron con hierro disolución. En los sistemas estudiados aquí, el efecto principal ejercido por la película de polímero en la actividad fotocatalítica es la capacidad de liberar hierro en solución (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

PE_{P-F} es un catalizador estable para la descomposición fotoasistida de resorcinol, que puede usarse en varios ciclos de degradación con alguna pérdida de actividad (González-Bahamón, Mazille, Benitez, & Pulgarín, 2010).

5.2.1.3. Oxidación electroquímica de resorcinol para tratamiento de aguas residuales usando un electrodo de Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂.

Se estudió la oxidación electroquímica del resorcinol en presencia de cloruro con un electrodo de TiO₂-RuO₂-IrO₂, utilizando un software estadístico llamado Desing-Expert (Versión 2.05) para estudiar los efectos de operar variables sobre la oxidación electroquímica de resorcinol (D. Rajkumar, K. P, 2001).

Las configuraciones experimentales se realizaron por proceso por lotes. Una celda no dividida de 500 mL de capacidad (vaso de vidrio). La configuración del sistema se muestra en la Figura 54. Aquí el ánodo y el cátodo fueron colocados en vertical y paralelo entre sí con un espacio entre electrodos de 1 cm. Estos electrodos se sumergieron en la solución electrolítica. El ánodo era una malla de titanio recubierta con TiO₂-RuO₂-IrO₂. Se usó grafito de carbono como material del cátodo. La solución se agitaba constantemente con un agitador magnético para mantener la uniformidad en la concentración de la solución electrolítica. Una fuente de alimentación de CC (corriente continua). El monitor de voltaje se utilizó como fuente de energía eléctrica para los experimentos. El área de superficie efectiva total del ánodo fue de 0.28 dm² y el área de cátodo fue de 0.5 dm² (D. Rajkumar, K. P, 2001).

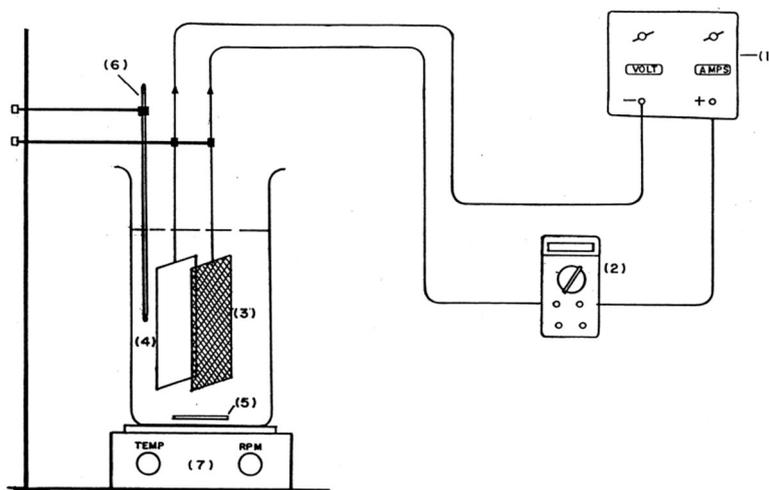


Figura 54. Configuración experimental del proceso de tratamiento electroquímico. (1) Fuente de alimentación CC, (2) Multímetro, (3) Ánodo insoluble de sustrato de titanio, (4) Cátodo de carbono de grafito, (5) Barra magnética, (6) Termómetro, (7) Controlador de agitación magnético (D. Rajkumar, K. P, 2001).

Se utilizó un diseño experimental, donde los parámetros operativos (variables) son pH inicial (X₁), cloruro (X₂), concentración inicial de resorcinol (X₃) y carga (X₄). El nivel inferior, base y superior de cada variable se designan como -1, 0, +1 y variando

estos niveles se realizaron veintisiete experimentos. Además de los tres niveles de experimentos anteriores, los niveles entre el inferior y la base, el superior y la base se designan como -0.5 y 0.5 respectivamente y variando estos niveles se llevaron a cabo otros ocho experimentos. Un modelo cuadrático polinomial (ecuación 14) representa la respuesta Y (D. Rajkumar, K. P, 2001).

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4$$

Ecuación 14

Donde, Y = respuesta prevista o porcentaje de eliminación de DQO para el presente experimento, b_0 = constante, b_1, b_2, b_3 y b_4 = coeficientes lineales, b_{11}, b_{22}, b_{33} y b_{44} = coeficientes cuadráticos, $b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}, b_{34}$ = coeficientes cruzados del producto. Para probar la ecuación de regresión estimada para la bondad del ajuste, el coeficiente de regresión múltiple (R^2) se ha calculado. Si el valor de R^2 se encuentra entre 0.75 y 0.99, la ecuación de regresión ajustada se considera que se ajusta bien al modelo. Con base en los estudios preliminares, se fijaron los rangos de variables. Los valores de las variables elegidas para realizar los experimentos se dan en la Tabla 17. Los experimentos se realizaron en estado galvanostático (electrólisis de corriente constante) de 2 A, que corresponde a la densidad de corriente de 7.14 A/dm². Los diagramas fueron utilizados para analizar el efecto de las variables en las respuestas medidas. Pocos experimentos fueron conducidos con alta concentración de resorcinol (800 mg/L) aparte de la región experimental seleccionada. Las curvas de respuesta univariadas fueron dibujados derivando la ecuación de la superficie de respuesta y variando solo una variable manteniendo las otras tres como constantes (D. Rajkumar, K. P, 2001).

Tabla 17. Los niveles reales y codificados de las variables elegidas para los experimentos (D. Rajkumar, K. P, 2001).

Valor codificado	Valores actuales			
	pH	Concentración de cloruro (mg/L)	Concentración de resorcinol (mg/L)	Entrada de carga (Ah/L)
-1	3.0	500	100	2
-0.5	4.75	1500	200	4
1	6.5	2500	300	6
0.5	8.25	3500	400	8
1	10.0	4500	500	10

El pH de la solución se midió usando el medidor de pH Elico modelo L1120. El pH inicial de la solución se ajustó adecuadamente utilizando hidróxido de sodio diluido y ácido sulfúrico diluido. La demanda química de oxígeno (DQO), los valores se determinaron por reflujo abierto, método de dicromato. Se analizaron las concentraciones combinadas de cloro residual e hipoclorito por método yodimétrico como se describe en los métodos estándar. El carbono orgánico total (TOC) de la

solución inicial y electrolizada fue determinado utilizando el analizador TOC micro N/C modelo 1997 (Alemania). La concentración de haluros orgánicos adsorbibles (AOX) en diferentes momentos de la electrólisis se determinó según el análisis DIN EN 1485-IDC AOX. Los pasos involucrados en la medición de AOX son, la adsorción del compuesto organoclorado sobre el carbón activado, mineralización de unión orgánica halógeno (cloro en este caso) mediante combustión y determinación de la concentración de cloro por titulación micro coulométrica. La eficiencia actual (CE) de la electrólisis se calculó utilizando la siguiente ecuación (D. Rajkumar, K. P, 2001).

$$CE(\%) = \frac{(DQO - DQO_{t+\Delta t})}{8I\Delta t} FV \times 100 \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde $(DQO)_t$ y $(DQO)_{t+\Delta t}$ son las demandas químicas de oxígeno en los momentos t y $t+\Delta t$ (en g O₂ por litro) respectivamente, y I es la corriente (A), F es el constante faraday (26.8 Ah), V es el volumen de electrolito (Litro). Se calculó la energía de consumo para la eliminación de un Kg de DQO y expresado en KWh. El voltaje de celda promedio durante la electrólisis fue tomado para calcular el consumo de energía (D. Rajkumar, K. P, 2001).

La investigación preliminar sobre la oxidación electroquímica del resorcinol se realizó con cloruro y sulfato como electrolito soporte para conocer sus efectos sobre la eliminación de DQO. La figura 55 muestra que al final de 10 Ah/L de entrada de carga, la eliminación de DQO obtenida con cloruro es 76.1 % (D. Rajkumar, K. P, 2001).

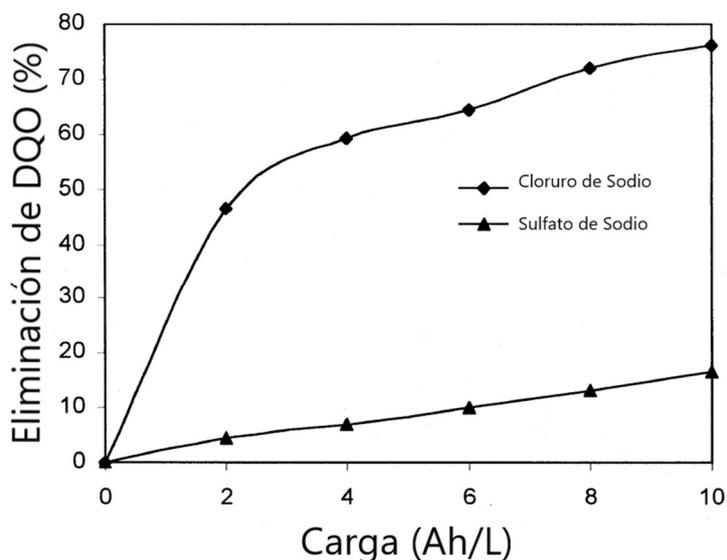


Figura 55. Efecto del tipo de electrolito soporte sobre la oxidación electroquímica de resorcinol (Condiciones; pH inicial=6.5, cloruro de sodio= 2500 mg de Cl⁻/L, sulfato de sodio= 2500 mg de SO₄²⁻/L, concentración de resorcinol = 400 mg/L, densidad actual=7.14 A/dm²) (D. Rajkumar, K. P, 2001).

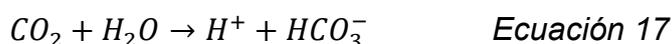
Por otro lado, el sulfato como electrolito soporte solo se elimina 16.5 % de DQO en las mismas condiciones de operación. Por lo tanto, los ensayos se realizaron con cloruro como electrolito soporte para resorcinol (D. Rajkumar, K. P, 2001).

Para la oxidación electroquímica, se realizó un diseño experimental de la combinación seleccionada (valores codificados y no codificados) para las cuatro variables se llevó a cabo. Los coeficientes del modelo cuadrático estadístico calculado mediante análisis de regresión múltiple utilizando Design Expert. El software se da en la ecuación 16 (D. Rajkumar, K. P, 2001).

Ecuación 16:

$$Y (\%DQO) = 72.90 - 0.70X_1 + 16.2X_2 - 17.2X_3 + 10.28X_4 - 3.04X_1^2 - 6.82X_2^2 + 2.51X_3^3 - 3.91X_4^2 + 0.2X_1X_2 + 0.15X_1X_3 + 0.95X_1X_4 + 7.10X_2X_3 - 3.93X_2X_4 + 4.55X_3X_4$$

El coeficiente de regresión múltiple (R^2) es 0.9958 para el porcentaje de eliminación de DQO. Esto muestra una buena correlación entre lo experimental y los valores predichos. La prueba de significación se realiza para cada coeficiente de la ecuación de regresión utilizando la prueba de 't' de Student al nivel del 5 % ($\alpha=0.05$) de significancia. Se encuentra que b_1 , b_{12} , b_{13} y b_{14} son insignificantes. Esto muestra que el pH inicial no tiene influencia significativa en el porcentaje de eliminación de DQO. (Solo se produce muy poco aumento en el porcentaje de eliminación de DQO entre pH 5.5 a 7.5). También se midió el pH final de la solución después de 10 Ah/L de electrólisis. De las varias corridas experimentales se observó que el pH final de la solución tratada estaba entre 8 y 8.5 independientemente de las condiciones iniciales de pH. Esto puede deberse a la formación de un tampón de bicarbonato durante la degradación electrolítica de compuestos orgánicos (D. Rajkumar, K. P, 2001).



El efecto de la concentración de cloruro en la eliminación de DQO se estudió trazando el porcentaje de eliminación de DQO en función de la carga y la concentración de cloruro, manteniendo constante el pH inicial y la concentración de resorcinol. El contorno de la gráfica (Figura 56) muestra que el porcentaje de eliminación de DQO es lineal con el aumento en la concentración de cloruro y carga. (Otras posibles combinaciones no se ilustran por motivos de espacio). Esto se debe a la ducción de una mayor cantidad de hipoclorito en concentraciones más altas de cloruro; por lo tanto, la tasa de oxidación del resorcinol es rápida (Ecuación 17). El aumento de la concentración de cloruro reduce el potencial de oxidación anódica del cloruro y, por lo tanto, aumenta la generación de hipoclorito (D. Rajkumar, K. P, 2001).

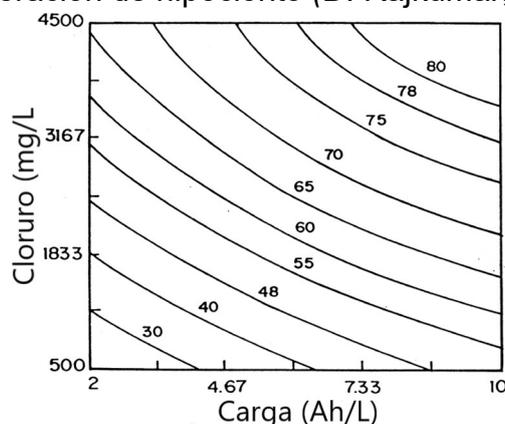


Figura 56. Gráfico de contorno que representa el porcentaje de eliminación de DQO versus concentración de cloruro y la entrada de carga. (Condiciones: pH inicial= 6.5, concentración de resorcinol= 400 mg/L, Densidad de corriente= 7.14 A/dm²) (D. Rajkumar, K. P, 2001).

Las eliminaciones de DQO a 10 Ah/L con diferentes concentraciones de cloruros se presenta en forma univariada en la Figura 57. Se observa que a medida que la concentración de cloruro aumenta de 500 a 2500 mg/L, hay una disminución rápida en el consumo de energía. Esto indica que, si aumenta la concentración de cloruro, el consumo de energía por kg de eliminación de DQO disminuye. Esto se debe al aumento de la conductividad de la solución y la disminución del voltaje de la celda. Por lo tanto, se puede concluir que una concentración de cloruro entre 2500 y 3500 mg/L parece ser el rango operativo óptimo en términos de eliminación óptima de DQO y utilización de energía para esta condición particular (D. Rajkumar, K. P, 2001).

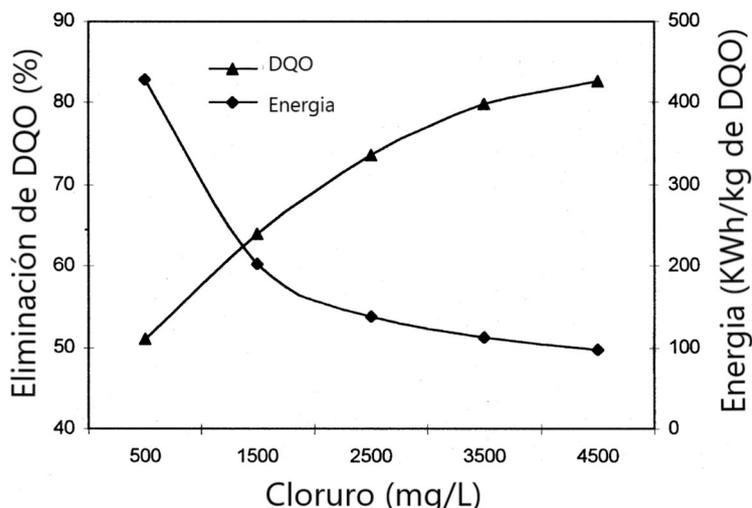


Figura 57. Efecto de la concentración de cloruro en la eliminación de DQO y el consumo de energía. (Condiciones: pH inicial= 6.5, concentración de resorcinol= 400 mg/L, entrada de carga= 10 Ah/L, densidad de corriente= 7.14 A/dm²) (D. Rajkumar, K. P, 2001).

Los resultados del efecto de la concentración de resorcinol en la oxidación electroquímica se muestran en la Figura 58. A medida que aumenta la concentración de resorcinol de 100 a 500 mg/L, la eliminación de DQO después de la entrada de carga de 10 Ah/L disminuye de 94.4 % a 69.1 %. Tal disminución en el porcentaje de DQO se debe a un aumento en la carga de oxidación a una alta concentración de resorcinol (D. Rajkumar, K. P, 2001).

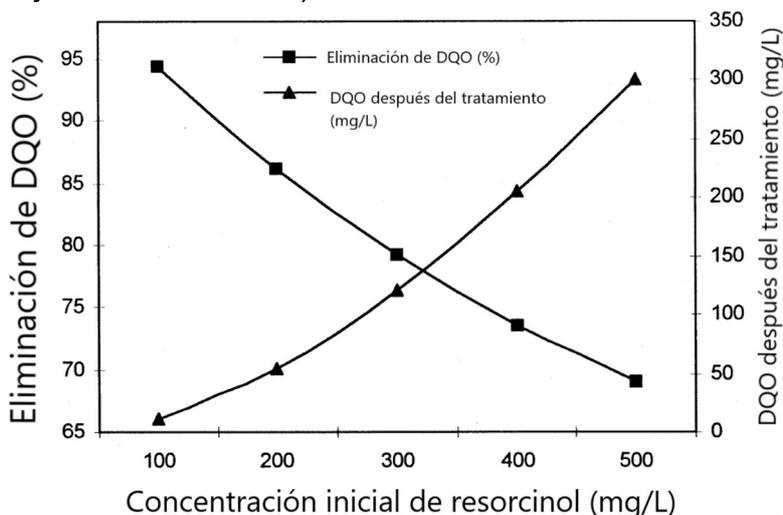


Figura 58. Efecto de la concentración inicial de resorcinol en la eliminación de DQO (Condiciones: pH inicial= 6.5, cloruro= 2500 mg/L, entrada de carga= 10 Ah/L, densidad de corriente= 7.14 A/dm²) (D. Rajkumar, K. P, 2001).

Se ha informado anteriormente que la densidad de corriente influye mas no es crítica en la eficiencia del tratamiento del proceso electroquímico. Por lo tanto, la densidad de corriente varía para examinar su efecto sobre la eliminación de DQO en la presente investigación. La figura 59 muestra el porcentaje de eliminación de DQO y el cambio de temperatura durante la degradación del resorcinol como función de la densidad de corriente. Cuando la densidad de corriente se incrementa de 1.78 a 7.14 A/dm² el porcentaje de eliminación de DQO aumenta. Se observa que se produce un mayor cambio en la eliminación de DQO entre 1.78 y 5.36 A/dm² y por encima de esta densidad de corriente, se descubrió que la mejora en la eliminación de DQO es pequeña. Las eliminaciones de DQO a 10 Ah/L de carga aumentan con el aumento en las densidades actuales. Teniendo en cuenta la duración de la electrólisis, así como la eliminación de DQO, la densidad de corriente óptima se considera 7.14 A/dm² (D. Rajkumar, K. P, 2001).

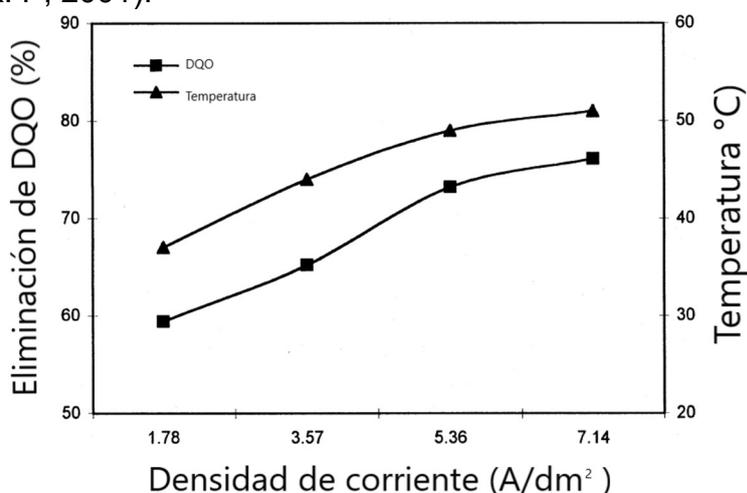


Figura 59. Efecto de la densidad de corriente en la eliminación de DQO durante la electrólisis del resorcinol. (Condiciones: pH inicial= 6.5, cloruro= 2500 mg/L, concentración de resorcinol= 400 mg/L, entrada de carga= 10 Ah/L) (D. Rajkumar, K. P, 2001).

La temperatura cambia a diferentes densidades de corriente durante la corriente eléctrica. Cuando se midió la electrólisis, la temperatura de la solución aumentó a 37, 44, 49 y 51 °C para las densidades actuales 1.78, 3.57, 5.36 y 7.14 A/dm² respectivamente al final de 10 Ah/L de carga aprobada. Desde estas observaciones, está claro que, a densidades de corriente más altas, el consumo de energía aumentará debido a que la energía eléctrica dada se disipa como calor (D. Rajkumar, K. P, 2001).

El efecto de la concentración inicial de resorcinol y la concentración de cloruro en la eficiencia actual durante la oxidación electroquímica de resorcinol fueron calculados y presentados en la Figura 60. De acuerdo con estas curvas, la eficiencia de corriente disminuye en función de la carga para todos los casos, pero aumenta al aumentar las concentraciones de resorcinol y cloruro (D. Rajkumar, K. P, 2001).

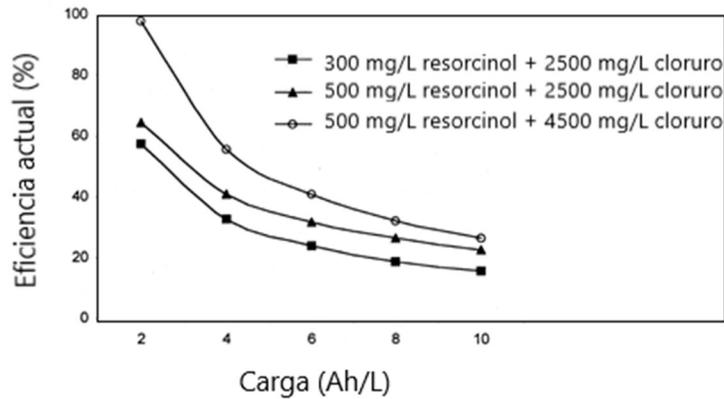


Figura 60. Eficiencia de corriente durante la degradación electroquímica del resorcinol (D. Rajkumar, K. P, 2001).

La Figura 61 muestra la generación de hipoclorito y la reducción de DQO durante la oxidación electroquímica de 800 mg/L de resorcinol. El DQO inicial de 1560 mg/L se reduce a 530 mg/L utilizando 6 Ah/L de carga. Arriba de 6 Ah/L de entrada de carga, el hipoclorito generado se utiliza inmediatamente para eliminación de DQO a una velocidad muy rápida. Después de 6 Ah/L de entrada de carga, la concentración de hipoclorito en solución aumenta continuamente, pero la reducción de DQO no es significativa. Esto indica la formación de compuestos estables en 6 Ah/L durante la electrólisis. Para conservar el consumo de energía, es mejor detener el tratamiento a 6 Ah/L, donde la mayoría de las conversiones se espera que tenga lugar. Por encima de esta entrada de carga, la reducción de DQO es muy poca y el consumo de energía es muy alto (D. Rajkumar, K. P, 2001).

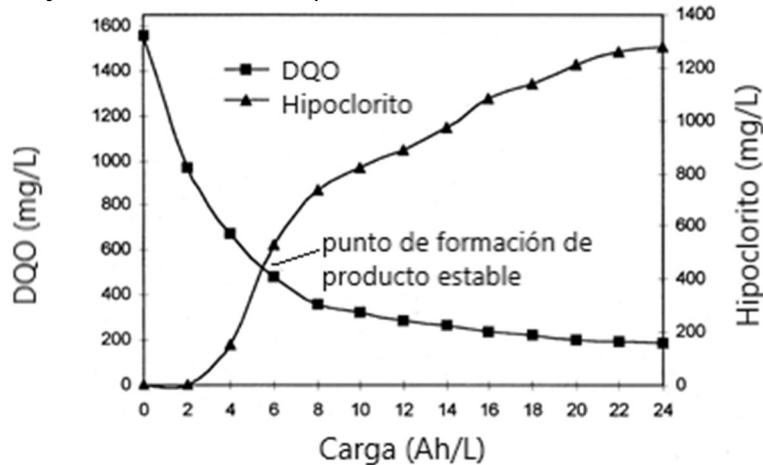


Figura 61. Evolución de la concentración de hipoclorito/cloro residual durante la degradación electroquímica del resorcinol (Condiciones: pH inicial= 6.5, cloruro= 4000 mg/L, concentración de resorcinol= 800 mg/L, densidad de corriente= 7.14 A/dm²) (D. Rajkumar, K. P, 2001).

Se presentan las eliminaciones de COT durante la degradación del resorcinol en la Figura 62. La oxidación electroquímica de resorcinol de 800 mg/L en presencia de 4000 mg/L de cloruro muestra que la relación DQO/COT disminuye de 3.0 a 1.5 a 6 Ah/L, entonces esta relación es constante hasta 14 Ah/L (D. Rajkumar, K. P, 2001).

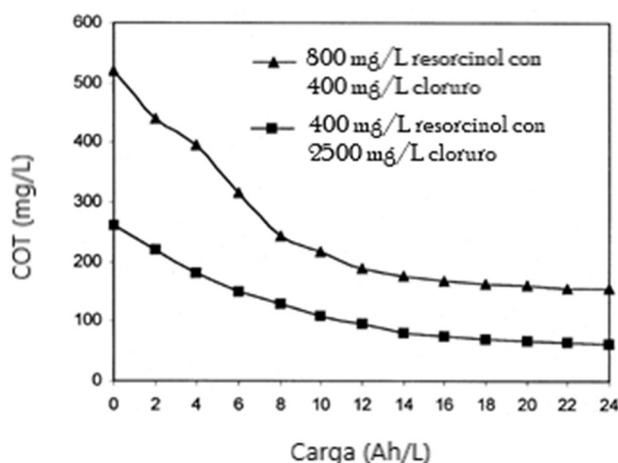


Figura 62. Eliminación de COT durante la degradación electroquímica del resorcinol (Condiciones: pH inicial= 6.5, densidad de corriente= 7.14 A/dm²) (D. Rajkumar, K. P, 2001).

Posteriormente, se reduce gradualmente a 1.2 al final de 24 Ah/L. Esta indica la formación de compuestos estables durante la electrólisis y seguido de una mineralización muy lenta. Al final de la electrólisis 16 Ah/L, la DQO se reduce a 240 mg/L (reducción del 83 %) y el COT se reduce a 169 mg/L (reducción del 68 %) (D. Rajkumar, K. P, 2001).

La Figura 63 muestra la formación de AOX (Compuestos Orgánicos Halogenados) durante el tratamiento electroquímico de resorcinol. La reacción tiene lugar principalmente por el ataque de hipoclorito o cloro; los compuestos orgánicos clorados serán formados como subproducto durante el proceso de degradación. La oxidación electroquímica de 400 mg/L de resorcinol mostró que la concentración de AOX inicialmente aumentó durante la electrólisis y alcanzó un valor máximo de 103 mg/L a 6 Ah/L y luego disminuyó a 100 mg/L a 8 Ah/L y finalmente se redujo a 58 mg/L al final de 24 Ah/L. Experimentos con 800 mg/L de resorcinol muestra la formación de una mayor concentración de compuestos organoclorados a 6 Ah/L, pero la electrólisis prolongada conduce a la disminución de la concentración de AOX. Se ha informado anteriormente que aunque se formaron compuestos organoclorados, no confieren fuerte toxicidad para microorganismos (D. Rajkumar, K. P, 2001).

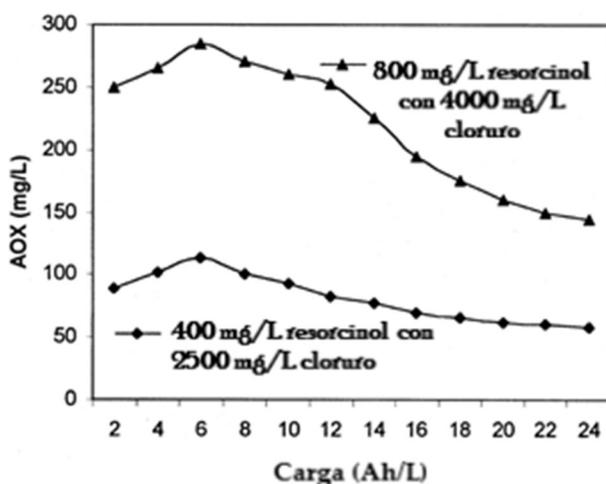


Figura 63. Formación de organohaluros adsorbibles durante la degradación electroquímica del resorcinol (Condiciones: pH inicial= 6.5, densidad de corriente= 7.14 A/dm²) (D. Rajkumar, K. P, 2001).

Como conclusión, la tecnología de tratamiento electroquímico implica la aplicación de una corriente eléctrica al efluente, para convertir cloruro en hipoclorito. El hipoclorito producido oxidará los compuestos orgánicos y finalmente será reducido a iones de

cloruro. La metodología de diseño experimental es una herramienta útil para evaluar el efecto de las variables operativas durante el proceso de oxidación electroquímica. Los resultados del presente estudio muestran la aplicabilidad de viabilidad de la oxidación electroquímica para el tratamiento de aguas residuales que contienen resorcinol. Los resultados también muestran que el pH inicial no tiene un valor significativo sobre el efecto de la eliminación de DQO, pero aumento en la concentración de cloruro y la densidad de corriente de funcionamiento influye mucho en la eficacia del tratamiento (D. Rajkumar, K. P, 2001).

5.2.1.3.1. Estudio cinético de la degradación electroquímica utilizando un electrodo para tratamiento de aguas residuales de titanio recubierto de óxido mixto.

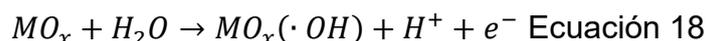
Este estudio presenta la teoría y la cinética de la degradación electroquímica del resorcinol en presencia de cloruro usando un electrodo de Ti/TiO₂-RO₂-IrO₂. La constante de velocidad se ve afectado por la concentración de cloruro, la concentración inicial de resorcinol y la densidad de corriente. La rapidez de oxidación electroquímica es de pseudo primer orden del proceso cinético. La velocidad máxima de reacción se obtiene una concentración de cloruro más alta con concentración de resorcinol bajo y alta densidad de corriente. Los resultados obtenidos revelan la viabilidad de la aplicación de electro oxidación para la degradación del resorcinol (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

La tecnología electroquímica ha demostrado ser un método prometedor para la destrucción de contaminantes orgánicos en aguas residuales. El reactivo principal aquí es el electrón, que es un reactivo limpio y por lo tanto no es necesario agregar reactivo extra. Además, la alta selectividad del proceso electroquímico evita la producción de subproductos no deseados las reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente y a presión normal y puede ser fácilmente terminado al cortar la fuente de alimentación (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

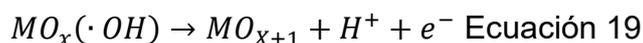
Los materiales de ánodo usados son conductores de grafito, dióxido de plomo, níquel y platino. La oxidación electroquímica directa de compuestos fenólicos en efluentes de conversión de carbón fue estudiada en una celda de cama embaldada sin dividir con ánodo de dióxido de plomo utilizando ácido sulfúrico y sulfato de sodio como electrolitos soporte. El problema con PbO₂ es la eliminación del plomo disuelto de la solución tratada. Aunque el grafito es el material anódico más barato disponible, sufre una desintegración que conduce al debilitamiento de los enlaces intercristalinos y hacen que el grafito se desprende. Debido a la corrosión anódica de níquel en medios ácidos, solo se puede usar en medios alcalinos. El uso del electrodo de platino es costoso y es inadecuado para el tratamiento real de aguas residuales. La mezcla del recubrimiento de óxido sobre titanio en diferentes composiciones es inerte y es muy estable a la corrosión. Los usos de un electrodo recubierto de titanio con óxidos nobles para el tratamiento de aguas residuales son muy populares debido a su rendimiento,

estabilidad costo y vida. Se ha demostrado en estudios anteriores que para degradar compuestos orgánicos el mejor electrolito soporte es el cloruro para la degradación electroquímica (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

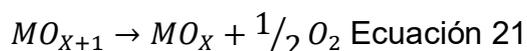
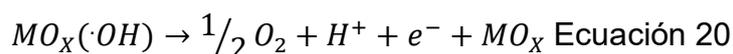
Para la oxidación electroquímica directa e indirecta de compuestos orgánicos en óxidos metálicos mixtos, un mecanismo generalizado de degradación ha sido predispuesto (Ecuación 18). Durante la electrólisis, las moléculas de agua se disocian para formar radical OH· con pérdida de electrones y radicales simultáneamente adsorbidos en el óxido del metal (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).



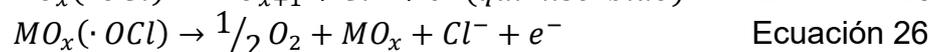
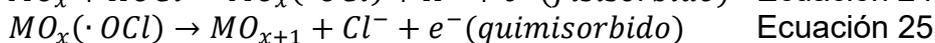
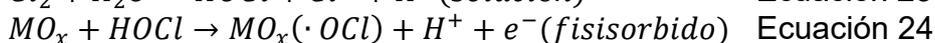
Esto se denomina oxígeno activo fisisorbido. En el segundo paso, los radicales hidroxilos adsorbidos reaccionan con el oxígeno ya presente en el ánodo de óxido metálico con transición de oxígeno del hidroxilo adsorbido radical a la red del ánodo del óxido formando más óxido (Ecuación 19) (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).



Esto se llama oxígeno activo quimisorbido. El oxígeno activo fisisorbido formado reacciona con los compuestos orgánicos y los convierte en CO₂ y otros productos de degradación. Los productos formados sufren más oxidación de una manera similar produciéndose una oxidación completa. También se informó que el oxígeno activo quimisorbido (MO_{x+1}) es involucrado en la formación de productos de oxidación selectiva. Si no hay compuesto orgánico oxidable presente en el medio, el oxígeno activo en el metal el óxido de ambos, fisisorbida y quimisorbida liberará dióxígeno según las ecuaciones 20 y 21 (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).



Del mismo modo, el mecanismo de oxidación electroquímica indirecta ha sido propuesto para la oxidación del metal con cloruro como electrolito de soporte para aguas residuales (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).



Los radicales fisisorbido de $\cdot\text{OCl}$ y el oxígeno activo quimisorbido participan en la degradación del compuesto orgánico. De acuerdo con las ecuaciones 26 y 27, en ausencia de orgánicos oxidables, la especie oxidativa activa produce dióxígeno y ion cloruro. También se informa que, en condiciones ácidas, el cloro es el principal agente oxidante para la oxidación de la materia orgánica. En soluciones alcalinas, OCl^- , ClO_3^- y radicales libres hidroxilo son las agentes oxidantes predominantes. La oxidación directa de compuestos orgánicos y su ataque por radical hidroxilo es insignificante en comparación con el ataque por radicales libres de cloro (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

Los experimentos se realizaron por proceso por lotes. Una celda no dividida de 0.5 L de capacidad (vaso de vidrio) fue utilizado a lo largo del estudio. El ánodo y el cátodo fueron posicionados en vertical y paralelo entre sí con espacio entre electrodos de 1 cm. Los electrodos fueron sumergidos en la solución electrolítica. El ánodo era una malla de titanio recubierta con $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

Se usó grafito de carbono como material del cátodo. La solución se agitó constantemente con un agitador magnético para mantener una concentración uniforme de la solución electrolítica. Una fuente de alimentación de CC (corriente continua) con monitor de corriente-voltaje se usó como fuente de energía eléctrica. Se retiraron muestras a diferentes intervalos de tiempo para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). Los valores de DQO se determinaron por reflujos abiertos, procedimiento de dicromato titrimétrico como se describe en métodos estándar (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

Una investigación preliminar sobre la oxidación electroquímica del resorcinol se realizó con cloruro y sulfato como electrolitos soporte. La eliminación de DQO obtenido con 2500 mg/L de cloruro y 2500 mg/L de sulfato como electrolitos soporte fueron 73.6 y 16.5 %, respectivamente bajo las condiciones de operación de 6.5 pH inicial, 400 mg/L de resorcinol y 7.14 A/dm² de densidad de corriente para 10 Ah/L de entrada de carga. Por lo tanto, el sulfato no se puede usar como electrolito soporte para la degradación electroquímica de resorcinol. Se realizaron más experimentos para determinar el tiempo necesario para reducir el valor inicial de DQO al mínimo para las concentraciones iniciales que van desde 100 mg/L hasta 500 mg/L fijando la concentración de cloruro a 2500 mg/L y 7.14 A/dm² densidad de corriente. La relación de concentración adimensional C_t/C_0 se representa gráficamente contra el tiempo de electrólisis en la Figura 64 (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

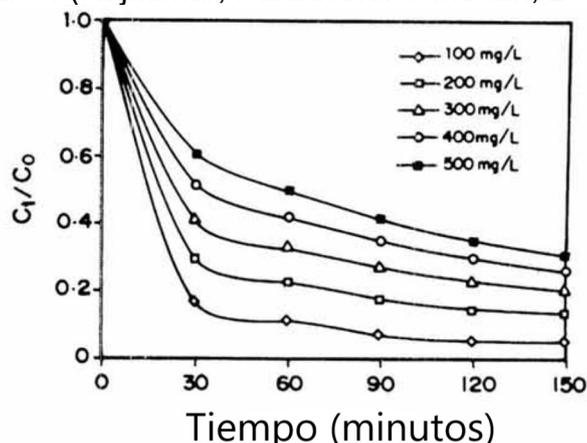


Figura 64. Gráfico de C_t/C_0 versus tiempo para diferentes concentraciones de resorcinol (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

Aquí C_0 es la DQO inicial de resorcinol en mg/L y C_t es el valor de DQO en el momento 't' en min. Se observa que la reacción inicial fue rápida hasta 40 minutos seguida de una lenta eliminación de DQO. Anteriormente se ha demostrado que el pH inicial de la solución no tiene un valor significativo en la eliminación de DQO en el rango de pH 3-10, la oxidación electroquímica indirecta de compuestos orgánicos se lleva a cabo principalmente a través de la generación electrolítica de cloro/hipoclorito. Sin embargo, la tasa de producción de cloro/hipoclorito no se vio afectada por el pH inicial durante la oxidación electroquímica. Por lo tanto, para estudiar la velocidad de reacción inicial, se realizaron los experimentos al pH inicial de 6.5 con 40 min de electrólisis para diferentes cloruros y concentración inicial de resorcinol. Una de las características más importantes de los electrodos de óxido mixto en la cinética de la reacción es el área de superficie específica electroactiva (esa) y su estabilidad. La esa y la constante de velocidad, k de los valores de reacción del electrodo se ven afectados por la composición de electrodos de óxido mixto. Aquí la producción de hipoclorito/cloro tiene lugar en la superficie del electrodo, pero la esa del electrodo permanece constante durante todo el proceso electrolítico (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

En el proceso de oxidación electroquímica indirecta, la tasa de eliminación de DQO es proporcional a la concentración del compuesto orgánico y también a la concentración de cloro/hipoclorito, ya que la oxidación indirecta está mediada por cloro/hipoclorito. La tasa de eliminación de DQO es (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003),

$$\frac{-d[COD]}{dt} = k[DQO][Cl_2] \quad \text{Ecuación 28}$$

El tratamiento electroquímico implica la aplicación de una corriente eléctrica al efluente, para convertir cloruro en cloro y en hipoclorito. El cloro y el hipoclorito oxidarán el compuesto orgánico y se reducirá a iones cloruro. El proceso se repite en una moda cíclica. Por lo tanto, la concentración se supone cloro/hipoclorito durante la electrólisis es una constante y por eso la ecuación 28 se puede escribir como pseudo ecuación cinética de primer orden (ecuación 29) (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

$$\frac{-d[DQO]}{dt} = k[DQO] \quad \text{Ecuación 29}$$

Los gráficos logarítmicos de las curvas de concentración de DQO (ecuación 30) muestran el gráfico de la expresión de velocidad (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

$$\log \frac{[DQO]_t}{[DQO]_0} = -kt \quad \text{ó} \quad \log \frac{C_t}{C_0} = -kt \quad \text{Ecuación 30}$$

La pendiente de la gráfica de $\log C_t/C_0$ versus tiempo da el valor de la tasa constante k , min^{-1} (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

Las gráficas de pseudo primer orden para diferentes concentraciones iniciales de resorcinol se muestran en la Figura 65 (a). La Figura 65 (b) es un gráfico de la constante de velocidad k versus la concentración inicial de resorcinol, que indica que a medida que la concentración inicial aumenta la tasa constante disminuye gradualmente. Aunque el porcentaje de DQO eliminado es menor a mayores concentraciones de resorcinol, la cantidad neta de DQO eliminada en un momento dado aumenta con la concentración inicial de resorcinol. En la degradación

electroquímica de resorcinol, a bajas concentraciones, la tasa constante permanece igual (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

Al aumentar la concentración de resorcinol, la constante de velocidad disminuye por la formación de compuestos intermediarios a partir de la degradación inicial también está compitiendo por una mayor degradación a un ritmo reducido. Dado que la constante de tasa de pseudo primer orden era calculado en base a DQO, muestra que una disminución en tasa constante al tiempo que aumenta la concentración de resorcinol. Por lo tanto, la rapidez inicial de oxidación es esencialmente de primer orden en concentración de resorcinol. Los valores de correlación coeficiente (r^2) están entre 0.97 y 0.99 (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

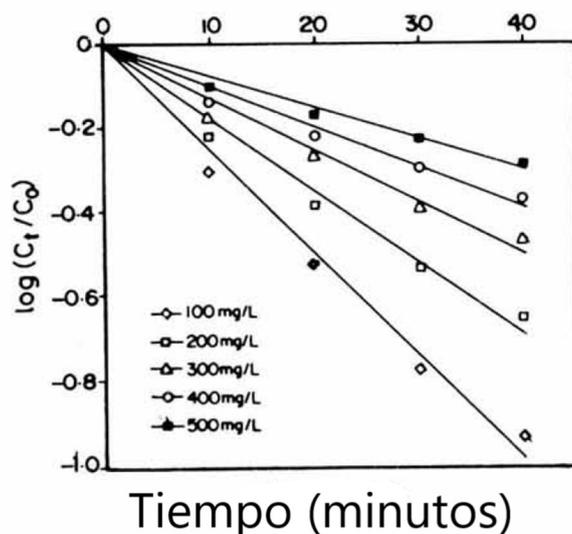


Figura 65(a). Efecto de la concentración inicial en la rapidez de duración de la reacción durante la degradación electroquímica (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

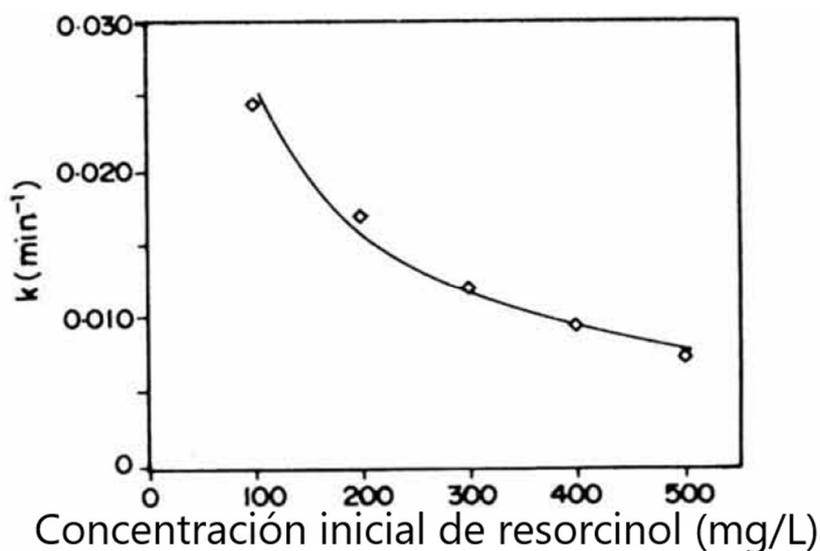


Figura 65(b). Gráfico de la concentración de resorcinol versus constante de velocidad (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

Tabla 18. Resultados de la degradación electroquímica de resorcinol utilizando un electrodo de $Ti/TiO_2-RuO_2-IrO_2$ (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

		Grado de eliminación de DQO (%)	Constante de velocidad $k \text{ min}^{-1}$	r^2	Condiciones
Concentración inicial del resorcinol (mg/L)	100	88.2	0.0245	0.99	Cloruro=2500 mg/L Densidad de corriente=7.14 A/dm ² Entrada de carga= 2.66 Ah/L
	200	77.4	0.0171	0.98	
	300	65.0	0.0122	0.97	
	400	56.4	0.0096	0.97	
	500	47.2	0.0073	0.97	
Concentración de cloruro (mg/L)	500	24.4	0.0030	0.99	Concentración de resorcinol=400 mg/L Densidad de corriente=7.14 A/dm ² Entrada de carga= 2.66 Ah/L
	1500	40.4	0.0059	0.99	
	2500	56.4	0.0096	0.97	
	3500	64.1	0.0121	0.96	
	4500	71.2	0.0148	0.96	
Densidad de corriente (A/dm ²)	1.78	59.4	0.0007	0.91	Concentración de resorcinol=400 mg/L Cloruro=2500 mg/L Entrada de carga= 10 Ah/L
	3.57	65.2	0.0017	0.92	
	5.36	73.2	0.0032	0.91	
	7.14	73.6	0.0045	0.80	

La tabla 18 muestra los resultados de la degradación electroquímica del resorcinol. El aumento de la concentración de cloruro en el medio de electrólisis aumenta la constante de velocidad. El aumento de la concentración de cloruro en la solución electrolítica reduce el sobre potencial requerido para la oxidación anódica de cloruro y, por lo tanto, la generación de hipoclorito aumenta. Las Figuras 66 (a) y 66 (b) muestra la gráfica de $\log(C_t/C_0)$ contra el tiempo para diferentes concentraciones de cloruro y velocidad constante contra la concentración de cloruro, respectivamente. Es claro que existe una fuerte linealidad entre la constante de velocidad y la concentración de cloruro. Por lo tanto, cuando el cloruro vario de 500 mg/L a 4500 mg/L, el pseudo primer orden de la constante aumenta de 0.003 a 0.0148 min^{-1} . Aquí también el valor de r^2 varía entre 0.96 y 0.98 para diferentes concentraciones de cloruro (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

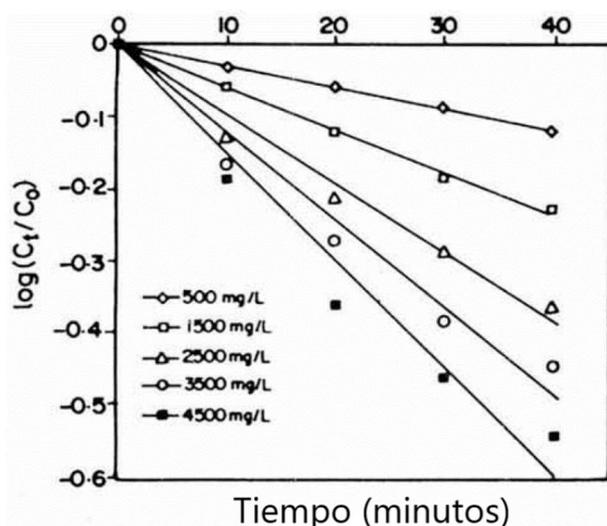


Figura 66a. Efecto de la concentración de cloruro en la constante de velocidad de reacción de la degradación electroquímica de resorcinol (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

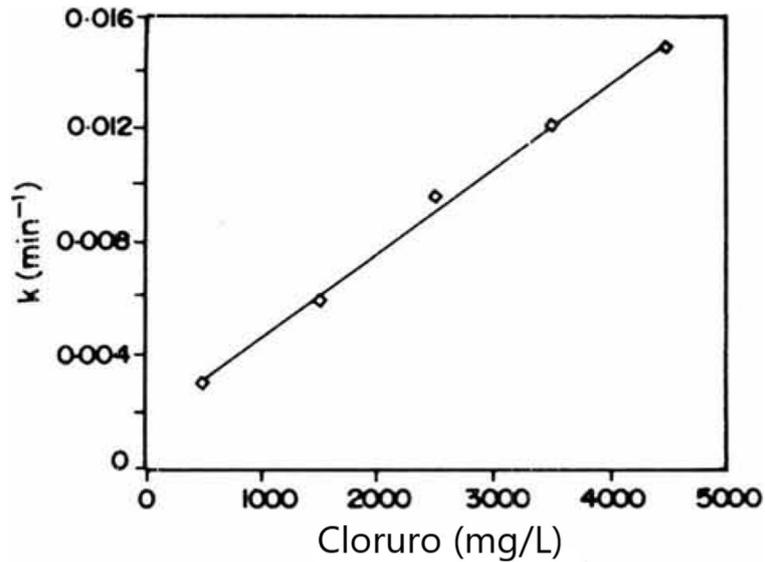


Figura 66b. Gráfico de la constante de velocidad versus concentración de cloruro (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

Una gráfica de $\log C_t/C_0$ versus tiempo para diferentes densidades de corriente se muestran en la figura 67a. Cuando la densidad de corriente aumenta de 1.78 a 7.14 A/dm^2 , la constante de velocidad aumenta de 0.0007 a 0.0045 min^{-1} . La figura 67b muestra la relación entre la constante de velocidad y la densidad de corriente durante la oxidación electroquímica de resorcinol (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

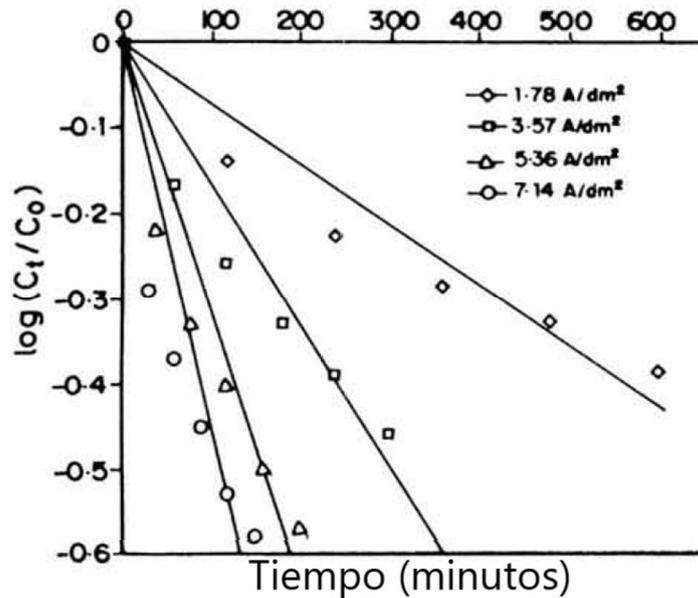


Figura 67a. Efecto de la densidad de corriente en la constante de velocidad de reacción durante la degradación electroquímica de resorcinol (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

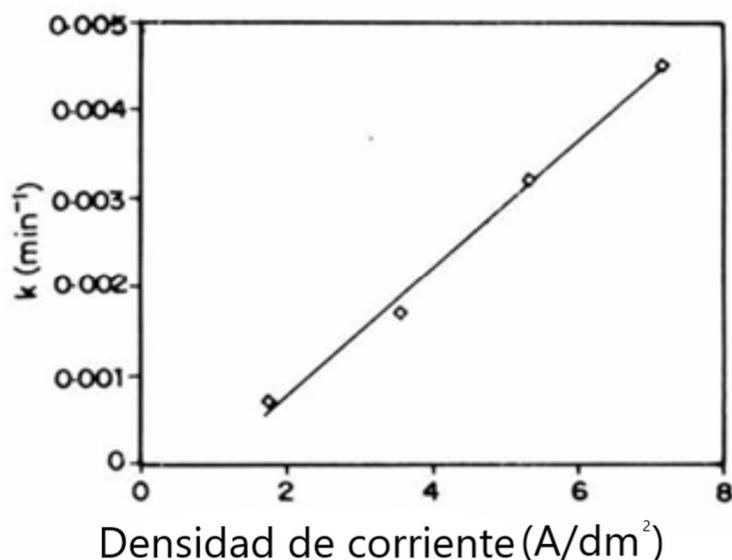


Figura 67b. Gráfico de la constante de velocidad versus densidad de corriente (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

A fin de aplicar este método de tratamiento para las aguas residuales industriales reales, hay que llegar a la condición óptima considerando, la eliminación máxima de DQO usando menos concentración de cloruro y una duración mínima. Para degradar resorcinol (400 mg/L) teniendo el valor inicial de DQO de 780 mg/L debe electrolizarse para reducir por debajo de 250 mg/L para cumplir con las normas de descarga. A 2.66 Ah/L de carga y 7.14 A/dm² de densidad de corriente, el valor de DQO final es solamente 340 mg/L (56.4 % de eliminación). Sin embargo, requiere aproximadamente 8 Ah/L de carga para reducir el valor de DQO a 232 mg/L. Por lo tanto, se decide estudiar el efecto de la densidad de corriente en la eliminación de DQO hasta 10 Ah/L. Aquí, los valores de r^2 están por encima de 0.91 excepto la densidad de corriente de 7.14 A/dm². Esto se debe a una reacción rápida que es seguido de una reacción lenta a alta densidad de corriente. En estudios previos se informó que la eficacia de eliminación de contaminantes a una misma carga independiente sobre el valor de la densidad de corriente en un directo proceso de tratamiento de oxidación electroquímica. Aquí el resultado muestra que la densidad de corriente influye fuertemente en la constante de reacción. En otros estudios se descubrió que la tasa de producción de cloro/hipoclorito mejora al aumentar la densidad de corriente durante la electrólisis de agua salina. Por lo tanto, el efecto potenciador de la densidad de corriente se atribuye a la mejora de la tasa de producción de cloro/hipoclorito que mejora el efecto de la oxidación indirecta durante la electrólisis (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

Como conclusión, se dice que la degradación electroquímica del resorcinol se ha realizado en presencia de cloruro como electrolito soporte utilizando un ánodo de Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂. El presente estudio muestra que la eliminación de la DQO está mediada por especies activas de cloro que son generados en la superficie los mediadores permanecen fijos en la superficie anódica. Se ha encontrado que la velocidad de eliminación es una reacción de pseudo primer orden. Los resultados indican que la velocidad de reacción inicial es altamente acelerada por la concentración de cloruro y la densidad de corriente. La constante de velocidad disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de resorcinol (Rajkumar, Palanivelu. & Mohan, 2003).

6. Ventajas y desventajas de los tratamientos

En la Tabla 19, se presenta un análisis de las ventajas y desventajas de cada tratamiento mencionado en el presente trabajo de tesis. Cada uno de ellos posee ventajas y desventajas para su elección, se debe elegir alguno de acuerdo a la naturaleza del agua residual y en cual etapa se realizará el tratamiento.

Tabla 19. Ventajas y desventajas de los tratamientos.

Metodo de tratamiento	Ventajas	Desventajas
<i>Penicillium chrysogenum</i> CLONA2	<ul style="list-style-type: none"> • La cepa presenta crecimiento apical constante. • La cepa puede utilizar al resorcinol como única fuente de carbono y energía. • Produce enzimas capaces de degradar compuestos fenólicos. • En sistemas binarios fenol-resorcinol la degradación es mas rápida. • La biodegradación del resorcinol comienza antes para degradar al fenol. 	<ul style="list-style-type: none"> • La cepa prefiere al fenol que al resorcinol • La cepa tiene que encontrarse en condiciones de alta salinidad para usar al resorcinol como única fuente de carbono y energía bajo estrés osmótico. • En comparación de monosustratos la degradación de resorcinol fue inferior a la del fenol.
Cultivos de enriquecimiento desnitrificante	<ul style="list-style-type: none"> • Se aprovecha la contaminación por nitratos que es común en acuíferos en presencia simultanea de químicos aromáticos como el resorcinol. • Se puede usar como única fuente de carbono. • Perdida inicial del sustrato dentro de 14 días. • Se pueden dar retroalimentaciones de sustrato de concentración constante para continuar la degradación. • Los cultivos pueden permanecer por un año con alimentaciones 	<ul style="list-style-type: none"> • Se necesita inocular en condiciones estrictamente anaerobias. • Sin sustrato tangible se observo perdida en los controles esteriles, indicando que la perdida fue medida biológicamente.

	<p>repetidas del sustrato y dilución en medios anaerobios.</p> <ul style="list-style-type: none"> • El resorcinol es mineralizado por los enriquecimientos y demuestra la utilización del sustrato acoplado a la desnitrificación. • Es una degradación disimilatoria. • Se degrada a través de ruptura de anillo sin requerir carboxilación como paso de activación. 	
<p>Cepa LuFResq^T de <i>Azoarcus anaerobius</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • En presencia de resorcinol se observa una duplicación del tiempo de crecimiento junto con el nitrato de 4.8 a 7.8 horas. 	<ul style="list-style-type: none"> • La bacteria desnitrificante no puede usar oxígeno como aceptor de electrones alternativo. • Su metabolismo es estrictamente oxidativo con nitrato como único aceptor de electrones. • Las concentraciones mejoradas de gas perjudicaron el crecimiento
<p><i>Desulfobacterium anilin</i> Re10</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Se utilizó como enriquecimiento al resorcinol que condujo a una cepa diferente de bacteria reductora de sulfato. • Degrada el sustrato completamente a CO₂. • El resorcinol fue degradado en un periodo de 4 días. 	<ul style="list-style-type: none"> • Solo puede crecer en presencia de este sustrato. • Se cultiva bajo condiciones estrictamente anaerobias. • Entre más alta sea la concentración de sustrato la bacteria excreta mayor cantidad de acetato.
<p><i>Trichosporon cutaneum</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Las células cultivadas en resorcinol contienen enzimas que participan en la degradación del fenol. • El β-cetoadipato es un metabolito tanto del fenol como del resorcinol. 	<ul style="list-style-type: none"> • Las bajas recuperaciones dependen de reacciones secundarias espontáneas.

<i>Trichosporon cutaneum</i> R57	<ul style="list-style-type: none"> • La tasa de degradación del resorcinol fue del 100% en 27 horas. • El medio YNB es el más favorable. 	
<i>Pseudomona Putida</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempo de duplicación de 24 horas. 	<ul style="list-style-type: none"> • En medio orcinol, el resorcinol se oxida en menor cantidad.
Reactor UASB	<ul style="list-style-type: none"> • Al aumentar la concentración de resorcinol la eficacia del tratamiento y la producción del biogás aumentaron hasta llegar a la condición de estado pseudo estacionario. • El consorcio proporciona la vía de degradación necesaria de la mezcla resorcinol/catecol. • La coodegradación de resorcinol-catecol, puede ser logrado en un reactor UASB ambientado en catecol. • Cada vez que el reactor se someta a un entorno adverso, el reactor podría resucitar y su rendimiento podría mejorarse con la adición de una cantidad adecuada de glucosa en la alimentación por unos pocos días. 	<ul style="list-style-type: none"> • El sistema enzimático requerido para la degradación del resorcinol no está presente en el consorcio microbiano aclimatado de catecol. • La adición del resorcinol crea un ambiente tóxico y altera la ruta de degradación del catecol con inhibición de especies microbianas. • Un aumento en la concentración del resorcinol (superior a 200 mg/L con disminución de catecol) aumenta la toxicidad de la biomasa.
Reactores de lecho fijo de película fija de flujo ascendente	<ul style="list-style-type: none"> • El resorcinol es el mejor sustrato para la degradación anaeróbica, al obtener un alto valor de V_{max} y bajo de K_s. • En un reactor aclimatado por catecol, el resorcinol se degradó completamente sin ningún periodo de retraso. 	<ul style="list-style-type: none"> • El catecol inhibe la degradación de resorcinol y la eliminación no fue competitiva, se redujo de 93.9 % al 19.29 %.
Fotocatalisis Heterogenea	<ul style="list-style-type: none"> • La degradación de resorcinol alcanza más 	<ul style="list-style-type: none"> • Para la degradación del resorcinol de los desechos acuosos

usando TiO ₂ y H ₂ O ₂	<p>del 80% en 180 minutos de irradiación</p> <ul style="list-style-type: none"> • A los 286 minutos alcanza una degradación del 98%. 	obtenidos sería necesario realizar una disolución
Foto-Fenton por catalizadores basados en especies de hierro soportadas en polímeros	<ul style="list-style-type: none"> • La película foto-fenton-catalizada con hierro, mostro una tasa de fotodegradación mas alta que inducen la desaparición total de resorcinol en 40 minutos. Y 50% de mineralización en 60 minutos. Sin mineralización adicional hasta 100 minutos. • Se puede utilizar la película, durante cuatro ciclos fotocataliticos. 	<ul style="list-style-type: none"> • El resorcinol es resistente a la fotolisis en presencia de H₂O₂.
Oxidación electroquímica con electrodo Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Se muestran la aplicabilidad de viabilidad de la oxidación electroquímica. 	<ul style="list-style-type: none"> • La eliminación de DQO después de la entrada de 10 Ah/L disminuye de 94.4% a 69.1%.
Degradación electroquímica con electrodo de titanio de óxido mixto	<ul style="list-style-type: none"> • La eliminación máxima de DQO usando menos concentración de cloruro y una duración mínima. 	<ul style="list-style-type: none"> • La constante de velocidad disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de resorcinol.

7. CONCLUSIONES

El resorcinol es un derivado fenólico hidroxilado sustituido ampliamente utilizado en la industria, que generan efluentes contaminados, los cuales no pueden ser vertidos a las alcantarillas por su clasificación de toxicidad al ambiente crónica; además de ser un compuesto disruptor endócrino que, al entrar en un organismo vivo, es capaz de interferir con el sistema hormonal que es el responsable de la mensajería química del cuerpo.

Diversos estudios han demostrado que el resorcinol puede interferir en el metabolismo de las hormonas tiroideas, causando interrupciones en su actividad, provocando efectos negativos en el desarrollo del cerebro y cognitivo; además de inducir problemas de infertilidad, reproductivos, obesidad, diabetes, enfermedades del corazón, y varios tipos de cáncer como el de mama, próstata y testicular.

El resorcinol puede ser removido de las aguas residuales por métodos de tratamiento biológicos y por procesos de oxidación. A partir de la investigación bibliográfica realizada en este documento, se halló que los estudios de degradación de resorcinol se centraron por mucho tiempo en la biodegradación por cultivos microbianos, en donde el resorcinol se utiliza como fuente de carbono y energía. Estos estudios se llevaron a cabo de manera individual o en conjunto con otros derivados fenólicos. Las cepas que se abordaron en la presente investigación son la cepa modificadas del hongo *P. chrysogenum* CLONA 2, la cepa modificada de *Azoarcus anaerobius* LuFRes1T y un cultivo de bacterias de enriquecimiento desnitrificante, las cepas *Pseudomonas putida*, *Desulfobacterium analini*, *Trichosporon cutaneum* y su cepa modificada *Trichosporon cutaneum* R57, así como un consorcio microbiano en un reactor UASB y en un lecho asentado de película fija de flujo ascendente.

La principal desventaja de la biodegradación es que existe número limitado de microorganismos, especialmente bacterias, capaces de degradar el resorcinol, además de que se deben de considerar cada uno de los factores medioambientales y nutrientes que pueden afectar a los microorganismos ya que la alteración en alguno de los factores presentes en los efluentes industriales pueden llegar a generar un ambiente tóxico o estresante que puede alterar e inhibir el crecimiento logarítmico de los microorganismos adelantando la fase estacionaria y la fase de muerte disminuyendo la biodegradación.

Recientemente, ha habido un creciente interés en la aplicación de nuevas tecnologías, llamadas Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs), una posible alternativa de los métodos de remediación de contaminación de xenobióticos. Estos procesos fisicoquímicos son capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. En un inicio el concepto de POAs fue inicialmente establecido como los procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). Este radical

puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

La ventaja de los PAOs es que la transformación química de los contaminantes no produce lodos, además de que genera las características organolépticas del agua tratada; asimismo, tiene mayor efectividad e influye en la desinfección microbiológica y mejorando las características organolépticas e inocuidad lo que genera que estas sean aptas para su reutilización tras un post-tratamiento. No obstante, lo anterior, las principales desventajas son el alto costo los procesos y consumo energético elevado.

Dentro de los métodos abordados en esta tesis está la degradación por medio de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 y H_2O_2 con el cual se puede llegar a obtener un porcentaje de degradación de 87.6%.

En la tesis también se describió la degradación por foto-Fenton de resorcinol mediada por catalizadores basados en especies de hierro soportadas en polímeros. De este método se puede resaltar que requiere condiciones preparativas suaves: temperatura ambiente, solución acuosa, luz y cantidades mínimas de sal de hierro, lo cual implica una atractiva ventaja.

Por otro lado, se expuso la oxidación electroquímica de resorcinol para tratamiento de aguas residuales usando un electrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}$. Esta tecnología de tratamiento electroquímico implica la aplicación de una corriente eléctrica al efluente, para convertir cloruro en hipoclorito. El hipoclorito producido oxidará los compuestos orgánicos y finalmente será reducido a iones de cloruro.

Sin embargo, hay que poner mucha atención en las condiciones del sistema; al utilizar el electrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}$, el pH inicial no tiene un valor significativo sobre el efecto de la eliminación de DQO, pero un aumento en la concentración de cloruro y la densidad de corriente de funcionamiento influye mucho en la eficacia del tratamiento, por lo cual las ventajas y desventajas deben establecerse no solo en torno a la viabilidad sino la conveniencia de las condiciones existentes.

Uno de los papeles del Químico Industrial es el monitoreo, inspección y vigilancia de contaminantes en el medio ambiente, además de que conoce y aplica la legislación ambiental vigente para poder realizar las actividades mencionadas, su formación integral permite que desarrolle las técnicas de tratamiento de un contaminante como es el resorcinol, desde su planeación, desarrollo y monitoreo del proceso de degradación.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Aleksieva, Z., Ivanova, D., Godjevargova, T., & Atanasov, B. (2002). *Degradation of some phenol derivatives by Trichosporon cutaneum R57*. Elsevier, 137 (1), 13-21. Recuperado el 27 de enero del 2020, de: <https://jb.asm.org/content/jb/137/1/13.full.pdf>.
- Alianza por el agua. (2008). *Manual de depuración de aguas residuales urbanas*. Recuperado el 10 de febrero del 2020 de: https://agua.org.mx/wp-content/uploads/2014/02/Manual_de_depuracion_de_aguas_residuales_urbanas.pdf
- Carabias, J., Meave, J. A., Valverde, T., & Cano-Santana, Z. (2009). *Ecología y medio ambiente en el siglo XXI*. México: Pearson Educación.
- Carmona Lara, M. (2007). *Los instrumentos económicos de la política ambiental*. Recuperado el 10 de febrero de 2020, de: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/398/carmona.html>
- Carmona, M., Zamarro, M. T., Blázquez, B., Durante-Rodríguez, G., Juárez, J. F., Valderrama, J. A., . . . Díaz, E. (2009). Anaerobic Catabolism of Aromatic Compounds: a Genetic and Genomic View. *Microbiology and molecular biology reviews*. recuperado el 13 de Octubre de 2020, de https://www.researchgate.net/figure/Proposed-pathway-for-anaerobic-catabolism-of-resorcinol-in-Azoarcus-anaerobius-A_fig4_24174824
- Chapman, P. J., & Ribbons, D. W. (1976). *Metabolism of Resorcinylic Compounds by Bacteria: Alternative Pathways for Resorcinol Catabolism in Pseudomonas putida*. *Journal of Bacteriology*, 125(3), 985-998. Recuperado el 02 de Noviembre de 2020, de <https://jb.asm.org/content/jb/125/3/985.full.pdf>
- Chichizola, C. (2003). *Disruptores Endocrinos. Efectos en la reproducción*. *Revista Argentina de Endocrinología y metabolismo*, 40(3), 172-188. Recuperado el 17 de diciembre de 2019, de www.raem.org.ar/numeros/numero-03/3chichizola
- Comisión Nacional del Agua, CONAGUA. (s.f.). *Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. Introducción al Tratamiento de Aguas Residuales Municipales*. Ciudad de México: CONAGUA. doi: 978-607-626-015-9
- D. Rajkumar, K. P. (2001). *Electrochemical oxidation of resorcinol for wastewater treatment using Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ electrode*. *Journal of Environmental Science and Health*, 36(10), 1997-2010. Recuperado el 27 de enero del 2020, de: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/ESE-100107443>
- D. Rajkumar, K. Palanivelu. & N. Mohan (2003). *Electrochemical degradation of resorcinol using mixed oxide coated titanium electrode for wastewater treatment-A kinetic study*. *Indian Journal of Chemical Technology*, 10(4), 396-401. Recuperado el 11 de Abril del 2021, de:

<http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/22733/1/IJCT%2010%284%29%20396-401.pdf>

- Departamento de sanidad de Nueva York. (2004). Manual de tratamiento de aguas. México: LIMUSA.
- Departamento de sanidad del estado de Nueva York. (2004). Manual de tratamiento de Aguas Negras. (C. Falcón, Trad.) México: LIMUSA.
- Durairaj, R. B. (2005). *Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications*. Germany: Springer. Recuperado el 10 de Febrero del 2020 de: <https://books.google.com.mx/books?id=iJ94n7GHuUAC&printsec=frontcover&dq=Resorcinol:+Chemistry,+Technology+and+Applications.&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwiDoMuVw43vAhUPKa0KH5HC1UQ6AEwAHoECAAQAg#v=onepage&q&f=false>
- Duran, B., Gursoy, S., Meral, C., Demirkoprulu, N., Demirel, Y., & Gurelik, B. (2004). *The Oral Toxicity of Resorcinol During Pregnancy: A Case Report*. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 42(5), 663-666. Recuperado el 27 de enero del 2020, de: <http://doi.org/10.1081/CLT-200026966>
- El agua potable. (s.f.). *Cloración*. Recuperado el 06 de Octubre de 2020, de El agua potable: <http://www.elaguapotable.com/cloracion1.htm>
- Ferreira Guedes, S., Mendes, B., & Leitao, A. L. (2010). *Resorcinol degradation by a Penicillium chrysogenum strain under osmotic stress: mono and binary substrate matrices with phenol*. *Springer Science+Business*, 22, 409-419. Recuperado el 27 de enero de 2020 de <https://link.springer.com/article/10.1007/s10532-010-9413-5>
- Fundacion Iberoamericana Down21. (2006). *Transtornos tiroideos*. Recuperado el 25 de Septiembre de 2020, de DownCiclopedia: <https://www.down21.org/component/content/article.html?id=397&itemid=2058&showall=1>
- Gaal, A., & Neujahr, H. Y. (1979). *Metabolism of Phenol and Resorcinol in Trichosporon*. *Journal of Bacteriology*, 137(1), 13-21. Recuperado el 27 de enero de 2020, de <https://jb.asm.org/content/137/1/13.short>
- GAMV65. (2016). *Hongos filamentosos: entre la hifa y el micelio*. Recuperado el 21 de febrero de 2021, de FunG page: los hongos, mas que callampas.: <https://hongosmasquecallampas.wordpress.com/tag/hongos-filamentosos-entre-la-hifa-y-el-micelio/>
- González-Bahamón, L. F., Mazille, F., Benitez, L. N., & Pulgarín, C. (2010). Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 201-206. Recuperado el 18 de Julio de 2021, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603010004235>
- Gonzalez Muñoz, Conde Salazar, L., & Vaño Galvan, S. (2014). *Dermatitis alérgica de contacto a cosméticos*. *Actas Dermo-Sifiliográficas*, 105(9), 822-832. Recuperado de: <https://www.actasdermo.org/en-dermatitis-alergica-contacto-cosmeticos-articulo-S0001731014000428>

- Gorny N, Schink B. (1994). *Hydroquinone degradation via reductive dehydroxylation of gentisyl-CoA by a strictly anaerobic fermenting bacterium*. Arco. Microbiol 161:25–32. Recuperado el 27 de enero del 2020 de <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00248890>
- Hahn, S., Kielhorn, J., Koppenhofer, J., Wibbertmann, A., & Mangelsdorf, I. (2006). *Resorcinol*. Alemania: World Health Organization. Recuperado el 10 de Febrero del 2020, de https://books.google.com.mx/books?id=k6jdobHuBGUC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- Hellstern, J.A. (2005). *Anaerobic degradation of resorcinol (1,3-dihydroxybenzene) by Azoarcus anaerobius: Biochemical aspects of the degradation pathway and identification of involved genes*. Tesis de doctorado, Universität Konstanz. Recuperado el 27 de enero del 2020, de: https://www.researchgate.net/publication/30019657_Anaerobic_degradation_of_resorcinol_13-dihydroxybenzene_by_Azoarcus_anaerobius_biochemical_aspects_of_the_degradation_pathway_and_identification_of_involved_genes
- iAgua.es. (2016). *Pretratamiento: Rejas de barras*. Recuperado el 06 de Octubre de 2020, de iAgua.es: <https://www.iagua.es/blogs/bettys-farias-marquez/conocimientos-basicos-plantas-tratamiento-aguas-residuales-ptar-modulo-i>
- Intitute of Energy Problems of Chemical Physics, RAS. (2007). *Espectro de UV/Visible Resorcinol*. Recuperado el 10 de Febrero de 2020, de <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108463&Units=SI&Mask=400#UV-Vis-Spec>
- Intitute of Energy Problems of Chemical Physics, RAS. (2007). *Espectro Infrarrojo Resorcinol*. Recuperado el 10 de Febrero de 2020, de <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=resorcinol&Units=SI&clR=on>
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2007). *Historia del INE*. Recuperado el 10 de febrero de 2020, de <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/260/historia.html>
- Lam, J.-C. S.-M. (2018). *One-dimensional ZnO nanorods doped with neodymium for enhanced resorcinol degradation under sunlight irradiation*. Chemical Engineering Communications, 205 (3), 311-324. Recuperado el 27 de enero de 2020, de <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00986445.2017.1387855?scroll=top&needAccess=true>
- Latkar, M., Swaminathan, K., & Chakrabarti, T. (20 de Agosto de 2003). *Kinetics of anaerobic biodegradation of resorcinol catechol and hydroquinone in upflow fixed film–fixed bed reactors*. Elsevier, 88(1), 69-74. Recuperado el 27 de Enero de 2020, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852402002614>
- Leroy, J.-B. (1997). *Los desechos y su tratamiento: Los desechos sólidos, industriales y domiciliarios*. Chile: Fondo de Cultura Económica.

- Liao, Q., Sun, J., & Gao, L. (2009). *Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe₂O₃ catalysts*. Elsevier, 345(1-3), 95-100. Recuperado el 27 de Enero de 2020, de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775709002568>
- Milligan, P. W., & Haggblom, M. M. (1997). *Biodegradation of resorcinol and catechol by denitrifying enrichment cultures*. Environmental Toxicology and Chemistry, 17(8), 1456-1461. Recuperado el 27 de enero del 2020 de <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/etc.5620170804>
- Mokobi, F. (2020). *Penicillium chrysogenum: una descripción general*. Recuperado el 25 de septiembre de 2020, de Notas de microbiología: <https://microbenotes.com/penicillium-chrysogenum/>
- Molina Fuentes, Á. (2012). *Degradación Anaerobia de Compuestos Aromáticos Hidroxilados en Azoarcus anaerobius y Thauera aromatica AR-1*. Tesis de doctorado, Universidad de Granada (E. d. Granada, Ed.) Recuperado el 14 de octubre de 2020, de <https://digibug.ugr.es/bitstream/handle/10481/21035/20759678.pdf?sequence=5&isAllowed=y>
- Ochoa Biphan, D. A. (2016). *Introducción al tratamiento de aguas residuales*. Recuperado el 06 de octubre de 2020, de iQuimicas: <https://iquimicas.com/proceso-de-tratamiento-de-aguas-residuales/>
- Osorio Robles, F., Torres Rojo, J. C., & Sánchez Bas, M. (2010). *Tratamiento de aguas para la eliminación de Microorganismos y agentes contaminantes: Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales*. España: Diaz de Santos.
- Philipp, B., & Schink, B. (2012). *Diferent strategies in anaerobic biodegradation of aromatic compounds: nitrate reducers versus strict anaerobes*. Environmental Microbiology Reports, 4(5), 469-478. Recuperado el 13 de Octubre de 2020, de http://kops.uni-konstanz.de/bitstream/handle/123456789/19532/different_strategies_schink.pdf?sequence=2
- Rabelo de Carvalho, A. M., Bandeira de Melo, L. R., Moraes, V. L., & Neves, R. P. (2008). *Infección invasiva por Trichosporon cutaneum en un lactante con tumor de Wilms*. Revista Brasileña de Microbiología, 39 (1), 59-60. Recuperado el 01 de noviembre de 2020, de https://www.researchgate.net/publication/307795875_Invasive_Trichosporon_cutaneum_infection_in_an_infant_with_wilms%27_tumor_Infeccao_invasiva_por_Trichosporon_cutaneum_em_um_infante_
- Rigola Lapeña, M. (1990). *Tratamiento de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales*. Colombia: Marcombo, S.A.
- Rivas, A., Granada, A., Jiménez, M., Olea, F., & Olea, N. (2004). *Exposición humana a disruptores endocrinos*. Ecosistemas, 8 (3). Recuperado el 04 de marzo de 2020, de: <https://www.redalyc.org/pdf/540/54013304.pdf>
- Ruiz Díaz, J. A. (2013). *Oxidación Avanzada (O₃/H₂O₂) de un contaminante emergente, el resorcinol*. México, México. Tesis de Licenciatura: UNAM.

Recuperado el 25 de Septiembre de 2020, de <http://132.248.9.195/ptd2013/abril/0691573/0691573.pdf>

- Sanabria, Y., Rudas, J., & Martínez, D. (s.f.). *Benceno 1,3 diol*, Recuperado el 15 de Marzo de 2020, de <https://www.academia.edu/8209290/Ressorcinol>
- Schnell, S., Bak, F., & Pfennig, N. (1989). *Anaerobic degradation of aniline and dihydroxybenzenes by newly isolated sulfate-reducing bacteria and description of Desulfobacterium anilini*. Archives of microbiology, 152, 556-563. Recuperado el 27 de enero de 2020, de <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00425486>
- Secretaría de Relaciones Exteriores. (2003). *Medio Ambiente*. (Segob, Editor) Recuperado el 19 de Enero de 2022, de Tratados celebrados por México: http://archivos.diputados.gob.mx/Centros_Estudio/Cesop/Eje_tematico/9_mambiente.htm
- SEMARNAT. (2006). Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005: *Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos*. Recuperado el 10 de diciembre del 2019 de: <http://www.dof.gob.mx/normasOficiales/1055/SEMARNA/SEMARNA.htm>
- SEMARNAT. (1993). Norma Oficial Mexicana NOM-053-SEMARNAT-1983: *Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente*. Recuperado el 01 de Enero del 2020 de: [www.imss.gob.mx > statics > profesionalesSalud > investigacionSalud > cbis](http://www.imss.gob.mx/statics/profesionalesSalud/investigacionSalud/cbis)
- SEMARNAT. (1993). Mexicana NOM-054-SEMARNAT-1993: *Que establece el procedimiento para determinar la incompatibilidad entre dos o más residuos considerados como peligrosos por la*, Recuperado el 06 de Enero de 2020 de <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/PPD02/054.pdf>
- Springer, N., Ludwing, W., Philipp, B., & Schink, B. (1998). *Azoarcus anaerobius sp. nov., a resorcinol-degrading, strictly anaerobic, denitrifying bacterium*. International Journal of Systematic Bacteriology, 48 (3), 953-956. Recuperado el 27 de Enero de 2020, de <https://www.microbiology.org/content/journal/ijsem/10.1099/00207713-48-3-953>
- Subramanyam, R., & Mishra, I. M. (2008). *Co-degradation of resorcinol and catechol in an UASB reactor*. Elsevier, 99 (10), 4147-4157. Recuperado el 27 de Enero de 2020, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852407007225>
- Sze-mun Lam, J.-c. s. (2013). *Photocatalytic degradation of resorcinol, an endocrine disrupter, by TiO₂ and ZnO suspensions*. Environmental Technology, 34 (9), 1097-1106. Recuperado el 27 de Enero del 2020, de <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2012.736538>.
- Terán Solíz, M. C. (2016). *Estudio de la aplicación de procesos de oxidación avanzada a aguas contaminadas*. Cataluña, España. Tesis de Licenciatura:

Universitat Politècnica de Catalunya. Recuperado el 15 de Enero de 2021, de https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/88273/01_TFG.pdf

- Valencia Sánchez, H., Reinoso Osorio, P. A., & Arias Ramírez, V. (2012). *Degradación de resorcinol por fotocatalisis heterogénea usando TiO₂ y H₂O₂*. *Scientia et Technica* 17 (50), 194-198. Recuperado el 27 de enero de 2020, de <https://www.redalyc.org/pdf/849/84923878029.pdf>
- Villota, N., Lomas, J. M., & Camarero, L. M. (2017). *Efecto de la posición de los sustituyentes hidroxilo en la turbidez generada durante la degradación de fenoles*. Newsletter. Recuperado el 27 de enero de 2020, de <https://www.aguasresiduales.info/revista/articulos/efecto-de-la-posicion-de-los-sustituyentes-hidroxilo-en-la-turbidez-generada-durante-la-degradacion-de-fenoles>
- World Meteorological Organization -Geneva, CH, WMO. (1992). *Conferencia internacional sobre el agua y el medio ambiente: cuestiones de desarrollo para el siglo 21, 26-31 enero de 1992, Dublín, Irlanda: la declaración de Dublín y informe de la conferencia*. Geneva, Switzerland. Recuperado el 17 de Diciembre de 2019, de <https://es.ircwash.org/sites/default/files/71-ICWE92-19134.pdf>

Anexo 2. Límites máximos permisibles para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT (SEMARNAT 2006).

No. CAS ¹	Contaminante	LPM ² (mg/L)
CONSTITUYENTES INORGÁNICOS (METALES)		
7440-38-2	Arsénico	5.0
7440-39-3	Bario	100.0
7440-43-9	Cadmio	1.0
7440-47-3	Cromo	5.0
7439-97-6	Mercurio	0.2
7440-22-4	Plata	5.0
7439-92-1	Plomo	5.0
7782-49-2	Selenio	1.0
CONSTITUYENTES ORGÁNICOS SEMIVOLATILES		
94-75-7	Acido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D)	10.0
93-72-1	Acido 2,4,5-Triclorofenoxipropiónico (Silvex)	1.0
57-74-9	Clordano	0.03
95-48-7	o-Cresol	200.0
108-39-4	m-Cresol	200.0
106-44-5	p-Cresol	200.0
1319-77-3	Cresol	200.0
121-14-2	2,4-Dinitrotolueno	0.13
72-20-8	Endrin	0.02
76-44-8	Heptacloro (y su Epóxido)	0.008
67-72-1	Hexacloroetano	3.0
58-89-9	Lindano	0.4
74-43-5	Metoxicloro	10.0
98-95-3	Nitrobenceno	2.0
87-86-5	Pentaclorofenol	100.0
8001-35-2	Toxafeno	0.5
95-95-4	2,4,5-Triclorofenol	400.0
88-06-2	2,4,6-Triclorofenol	2.0
CONSTITUYENTES ORGÁNICOS VOLATILES		
71-43-2	Benceno	0.5
108-90-7	Clorobenceno	100.0
67-66-3	Cloroformo	6.0
75-01-4	Cloruro de Vinilo	0.2
106-46-7	1,4-Diclorobenceno	7.5
107-06-2	1,2-Dicloroetano	0.5
75-35-4	1,1-Dicloroetileno	0.7
118-74-1	Hexaclorobenceno	0.13
87-68-3	Hexaclorobutadieno	0.5
78-93-3	Metil etil cetona	200.0
110-86-1	Piridina	5.0
127-18-4	Tetracloroetileno	0.7
56-23-5	Tetracloruro de Carbono	0.5
79-01-6	Tricloroetileno	0.5

¹No. CAS: Número del Chemical Abstracts services (Servicio de Resúmenes Químicos)

²LMP Límite Máximo Permissible

Anexo 3: Tabla de incompatibilidad (SEMARNAT 1993).

No.	REACTIVIDAD NOMBRE DEL GRUPO																						
1	Ácido Minerales No Oxidantes	1																					
2	Ácido Minerales Oxidantes		2																				
3	Ácido Orgánicos		GH	3																			
4	Alcoholes y Glicolas	H	HF	HP	4																		
5	Aldehídos	HP	HP	HP		5																	
6	Amidas	H	Hgt				6																
7	Aminas Alifáticas y Aromáticas	H	Hgt	H		H		7															
8	Azo y Diazo-Compuestos e Hidracinas	HG	Hgt	HG	HG	H			8														
9	Carbomatos	HG	Hgt							9													
10	Cáusticos	HF	HF	H		H					10												
11	Cianuros	gtgf	gtgf	gtgf				G				11											
12	Ditiocarbamatos	HgfF	HgfF	HgfF		gfgt		D	HG				12										
13	Ésteres	H	HF					HG		H				13									
14	Éteres	H	HF												14								
15	Fluoruros Inorgánicos	GT	GT	GT												15							
16	Hidrocarburos Aromáticos		HF														16						
17	Compuestos Orgánicos Halogenados	Hgt	HFgt					Hgt	HG		Hgf	H						17					
18	Isocianatos	HG	IFgt	HG	HP			HP	HG		HPG	HG	D										
19	Cetonas	H	HF						HG		H	H											
20	Mercaptanos, Sulfuros Orgánicos	gtgf	HFgt						HG											H			
21	Metales: Alcalinos y Alcalinotérreos Elementales y aleaciones	gf HF	gf HF	gf HF	gf HF	gf HF	gf H	gf H	gf H	gf H	gf H	gf H	gf H	gf gt							H E		
22	Metales y Aleaciones en forma de talco, vapores y partículas	gf HF	gf HF	gf					HF gt	D	gf H										H E		
23	Metales elementales y aleaciones en forma de láminas, varillas, molduras	gf HF	gf HF						HG F												H F		
24	Metales y compuestos metálicos Tóxicos.	S	S	S			S	S			S												
25	Nitruros	gfHF	HFE	Hgf	gfHF	gfH			D	HG	D	gfH	gfH	gfH								gfH	
26	Nitrilos	Hgt gf	HF gf	H					D														
27	Nitrocompuestos		HFgt			H			HE														
28	Hidrocarburos Alifáticos no saturados	H	HF			H																	
29	Hidrocarburos Alifáticos saturados		HF																				
30	Peróxido e Hidroperóxido Orgánico.	HG	HE		HF	HG		Hgt	HFE	HFgt		HFgt										HE	
31	Fenoles y Cresoles	H	HF						HG														
32	Organofosfatos, Fosfocátos y Fosfoditocátos	Hgt	Hgt						D		H E												
33	Sulfuros Inorgánicos	gtgf	HFgt	gt		H			E														
34	Epóxidos	HP	HP	HP	HP	D		HP	HP		HP	HP	D										
101	Materiales combustibles e in- flamables	HG	HFgt																				
102	Explosivos	HE	HE	HE					HE		HE		HE								HE		
103	Compuestos Polimerizables	PH	PH	PH					PH		PH	PH	D										

Anexo 4. Incompatibilidad del Grupo 31 y consecuencias de la reacción.

Anexo 4a. Incompatibilidad del Grupo 31: fenoles, cresoles (y sus isómeros) con los grupos 1, 2, 8, 18, 21, 25, 30 y las consecuencias de la reacción (SEMARNAT, 1993).

No. del Grupo Reactivo	Grupos Reactivos	Código de Reactividad	Consecuencias de la reacción
1	Ácido minerales no oxidantes	H	Genera calor por reacción química.
2	Ácido minerales oxidantes	H, F	Genera calor por reacción química. Produce fuego por reacciones exotérmicas violentas y por ignición de mezclas o de productos de la reacción.
8	Azo compuestos, diazo compuestos e hidracinas	H, G	Genera calor por reacción química. Genera gases en grandes cantidades y puede producir presión y ruptura de los recipientes cerrados.
18	Isocianatos	H, P	Genera calor por reacción química. Produce polimerización violenta, generando calor extremo y gases tóxicos e inflamables.
21	Metales alcalinos, alcalinotérreos, elementales o mezclas	Gf, H	Genera calor por reacción química. Genera gases inflamables.
25	Nitruros	Gf, H	Genera calor por reacción química. Genera gases inflamables.
30	Peróxidos e hidroperóxidos orgánicos	H	Genera calor por reacción química.

Anexo 4b. Código de Reactividad (SEMARNAT, 1993).

Código de Reactividad	Consecuencias de la Reacción
H	Genera calor por reacción química.
F	Produce fuego por reacciones exotérmicas violentas y por ignición de mezclas o de productos de la reacción.
G	Genera gases en grandes cantidades y puede producir presión y ruptura de los recipientes cerrados.
gt	Genera gases tóxicos.
gf	Genera gases inflamables.
E	Produce explosión debido a reacciones extremadamente vigorosas o suficientemente exotérmicas para denotar compuestos inestables o productos de reacción.
P	Produce polimeración violenta, generando calor extremo y gases tóxicos e inflamables.
S	Solubilización de metales y compuestos metales tóxicos.
D	Produce reacción desconocida. Sin embargo, debe considerarse como incompatible la mezcla de los residuos correspondientes a ese código; hasta que se determine la reacción específica.