



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

FACULTAD DE INGENIERÍA

**“DESARROLLO DE UNA CELDA DE  
COMBUSTIBLE MICROBIANA EMPLEANDO  
NANOPARTÍCULAS DE  $\text{TiO}_2$  COMO  
FOTOCATALIZADOR PARA EL TRATAMIENTO  
DE AGUA RESIDUAL Y GENERACIÓN DE  
ENERGÍA ELÉCTRICA”**

**T E S I S**

UE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**INGENIERO EN SISTEMAS ENERGÉTICOS  
SUSTENTABLES**

**P R E S E N T A:**

**DANTE JARAMILLO VARGAS**

**DIRECTORA:**

**DRA. LILIANA ÁVILA CÓRDOBA**

**COASESORA:**

**DRA. RUTH BELINDA DOMÍNGUEZ**

**ESPÍNDOLA**

**TOLUCA, MÉXICO 2023**











# CONTENIDO

	Pág.
Relación de tablas .....	8
Relación de figuras .....	9
RESUMEN .....	11
ABSTRACT .....	12
INTRODUCCIÓN .....	13
<b>CAPÍTULO I</b>	
1. MARCO TEÓRICO .....	15
1.1 Generalidades .....	16
1.1.1 Celda de Combustible Microbiana .....	16
1.1.1.1 Funcionamiento de la Celda de Combustible Microbiana.....	17
1.1.1.2 Membrana de Intercambio Protónico.....	18
1.1.1.3 Transferencia de electrones desde los microorganismos al ánodo.....	21
1.1.1.4 Microorganismos en la cámara anódica.....	21
1.1.1.4.1 Sustrato .....	22
1.1.1.5 Desempeño eléctrico de la Celda de Combustible Microbiana.....	22
1.1.1.6 Microorganismos en la reducción de contaminantes .....	23
1.1.2 Agua residual.....	24
1.1.2.1 Tratamiento de agua residual .....	26
1.1.2.1.1 Pretratamiento .....	26
1.1.2.1.2 Tratamiento primario (fisicoquímico) .....	27
1.1.2.1.3 Tratamiento secundario (biológico) .....	27
1.1.2.1.3.1 pH .....	28
1.1.2.1.3.2 Carbono orgánico soluble en agua residual .....	29
1.1.2.1.3.3 Nitrógeno en agua residual .....	29
1.1.2.1.3.4 Fósforo en agua residual.....	29
1.1.3 Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	31
1.1.3.1 Aplicación de las partículas semiconductoras en los fotobiorreactores .....	32
1.2 Justificación.....	34
1.3 Hipótesis.....	35
1.4 Objetivo.....	35
1.4.1 Objetivos generales .....	35

## CAPÍTULO II

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	36
2.1 Descripción de la metodología .....	37
2.1.2 Material y reactivos.....	37
2.1.3 Equipo .....	38
2.2 Plan de trabajo.....	39
2.2.1 Diagrama de flujo.....	39
2.3 Procedimiento experimental.....	40
2.3.1 Síntesis nanopartículas TiO <sub>2</sub> (Método Hidrotérmico asistido por MWH-A).....	40
2.3.2 Tratamiento de electrodos.....	40
2.3.3 Tratamiento para la activación de la membrana de intercambio protónica .....	41
2.3.4 Caracterización de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> ; Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de transmisión (TEM) con Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS). .....	41
2.3.5 Proceso de adición de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> al ánodo por método Dip Coating.....	42
2.3.6 Diseño, construcción, implementación y monitoreo de CCM.....	42
2.3.6.1 Montaje experimental de los reactores microbianos .....	42
2.3.7 Caracterización de agua residual con medición de contaminantes presentes en el agua residual y desempeño eléctrico.....	44
2.3.8 Desempeño eléctrico de la CCM.....	44

## CAPÍTULO III

3. RESULTADOS & DISCUSIÓN GENERAL... ..	45
3.1 Síntesis de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> mediante MWH-A.....	46
2 Análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) para nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	46
3.1.2 Análisis de EDS para nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	48
3.1.3 Análisis por Difracción de rayos X (DRX) para las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> ... ..	49
3.2 Evaluación del consorcio de microalgas .....	51
3.2.1 Cultivo madre .....	51
3.2.2 Cuantificación de biomasa.....	51
3.3 Tratamiento y análisis de parámetros para el control de calidad del agua residual .....	52
3.3.1 Determinación de Amonio.....	52
3.3.2 Determinación de Fósforo.....	53
3.3.3 Demanda química de oxígeno (DQO).....	54

3.3.4	Determinación de nitratos .....	55
3.3.5	Determinación de nitritos.....	56
3.4	Desempeño eléctrico de la celda de combustible microbiana .....	57
3.4.1	Eficiencia Coulómbica .....	57
<b>CAPÍTULO IV</b>		
4.	CONCLUSIONES .....	60
ANEXOS .....		
Anexo 1.	Técnicas analíticas utilizadas en la caracterización de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	63
	Difracción de rayos X (DRX).....	63
	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) .....	64
	Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM).....	64
Anexo 2.	Proceso de lodos activados (Activated Sludge Process, ASP) .....	66
Anexo 3.	NOM-001-SEMARNAT-2021, Establece los límites permisibles de contaminación en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación.....	67
Anexo 4.	Análisis de agua-medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales tratadas. Método de prueba: NMX-AA-093-SCFI-2018 .....	72
Anexo 5.	Análisis de agua-medición del amonio en aguas naturales, residuales tratadas (Método Indofenol) .....	73
Anexo 6.	Análisis de agua-determinación de nitrógeno de nitritos en aguas naturales, residuales tratadas (Método de prueba: NMX-AA-154-SCFI-2011) .....	74
Anexo 7.	Análisis de agua-determinación de fósforo total en aguas naturales, residuales tratadas (Método de prueba: NMX-AA-029-SCFI-2001).....	75
Anexo 8.	Semiconductores .....	78
Anexo 9.	Catalizadores.....	80
REFERENCIAS.....		
82		

## RELACIÓN DE TABLAS

<b>CAPÍTULO I</b>		<b>Pág.</b>
Tabla 1.	Métodos de remoción de contaminantes primarios .....	27
Tabla 2.	Proporción de ortofosfatos en el agua residual .....	30
<b>CAPÍTULO II</b>		
Tabla 3.	Condiciones a evaluar en el diseño del proyecto .....	42
Tabla 4.	Técnicas y parámetros evaluados en el estudio de agua residual.....	44
<b>CAPÍTULO III</b>		
Tabla 5.	Composición de TiO <sub>2</sub> .....	49



Tabla 6. Resultados del análisis de calidad de agua para Amonio en las tres configuraciones de CCM.....	53
Tabla 7. Resultados del análisis de calidad de agua para Fósforo en las tres configuraciones de CCM.....	54
Tabla 8. Resultados del análisis de calidad de agua para DQO en las tres configuraciones de CCM.....	54
Tabla 9. Resultados del análisis de calidad de agua para Nitratos en las tres configuraciones de CCM.....	55
Tabla 10. Resultados del análisis de calidad de agua para Nitritos en las tres configuraciones de CCM.....	56
Tabla 11. Eficiencia coulóbica .....	57

## ANEXOS

Tabla 12. Longitud de onda para el método cloruro estanoso .....	75
--	----

# RELACIÓN DE FIGURAS

	Pág.
<b>CAPÍTULO I</b>	
Figura 1. Celda de Combustible Microbiana .....	18
Figura 2. Estructura de Nafion .....	19
Figura 3. Mecanismos de conductividad en el Nafion.....	20
Figura 4. Transporte de protones de las membranas perfluoradas .....	20
Figura 5. Clasificación de tratamientos del agua residual .....	26
Figura 6. Tipo de proceso de Remoción Biológica de Nutrientes.....	28
Figura 7. Principales reacciones en la remoción del carbono orgánico .....	29
Figura 8. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores .....	31
Figura 9. Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de dióxido de titanio .....	32
<b>CAPÍTULO II</b>	
Figura 10. Diagrama de flujo de la metodología .....	39
Figura 11. Base del biorreactor.....	43
Figura 12. Armado superior del biorreactor .....	43
<b>CAPÍTULO III</b>	
Figura 13. Micrografía de TiO <sub>2</sub> con magnificación de 199 992x .....	47
Figura 14. Micrografía de TiO <sub>2</sub> con magnificación de 150 000x .....	47
Figura 15. Micrografía de TiO <sub>2</sub> con magnificación de 50 000x .....	48
Figura 16. Análisis elemental por EDS del TiO <sub>2</sub> .....	49
Figura 17. Difractograma del TiO <sub>2</sub> , Fase anatasa (-), Fase Rutilo (-).....	50
Figura 18. Consorcio de microalgas utilizadas en el estudio.....	51
Figura 19. SST del cultivo microalgal: a) Masa húmeda y b) Masa seca.....	52

Figura 20. Resultados del análisis de calidad de agua para Amonio en las tres configuraciones de CCM.....	53
Figura 21. Resultados del análisis de calidad de agua para Fósforo en las tres configuraciones de CCM.....	54
Figura 22. Resultados del análisis de calidad de agua para DQO en las tres configuraciones de CCM.....	55
Figura 23. Resultados del análisis de calidad de agua para Nitratos en las tres configuraciones de CCM.....	56
Figura 24. Resultados del análisis de calidad de agua para Nitritos en las tres configuraciones de CCM.....	57
Figura 25. Curva de polarización del estudio completo.....	58
Figura 26. Curva de voltaje generado contra intensidad de corriente de las tres configuraciones de la CCM.....	58
Figura 27. Producción eléctrica del estudio.....	59

## ANEXOS

Figura 28. Radiación continua o blanca .....	63
Figura 29. Ejemplo de EDS.....	64
Figura 30. Componentes del TEM.....	65
Figura 31. Proceso de lodos activados típico.....	66
Figura 32. Metales, semiconductores y aislantes.....	78
Figura 33. Fenómeno de la unión PN.....	79
Figura 34. Tipo y curso de reacción química.....	80

## RESUMEN

El impacto ambiental negativo que en la actualidad ha ocasionado la creciente demanda energética y su inadecuada generación condujo a impulsar y desarrollar tecnologías que den respuesta inmediata a dicha problemática, motivo por el cual se plantea este trabajo de tesis como una solución alternativa empleando a la celda de combustible microbiana (CCM) como una metodología encaminada a la generación eléctrica y biorremediación de agua contaminada.

Para tal fin la CCM se desarrolla con un conjunto de configuraciones divididas en tres fases, la primera empleando únicamente agua residual el cual contenía bacterias heterótrofas (BH), la segunda fase utilizó el fluido contaminado con BH con adición de consorcio de microalgal y la tercera la implementación del residuo hídrico (BH), el cultivo mixto de microorganismos y además de nanopartículas de dióxido de titanio, que fueron empleados como fotocatalizador siendo posible evaluar su comportamiento y desempeño. El estudio se realizó por triplicado (volumen de 85 mL y área superficial de contacto al fluido de 63 cm<sup>2</sup>) para la formación de la biopelícula.

En los resultados se observa que, para las muestras donde la configuración usada fue agua residual (BH) tratada con microalgas y el uso del fotocatalizador, la remediación fue mayor (25% en promedio) en comparación con la obtenida únicamente mediante el empleo de las bacterias heterótrofas, sin embargo, esto depende del tipo de contaminante a degradar debido a la variación en la concentración (P -69.1%, NH<sub>4</sub> 12.9%, DQO 29.4%, NO<sub>3</sub> 43.1%, NO<sub>2</sub> 94.7% respectivamente). Para el tratamiento con únicamente el consorcio microalgal la degradación de contaminantes decrece cuando no se utiliza fotocatalizador (en promedio 5.4% de nuevo en función del tipo de contaminante), pero se observa un incremento si se le compara con la degradación de contaminantes analizados conteniendo únicamente agua residual, no obstante, en el fósforo presente (P), presenta menor porcentaje de degradación con la adición del fotocatalizador debido a que el fósforo inhibe su absorción.

Referente a la generación eléctrica, en las muestras analizadas que contenían bacterias heterótrofas en el agua residual, la producción fue de 52 mV. Para el agua tratada únicamente con el consorcio microalgal se notó un aumento a 105.7 mV. En este mismo sentido los datos logrados con microorganismos y el fotocatalizador muestran un valor mayor a los anteriores (125.8 mV). En promedio, el incremento eléctrico fue del 58.6% del inicio al final del estudio.

Relativo a la eficiencia coulombica, en las diversas fases se obtuvieron 7.09±0.04%, 5.05±0.01% y 6.54±0.01%, con una producción de 0.41, 1.488 y 2.371 mW/m<sup>2</sup> respectivamente, para cada análisis.

Finalmente, de acuerdo con los resultados obtenidos es posible concluir que el desempeño de la CCM con la configuración agua residual, microalgas y el uso de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mejora el desempeño tanto eléctrico como en la remoción de contaminantes.

## ABSTRACT

The negative environmental impact that currently has caused the growing energy demand and its inadequate generation led to promote and develop technologies that provide an immediate response; thus, this thesis work is proposed as an alternative solution applying the Microbial fuel cell (MFC) as a methodology aimed at power generation and bioremediation of polluted water.

For this reason, the MFC is developed with a set of designs divided into three phases, the first employing only residual water (heterotrophic bacteria, HB), the second, using residual water (HB) with the addition of microalgal consortium and the third one utilizing residual water (HB), the microalgal consortium and in addition to titanium dioxide nanoparticles, which were used as a photocatalyst, making it possible to assess their behavior and performance. The study was carried out in triplicate (with a volume of 85 mL and a surface area of contact with the fluid of 63 cm<sup>2</sup>) intended for the formation of the biofilm.

In the results it is observed that, for the samples where the configuration used was waste water (WW) treated with microalgae and the photocatalyst, the remediation was greater (25%, on average) compared to that obtained only through the use of the heterotrophic bacteria, however, this depends on the type of contaminant to be degraded due to the variation in concentration (P -69.1%, NH<sub>4</sub> 12.9%, COD 29.4%, NO<sub>3</sub> 43.1%, NO<sub>2</sub> 94.7% respectively). For the treatment with only the microalgal consortium, the degradation of contaminants decreases when no photocatalyst is used (on average 5.4%, again, depending on the type of pollutant), but an increase is observed when compared to the removal of contaminants analyzed containing only residual water, nevertheless, the phosphorus (P) discloses a lower percentage of removal concerning the addition of the photocatalyst because phosphorus inhibits its absorption.

Regarding the electrical generation, in the analyzed samples that contained heterotrophic bacteria in the residual water, the production was 52 mV. For the water treated only with the microalgal consortium, an increase to 105.7 mV was noted. In this sense, the data obtained with microorganisms and the photocatalyst show a higher value than the previous ones (125.8 mV). On average, the electrical increase was 58.6% from the beginning to the end of the study.

Regarding the coulombic efficiency, involving the three phases, the results obtained were 7.09±0.04%, 5.05±0.01% and 6.54±0.01%, with a production of 0.41, 1.488 and 2.371 mW/m<sup>2</sup>, respectively, for each analysis.

Finally, according to the results obtained, it is possible to conclude that the performance of the MFC with the configuration residual water, microalgae and the use of the TiO<sub>2</sub> nanoparticles improves both the electrical performance and the removal of contaminants.

## INTRODUCCIÓN

La creciente demanda hídrica y energética son los mayores problemas que amenazan tanto la salud humana como los ecosistemas, debido a que el consumo de combustibles fósiles se ha elevado en los últimos 200 años (Leicester et al., 2020). Con el continuo aumento de la población mundial, se prevé que las necesidades energéticas del mundo crezcan un 28% para 2040, y que la demanda de agua acreciente un 30% para 2050. Por tanto, hay una necesidad urgente de cambiar esta situación; las soluciones tendrán que ser generalizadas y de gran alcance (Velásquez-Orta et al., 2018).

Una de las alternativas de remediación que puede cambiar radicalmente la problemática descrita es el tratamiento de agua residual. Los métodos actuales, (desarrollados en el siglo XX), con gastos excesivos de energía, representan hasta el 3% del consumo de electricidad en las economías desarrolladas (Defra, 2012). Este escenario no es sostenible ni asequible para la creciente población mundial. Sin embargo, los residuos provenientes de la actividad humana contienen energía almacenada en sus moléculas orgánicas. Por lo que la viabilidad de aprovechar una parte de la que se encuentra acumulada es una gran ventaja al mismo tiempo que se tratan los desechos (Logan et al., 2006).

En el mismo sentido, una de las tecnologías emergentes son los sistemas bioelectroquímicos (BES, por sus siglas en inglés) que combinan la electroquímica con la microbiología y la ingeniería de agua residual, lo que los vuelve sumamente complejos, pero muy prometedores en la descontaminación del agua residual; estos aprovechan la energía emitida en el proceso (Leicester et al., 2020).

Este trabajo de investigación consta de cuatro Capítulos. En el primero de ellos se presenta el marco teórico, donde se abordan aspectos generales relacionados con el estudio de la bioenergía y la forma de encontrar rutas alternas de remediación hídrica para posteriormente hacer alusión específica a las Celdas de Combustible Microbianas (CCM) que consideran procesos metabólicos, propiedades y análisis de los sistemas además de otros aspectos ambientales.

El Capítulo II se refiere al desarrollo experimental; donde se describe la metodología empleada para la fabricación de las CCM y de las formas de control de contaminantes de agua, así como la medición eléctrica. Del mismo modo es abordado el procedimiento para la síntesis y caracterización de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Los resultados obtenidos, son presentados en el Capítulo III respectivamente como: síntesis y caracterización de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , adición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en los electrodos, la detección de contaminantes y los porcentajes de degradación, así mismo la medición del desempeño eléctrico de los sistemas. Con ello se realiza la discusión general de los resultados en la misma sección.

Finalmente, en el Capítulo IV se citan las conclusiones a las cuales se llegaron en este estudio.

Aunado a esto, se adjuntaron ocho anexos donde se presentan datos relevantes para el estudio y una mayor comprensión del tema abordado. Al término del documento se localizan las referencias bibliográficas consultadas.

Es así que la presente investigación se planteó ante la necesidad de combatir y resolver problemas relacionados con el uso irracional de recursos hídricos y energéticos, que son causa del detrimento de la calidad del ambiente. El estudio es enfocado a las CCM primordialmente porque son una tecnología reciente que contribuye a solucionar la crisis energética y la disponibilidad de agua.

# **CAPÍTULO I**

## **MARCO TEÓRICO**

## 1.1 Generalidades

### 1.1.1 Celda de Combustible Microbiana (CCM)

La CCM es un sistema bioelectroquímico donde es posible oxidar materia orgánica contenida en las masas de agua con el empleo de microorganismos, los que además de utilizar la materia orgánica como fuente de carbono, tienen la particularidad de generar energía eléctrica; por esta peculiaridad se emplean en dispositivos biofotovoltaicos los cuales se distinguen de otros, por el simple hecho de operar en condiciones óptimas a temperatura ambiente lo que produce menor cantidad de CO<sub>2</sub> (Rabaey et al., 2003b).

El fundamento de esta tecnología es la capacidad fotoautótrofa de diversas especies (cianobacterias y microalgas) las cuales degradan la materia orgánica a partir de los sustratos naturales presentes en el medio. Esta tecnología no sirve únicamente para el tratamiento de agua contaminada, sino también para la producción de energía eléctrica debido a que utilizan la fotosíntesis para generar electrones y oxígeno, los cuales son propiedades útiles para la producción de bioelectricidad (Cevik et al., 2020).

Es por esta razón que el interés de las investigaciones se ha centrado en tres tipos principales de microorganismos, los cuales son:

- ✚ Heterótrofos.
- ✚ Fotoheterótrofos.
- ✚ Células de sedimentos presentes en el agua residual.

Sin embargo, los microorganismos no son los únicos factores que perturban el funcionamiento de la CCM, ya que diversas variables modifican el desempeño de las celdas; por lo que la optimización es un análisis esencial, debido a esto se trabaja en sistemas a escala usados para determinar las condiciones más favorables. Estas condiciones suelen ser: diseño, área superficial, material de los microorganismos, material de la CCM, tipo de microorganismos, así como diversos parámetros como la salinidad del sustrato que aumenta su conductividad o la resistencia interna que afecta el proceso metabólico de las células.

Su efectividad quedó demostrada en diversas investigaciones. El potencial de estos sistemas funda expectativas porque es posible producir energía mediante el aprovechamiento de la biomasa que existe en el agua residual (Rabaey et al., 2003; Du et al., 2007; Pant et al., 2010).

Por ello es indispensable comprender su comportamiento interno, puesto que depende de la fijación de las células microbianas al electrodo anódico ya que la generación de esta biopelícula es importante para transferir los electrones a través de la interfaz célula-electrodo que mejora la producción de energía, sin embargo, cuando se crea una acumulación superficial de células reduce significativamente la cantidad de luz incidida sobre las células, lo que afecta al cultivo.



### 1.1.1.1 Funcionamiento de la celda de combustible microbiana

El funcionamiento primordial de la CCM, requiere una cámara aerobia y una anaerobia. El proceso anaerobio genera electrones, protones y  $\text{CO}_2$ , a partir de los sustratos orgánicos oxidados por los microorganismos. En cada cámara se colocan electrodos, en el caso de la cámara anódica el electrodo deberá ser poroso debido a que su función es la de almacenar la biopelícula, sin embargo, el electrodo catódico debe tener la misma característica para que ambos tengan las propiedades adecuadas para realizar la reacción química en la zona del catalizador (Dicks, 2003). A su vez, el cátodo es capaz de usar oxígeno, así como contaminantes como posibles aceptores de electrones, esta acción permite la remoción de nutrientes y la biorremediación conjuntamente con la generación eléctrica (Huang L. et al., 2011).

Los electrodos son la conexión eléctrica en la CCM los cuales proveen una superficie catalizadora, donde se llevarán a cabo las reacciones químicas que liberan y absorben electrones para redirigirlos al circuito externo de la celda, sin embargo, estos electrodos están separados por una membrana. (Du et al., 2007).

El proceso que siguen los electrones inicia a través de la cámara anódica. Estos son liberados y capturados por el ánodo donde a su vez se formará la biopelícula, posteriormente serán transferidos hacia el cátodo mediante el circuito externo. El cátodo facilita la captura de los electrones generados. Simultáneamente, en la cámara anódica se generan protones los cuales se distribuyen en la cámara catódica a través de la membrana, puesto que es capaz de reducir el oxígeno del aire a agua (Li et al., 2011).

Aunado a esto existe una gama de configuraciones, sin embargo, las más comunes parten de la exposición directa del cátodo al aire, lo que resulta como un sistema más sencillo y de menor costo (Du et al., 2007). Se han modificado las cámaras catódicas empleadas como biocátodos, a diferencia de los cátodos que utilizan los microorganismos como biocatalizadores, con el fin de aceptar los electrones, lo que remplaza el uso de catalizadores químicos que llegan a tener un elevado costo (Huang et al., 2011).

Existen varias configuraciones de celdas, uno de los dispositivos más utilizados es el que se puede apreciar en la Figura 1. El diagrama muestra el ensamblaje que consisten de una base de material transparente en donde se encuentra un material aislante y se utiliza para evitar fugas en el sellado, aunado a esto se encuentra la cámara aerobia que contiene el cátodo de la celda, seguido de la membrana de intercambio de protones que divide ambos electrodos. Posteriormente se encuentra el ánodo, que proporciona la superficie para el contacto con la biopelícula formada a partir de los microorganismos agregados en el cilindro (también de material transparente) este se encuentra en un proceso anaerobio.

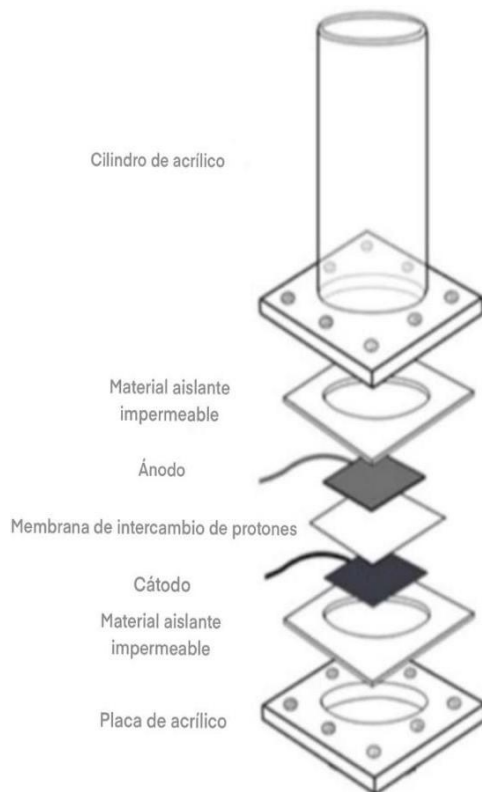


Figura 1. Celda de Combustible Microbiana (Modificada de Ng et al., 2021b).

Cabe destacar que dichos sistemas no requieren aporte energético siempre y cuando el cátodo se someta a aireación pasiva o sea un biocátodo (Pant et al., 2010b). Los biocátodos son de dos tipos:

**Biocátodos aerobios:** los microorganismos favorecen la oxidación a partir del oxígeno de los metales de transición.

**Biocátodos anaerobios:** tienen la capacidad auto regenerativa, sostenibilidad y contribuyen a la disminución de altos potenciales catódicos, siendo de interés por su bajo costo debido a que usan diferentes compuestos como aceptores terminales de electrones.

Es muy importante que las CCM contengan una membrana de intercambio protónico ya que mejora sus propiedades; a continuación, se describe.

### 1.1.1.2 Membrana de Intercambio Protónico

La membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane, PEM por sus siglas en inglés) es fabricada a partir de un polímero de intercambio iónico y su principal función es la conductividad eléctrica (Pinedo-Delgado, 2015). La PEM debe ser altamente permeable a los protones (ya que actúa como un conductor de estos iones) y adicionalmente contar con estabilidad química, mecánica y elevada acidez. La PEM se ha desarrollado con diversos

materiales sin embargo la más utilizada es de Nafion de DuPont®. La estructura química del material se observa a continuación en la Figura 2 (Wang C. et al., 2010).

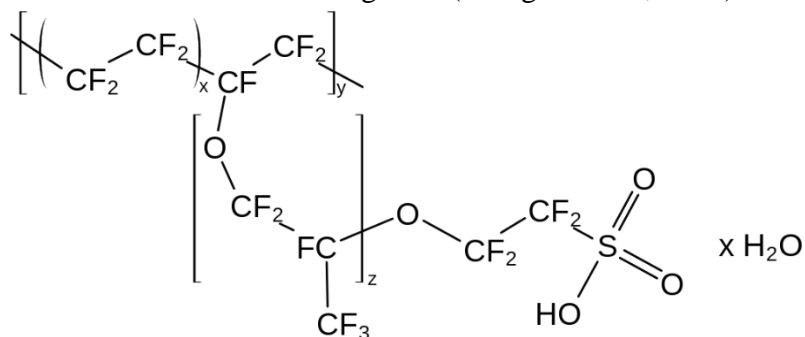
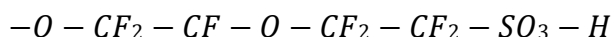


Figura 2. Estructura de Nafion, (Wikipedia, 2022).

La estructura de la cadena principal fluorocarbonada, se encuentra en fase hidrofóbica y además posee, cadenas laterales hidrofílicas correspondientes a iones clúster de ácido sulfónico, los cuales forman depósitos de agua (Baglio et al., 2005; Pinedo-Delgado, 2015).



La movilidad de los iones  $H^+$  se origina por la hidratación de la membrana mediante absorción. Esta funcionalidad, está basada en los iones negativos que se encuentran unidos a la cadena lateral lo cual propicia la conductividad eléctrica (Rita, 2013).

No obstante, es posible la generación de fracturas en la estructura de la membrana debido a su capacidad de absorción hídrica, que trae como consecuencia la pérdida de conductividad eléctrica por el aumento en la resistencia interna generada en el sistema.

En los últimos años el desempeño de las membranas se ha acrecentado considerablemente gracias a la adición y modificación de su estructura con diversos compuestos para mejorar características como:

- ✚ Capacidad de retención de agua.
- ✚ Facilidad de operación a temperaturas  $> 130\text{ }^\circ\text{C}$  (la membrana comercial pierde la capacidad de transportar iones) (Baglio, et al., 2005).

Un ejemplo es la adición del dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) como fotocatalizador (Anexo 1 y 9).

El Nafion cuenta con propiedades eléctricas, químicas y mecánicas, lo que ayuda al funcionamiento como electrolito, la desventaja que llega a tener esta tecnología es el rango térmico limitado de operación ( $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) lo que es un factor clave en el rendimiento óptimo de dicho material. Esto disminuye conductividad y favorece la pérdida de su estructura, lo que conlleva degradación y pérdida de funcionalidad (Yamazaki et al., 2010).

La conductividad en el Nafion se puede dar por tres mecanismos esquematizados en la Figura 3:

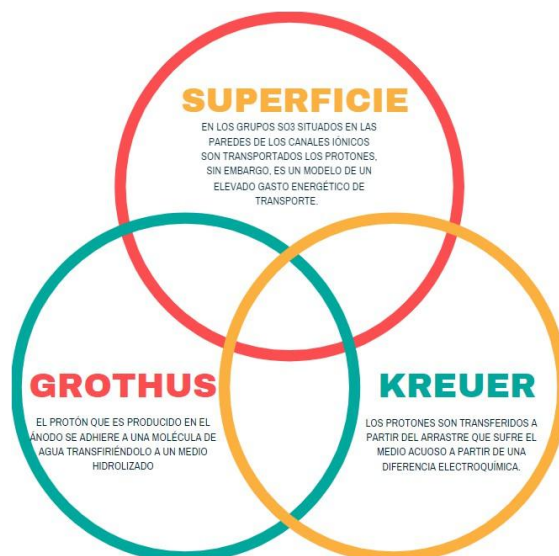


Figura 3. Mecanismos de conductividad en el Nafion (Fuente: Elaboración propia adaptado de Yamazaki et al., 2010).

A. Mecanismo Grothus: El protón que es producido en el ánodo se adhiere a una molécula de agua transfiriéndolo a un medio hidrolizado, lo cual hincha el clúster o agregados.

B. Mecanismo Kreuer o vehicular: Los protones son transferidos a partir del arrastre que sufre el medio acuoso a partir de una diferencia electroquímica, la difusión de los protones hidratados a través de las moléculas de agua permite el transporte de la conductividad como se observa en la Figura 4.

C. Mecanismo de superficie: En los grupos  $\text{SO}_3^{2-}$  situados en las paredes de los canales iónicos se transportan los protones, sin embargo, en cantidades altas de agua predominan los otros mecanismos de transporte debido a que es un modelo de un elevado gasto energético (ver Figura 3 y 4).

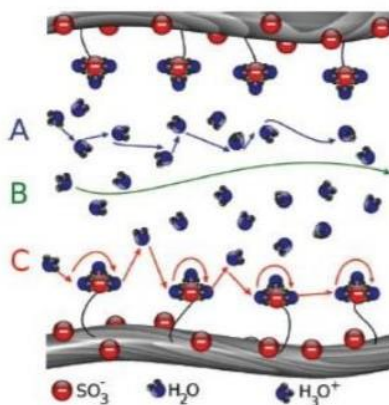


Figura 4. Transporte de protones de las membranas perfluoradas (Rita, 2013).

Donde:

A: Mecanismo Grothus

B: Mecanismo Kreuer o vehicular

C: Mecanismo de superficie

En una celda de combustible con membrana de intercambio protónico, la transferencia de electrones se ve favorecida por las características de la membrana, que afectan al cátodo para realizarla de forma óptima. Con ello se obtienen las condiciones para aumentar la conductividad energética entre las cámaras del sistema, sin embargo, la transferencia de electrones de la biopelícula a la membrana requiere un proceso electroquímico con transferencia de electrones, que se explica a continuación:

### **1.1.1.3 Transferencia de electrones desde los microorganismos al ánodo**

Las bacterias, microalgas y cianobacterias son electroquímicamente activas. Una vez formada la biopelícula la cámara anaeróbica transfiere los electrones a través de las proteínas que constituyen a los citocromos tipo C o bien, mediante conductos proteicos denominados pili, los cuales sirven como nanoconductores (Holmes, 2006).

Sin embargo, no todos los microorganismos son capaces de transferir los electrones debido a su membrana celular, por lo que requieren mediadores de electrones exógenos o endógenos. Los mediadores, se reducen cuando se produce la oxidación metabólica de la materia orgánica. Una vez reducida, nuevamente se oxida al momento de transportar electrones al ánodo (mantiene su potencial eléctrico alto). El anterior es un proceso cíclico que permite mayor velocidad de transferencia de electrones e incrementa la salida de energía eléctrica (Du et al., 2007).

Como mediadores exógenos sintéticos se utilizan ampliamente tintes y metales orgánicos tales como: rojo neutro, azul de metileno, tionina, azul de meldola, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona y otros compuestos hidrofílicos. No obstante, la inestabilidad, el costo y la alta concentración son problemas que llegan a afectar, además de ser tóxicos para los microorganismos lo que limita su aplicación. A pesar de todo, presentan ventajas en el tratamiento de agua residual y generación de energía (Park, 2003).

En relación a los mediadores endógenos, los microorganismos asociados en consorcios mixtos generan metabolitos primarios y/o secundarios (como en el caso de los producidos por *Shewanella putrefaciens*-*Pseudomonas aeruginosa* y *Escherichia coli*-*Sulfurospirillum deleyianum*), que funcionan como intermediarios redox y son empleados por otras bacterias capaces de transferir electrones al ánodo (Rabaey, 2005).

### **1.1.1.4 Microorganismos en la cámara anódica**

Los diversos inóculos usados en las CCM emplean cultivos de una especie microbiana o cultivos mixtos (consorcios). Los últimos son muy eficientes debido a que generan altos potenciales, su manejo es sencillo, económico y menos exigente (Du et al., 2007).

Con el uso de microorganismos la potencia eléctrica en el sistema incrementa con respecto al tiempo, no obstante, al disminuir el potencial, se depositan los electrones sobre aceptores alternos (como sulfatos, nitratos, entre otros) y en su ausencia, se realiza la fermentación (Yong, 2012).

Por ello las vías metabólicas son los principales factores que influyen en la generación de energía a partir del flujo de electrones y protones, el potencial del ánodo y la influencia del sustrato (Rabaey, 2005).

La CCM utiliza sustratos como materia orgánica degradable, así como materia resistente a la biodegradación (Logan et al., 2006).

#### **1.1.1.4.1 Sustrato**

Los sustratos generan energía y son el combustible de la CCM. Existen sustratos simples (glucosa y acetato) usados en los primeros dispositivos, sin embargo, se encuentran sustratos menos convencionales que utilizan la biomasa presente en el agua residual para depurarla y generar energía. Los sustratos complejos requieren a diferencia de los compuestos puros una comunidad microbiana diversa y electroquímicamente activa para su degradación (Cha et al., 2010). Estos provienen de desechos industriales o domésticos y se encuentran disponibles en forma abundante, puesto que son económicos. A su vez existen sustratos puros, pero son costosos por la dificultad del proceso de obtención.

La concentración del sustrato genera reacciones enzimáticas; si la concentración aumenta, acelera la velocidad de reacción, lo que permite mayor generación de energía, no obstante, se han encontrado efectos adversos debido a la alta densidad de potencia a bajas concentraciones (Sharma, 2010).

Otro factor que perturba las condiciones de operación es el pH del electrolito, debido a que se producen gradientes por alcalinización en la cámara catódica y subsecuente acidificación en la cámara anódica dado que respectivamente se consumen y generan protones, por lo que, si su movimiento es lento, disminuye el pH. Esto provoca la reducción de la actividad bacteriana y con ello afecta la transferencia de iones hidronio hacia la cámara catódica.

Esta disponibilidad de protones en el cátodo afecta la eficiencia en la reducción del oxígeno y a su vez, disminuye significativamente la generación de corriente de la CCM. Por estas razones el desempeño eléctrico debe ser analizado a detalle (Huang et al., 2011).

#### **1.1.1.5 Desempeño eléctrico de la Celda de Combustible Microbiana**

Es el rendimiento que posee una CCM impuesto por la capacidad de producción de potencia eléctrica la cual depende de una serie de configuraciones, para ello es requerida la medición del voltaje. El cálculo del desempeño eléctrico se realiza con una prueba de descarga a partir del circuito externo que conecta el sistema bioelectroquímico del interior de la celda con la resistencia externa para obtener un sistema de medición eléctrico.

Para evaluar el desempeño eléctrico se analizan diversos parámetros, entre los que se encuentran: (Revelo et al., 2013)

- ✚ Densidad de potencia.
- ✚ Eficiencia coulombica.
- ✚ Resistencia interna.

El cálculo de la densidad de potencia se expresa como:

$$P_A = \frac{IV}{A} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

I= Intensidad de corriente [A]

V= Potencial [V]

A= Área de la superficie del electrodo anódico [m<sup>2</sup>]

En la caracterización de las CCM es importante tomar en cuenta la resistencia interna del sistema, obtenida a partir de la curva de polarización derivada de las mediciones de voltaje en la resistencia externa (test de descarga) o técnica de espectroscopía de impedancia la cual se centra en la aplicación de una señal de voltaje a la celda para su medición de corriente a través de ella (Rismani-Yazdy, 2011).

La eficiencia coulombica obtiene la fracción de energía eléctrica que se genera a partir del sustrato en la CCM y hace posible la comparación entre desempeños; esta se calcula de acuerdo a la ecuación 2:

$$\epsilon_{Cb} = \frac{M \int_0^t I dt}{FbV\Delta DQO} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde:

M: Masa molar del O<sub>2</sub> (32g/mol)

t: Tiempo

I: Intensidad de corriente

F: Constante de Faraday (96485 C/mol)

b: # de moles de los electrones producidos por la demanda química de oxígeno (DQO)

V: Volumen líquido [L]

ΔDQO: Diferencia de concentración DQO (g/L)

A la par del desempeño eléctrico la CCM funciona en la degradación de contaminantes, ya que, con ayuda de los microorganismos fotoautótrofos el sistema bioelectroquímico puede reducir la concentración de contaminantes, es por esto que se analiza este fenómeno.

#### 1.1.1.6 Microorganismos en la reducción de contaminantes

Gracias a los avances tecnológicos en función del cuidado ambiental, generación de energía, así como la reutilización de residuos, se ha considerado a los cultivos microalgales para la degradación o reducción de contaminantes presentes tanto en agua como aire ya que son capaces de metabolizarlos para la obtención de biomasa y energía. De ahí su potencial como tecnología innovadora para el tratamiento de agua residual (Olguín, 2003, Markou & Georgakakis, 2011).



Los microorganismos son una tecnología de media complejidad comparada con otros métodos de biorremediación (Park J et al., 2011). Los parámetros que requieren para su crecimiento son ciertos nutrientes que pueden estar presentes en el agua; esta a su vez suministra los electrones para la reducción de CO<sub>2</sub>, lo que genera oxígeno que se incorpora a la biomasa, además de nitrógeno, fósforo, proteínas, nucleótidos, lípidos, enzimas y multitud de otras especies químicas (Abdel-Raouf N et al., 2012). Existen diversos elementos que también se producen (cloruro, sodio, potasio, calcio, magnesio, sulfato, etc.) y son importantes para mantener el equilibrio iónico y la presión osmótica, aun cuando a veces no son consumidos (Fernández, 2014).

El tipo de cultivo y la especie será determinado para el fin que se desee conseguir, a partir de un medio de cultivo favorable para las microalgas y que no permita el crecimiento de patógenos también presentes en el agua residual (*Escherichia coli*, *Salmonella sp*, *Shigella etc.*) (Park et al., 2011).

Ciertas especies de microorganismos son capaces de tolerar el medio residual acuoso, como los géneros *Ankistrodesmus*, *Botryococcus*, *Chlamydomonas*, *Chlorella*, *Euglena*, *Golenkinia*, *Micractinium*, *Navicula*, *Nitzschia*, *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Scenedesmus*, *Spirulina*, y *Stigeoclonium*, por esta razón, las microalgas son el género más utilizado en las CCM (Borowitzka, 1999).

Tanto las algas verdes como las cianobacterias pueden tener propiedades bioelectrogénicas en condiciones de luz, y además también poseen la capacidad de limpiar aguas residuales por su capacidad fotosintética, que induce la fotólisis del agua, propiciando la formación de oxígeno molecular, protones y electrones (Ahmad et al., 2016; Ng et al., 2021b).

Las microalgas en un cultivo de fotobiorremediación como tecnología de tratamiento de agua residual, deben cumplir 3 condiciones:

- ✚ Tolerancia a variaciones climatológicas.
- ✚ Elevada tasa de crecimiento.
- ✚ Capacidad de formación de agregados.

A continuación, se hablará en términos generales del agua residual.

### 1.1.2 Agua residual

El agua residual es definida como un recurso natural sin valor inmediato por la FAO (Food and Agriculture Organization) debido a que no sirve para el propósito que se produjo, ni para el fin que se utilizó por la calidad que posee (FAO, 1997).

A partir de esta problemática el agua residual generada puede ser conducida a una red de saneamiento y vertida en plantas de tratamiento para ser depurada. En casos remotos donde las áreas de generación no cuentan con acceso a la red centralizada, se utilizan métodos de remoción de contaminantes in situ, generalmente fosas sépticas, biofiltros y/o campos de drenaje sépticos.



El agua residual contiene sustancias contaminantes para el medio provenientes de los procesos productores de desechos, por ello es de interés su depuración, ya sea tratada o no tratada de forma inadecuada pueden llegar a tener graves consecuencias como son:

- ✚ Efecto nocivo a la salud.
- ✚ Impacto ambiental.
- ✚ Repercusión en actividades económicas.

Los contaminantes se pueden encontrar en estado sólido líquido o gaseoso y provenir de fuentes industriales o domésticas. Se clasifican por su naturaleza como físicos, químicos o biológicos. Los contaminantes sólidos (sedimentables, coloidales y disueltos) constituyen aproximadamente el 1% en composición y pueden ser: (Connor et al., 2017)

- ✚ Sólidos orgánicos:  
Pueden ser nitrogenados y no nitrogenados. Los primeros constituidos por aminas, aminoácidos, proteínas y ureas en tanto que los segundos son principalmente celulosa, grasas y jabones.
- ✚ Sólidos inorgánicos:  
Formados por bicarbonatos, carbonatos, cloruros, fosfatos, nitratos, nitritos, sulfatos, y algunas sustancias tóxicas como iones de arsénico, cadmio, cianuro, cobre, cromo, mercurio, plomo y zinc.

La contaminación biológica se refiere a la presencia en el agua de microorganismos patógenos (en general son enterobacterias patógenas), principalmente de origen humano provenientes de excretas por lo que es trascendental erradicarlos en su totalidad y se clasifican como: (Robles et al., 2013)

- ✚ Coliformes totales
- ✚ Coliformes fecales
- ✚ Salmonelas
- ✚ Virus

El agua residual presenta mal olor causado por la degradación de la materia orgánica gracias al metabolismo microbiano con la subsecuente liberación de gases especialmente sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ). Sin embargo, se debe de considerar el contenido de otros elementos como oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y metano que también pueden contribuir a esta característica organoléptica.

La materia orgánica biodegradable se mide en función de la DQO (Demanda Química de Oxígeno) y la DBO (Demanda Biológica de Oxígeno) debido a que está compuesta mayormente por carbohidratos, grasas animales y proteínas, contrariamente a la materia orgánica refractaria, la cual resiste los métodos convencionales de tratamiento (agentes tensoactivos, fenoles y pesticidas agrícolas) (Gil et al., 2012). Así mismo, los sólidos en suspensión dan lugar al desarrollo de depósitos de fango y condiciones anaerobias cuando se vierte agua residual sin tratar al entorno acuático.

### 1.1.2.1 Tratamiento de agua residual

Los tratamientos de agua residual son diversos, estos dependerán del tipo de contaminante, concentración y regulación de descarga de efluentes, sin embargo, es fundamental conocer los aspectos de diseño seleccionados en los diversos procesos, a medida que se pondera en base a la capacidad de reducir agentes contaminantes.

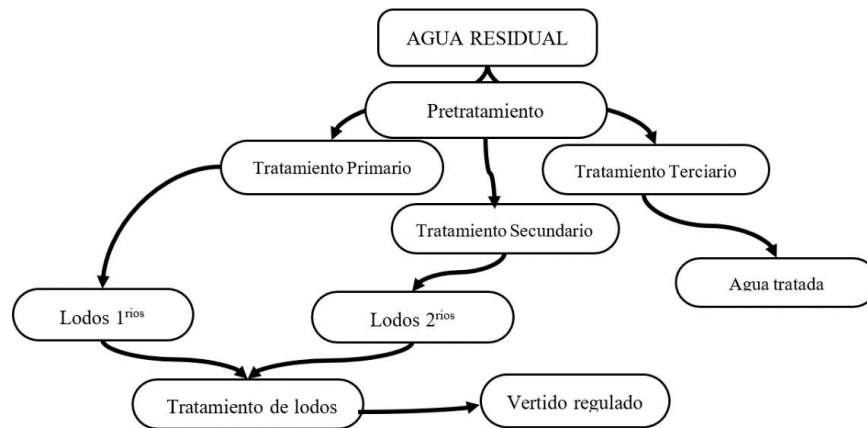


Figura 5. Clasificación de tratamientos del agua residual (Fuente: Elaboración propia adaptado de Freire 2012; 2022).

En la Figura 5 se clasifica la sucesión del tratamiento que requiere el agua contaminada. A continuación, se presenta este proceso a detalle.

#### 1.1.2.1.1 Pretratamiento

En este proceso únicamente el caudal es ingresado para retirar del 40-60% de sólidos. Por ello el pretratamiento es fundamental para llevar a cabo las etapas posteriores del tratamiento del agua residual; las operaciones unitarias que pueden aplicarse son:

- ✚ Tamizado: Retiene sólidos finos (0.25 – 1mm).
- ✚ Desbaste: Retiene sólidos más gruesos (>1mm), como plásticos, maderas, entre otros.
- ✚ Desarenado: Separa el efluente de la grava, arena y partículas minerales en suspensión, con ello se evita sedimentación y sobrecarga en los lodos producidos.
- ✚ Desengrase: Elimina las grasas y aceites del efluente para evitar problemas en los equipos y procesos posteriores.
- ✚ Homogeneización: La existencia de un depósito de homogeneización garantiza la alimentación de la planta depuradora de forma continua a causa de las variaciones puntuales en la cantidad y calidad del vertido (Metcalf & Eddy, 1995).

### 1.1.2.1.2 Tratamiento primario (físicoquímico)

Remueve materia en suspensión y disuelta. La sedimentación y la filtración son algunos métodos para el tratamiento físico-químico de materia en suspensión, así como puede ser la separación sólido-líquido ya sea por gravedad, medios filtrantes, líquido-líquido o para separar sustancias aceitosas habitualmente por flotación.

La gran variedad de métodos primarios de remoción de contaminantes atiende los diversos tipos de contaminación. En la Tabla 1 se presenta un resumen de las tecnologías para la remoción físicoquímica de contaminantes: (Freire, 2012).

Tabla 1. Métodos de remoción físicoquímicos de contaminantes (Fuente: Elaboración propia adaptado de Freire 2012; 2022).

Tipo de método	Tipo de materia	Materia
Intercambio iónico	En suspensión	Inorgánica
Sedimentación (todas las variantes)	En suspensión	Orgánica e inorgánica
Adsorción	En suspensión	Orgánica e inorgánica
Filtración (todas las variantes)	En suspensión	Orgánica e inorgánica
Oxidación-Reducción	En suspensión	Orgánica e inorgánica
Oxidación-Reducción	Disuelta	Orgánica e inorgánica
Coagulación/floculación	Disuelta	Orgánica e inorgánica
Membrana	Disuelta	Inorgánica
Neutralización	Disuelta	Inorgánica
Ósmosis	Disuelta	Inorgánica
Precipitación	Disuelta	Inorgánica

### 1.1.2.1.3 Tratamiento secundario (biológico)

El método biológico consiste en la oxidación por parte de los microorganismos presentes en el agua residual, de la materia orgánica disuelta que es transformada en compuestos más sencillos como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> este último en procesos anaerobios, donde se recurre a microorganismos capaces de disminuir la DBO del material carbonáceo que elimina solamente el nitrógeno y el fósforo en exceso (García, 2007).

En base al requerimiento o no de oxígeno los principales procesos del tratamiento biológico son:

- ✚ Aerobio: En presencia de oxígeno.
- ✚ Anaerobio: En ausencia de oxígeno.
- ✚ Desnitrificación anóxica: El nitrógeno de los nitratos se transforma en ausencia de oxígeno.
- ✚ Facultativo: Capaz de funcionar como aerobio o anaerobio.

En el tratamiento secundario, los microorganismos en el agua residual degradan la materia orgánica disuelta; a partir de los procesos más empleados, dentro de los cuales están los lodos

activados, aireación u oxidación total o sistemas biológicos aerobios y anaerobios que los pueden contener como biomasa suspendida o fija, sistema combinado y lagunas.

Sin embargo, a partir de los métodos convencionales se han desarrollado diversas tecnologías capaces de competir o mejorar el proceso de remediación hídrica, como es el caso del proceso de Remoción Biológica de Nutrientes (Anexo 2) el cual es capaz de remover material carbonáceo, nitrógeno o fósforo incorporado en zonas anaerobias (ANA), anóxicas (ANX), y/o aeróbicas (AER) en el biorreactor como se aprecia en la Figura 6 (García, 2007).

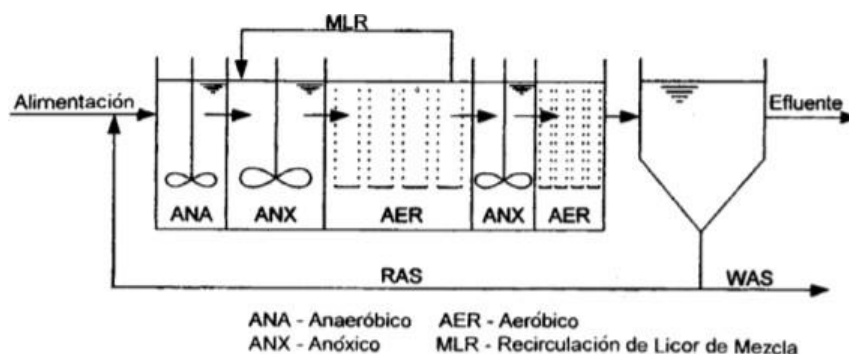


Figura 6. Tipo de proceso de Remoción Biológica de Nutrientes (García, 2017).

Tomando como base dicha tecnología se han desarrollado diferentes dispositivos como la CCM, la cual es capaz de realizar la degradación biológica de los contaminantes los que según la NOM-001-SEMARNAT-2021 (Anexo 3) determinan la calidad del agua residual para su descarga en cuerpos receptores (DOF, 2021).

Estos parámetros son:

- ✚ Temperatura
- ✚ pH
- ✚ Sólidos en suspensión totales (SST)
- ✚ Carbono Orgánico Total o en su defecto DQO
- ✚ Nitrógeno total Kjeldahl (NTK)
- ✚ Nitrógeno amoniacal y nitratos
- ✚ Fosforo Total

Cabe mencionar que los parámetros básicos incluidos en la norma, no deben exceder el valor indicado como límite permisible de acuerdo al tipo de cuerpo receptor y se describen a continuación.

#### 1.1.2.1.3.1 pH

En una muestra de agua residual el pH es un parámetro de relevancia, porque tiene influencia tanto en el crecimiento de los microorganismos, hablando de tratamientos biológicos, como en la solubilidad de los contaminantes entre otros aspectos fisicoquímicos. También incide importantemente en procesos como floculación, desinfección con cloro, vertidos y disolución de metales (Osorio et al., 2005).

### 1.1.2.1.3.2 Carbono orgánico soluble en agua residual

Se encuentran dos tipos de carbono orgánico soluble e insoluble como se observa en la Figura 7. Primordialmente el carbono orgánico soluble, se metaboliza en forma aerobia y anaerobia en los microorganismos heterótrofos. También es posible transformar el carbono orgánico insoluble a partir de la hidrólisis que genera carbono orgánico convirtiéndose ya sea en biomasa adicional o dióxido de carbono soluble y gaseoso (García, 2007).

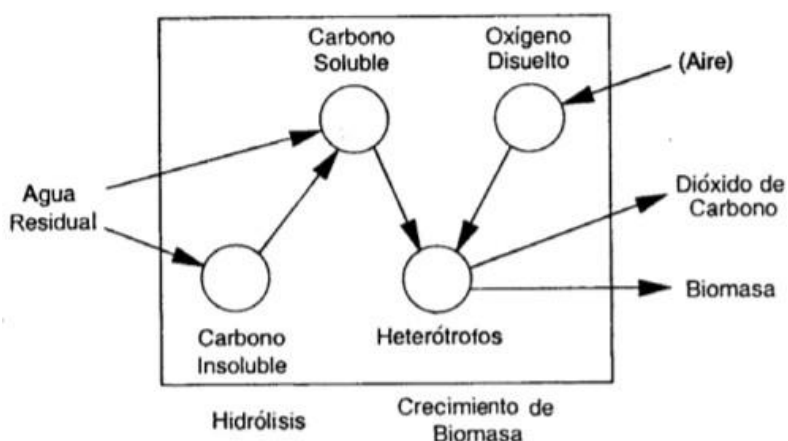


Figura 7. Principales reacciones en la remoción del carbono orgánico (García, 2007).

### 1.1.2.1.3.3 Nitrógeno en agua residual

Este elemento se encuentra de forma amoniacal orgánica, nitratos y nitritos que no son deseables en las descargas, por lo cual requieren un pertinente tratamiento para su remoción.

La toxicidad del amoniaco en organismos acuáticos es causada por el consumo de oxígeno disuelto en el agua (lo cual se le atribuye al ion amonio). Sin embargo, el nitrógeno es implementado como nutriente en plantas acuáticas a manera de iones nitrato y nitrito, que en exceso causan eutrofización (García, 2007).

### 1.1.2.1.3.4 Fósforo en agua residual

El 15% del fósforo presente en el agua residual es causado por la agricultura, Sin embargo, cuando menos el 85% del fósforo vertido al ambiente proviene de detergentes y desechos humanos, estos residen de la red de agua residual con predominio de urbanas (ARU) (Ronzano et al., n.d.). En el mismo sentido, la ausencia del fósforo limita el crecimiento de algas planctónicas, especialmente en algas que son capaces de fijar el nitrógeno atmosférico. Puesto que esto favorece la eutrofización con una mayor relevancia que el nitrógeno.

Así mismo, la concentración de este elemento puede variar en diversas facetas, puesto que el fosfato es una forma del fósforo, la cual se puede encontrar de la siguiente manera:

- ✚ Polifosfatos: Se degradan en ortofosfatos o en algunos casos permanecen inertes sean orgánicos o inorgánicos, encontrados en solución o en suspensión más o menos sedimentables (Ronzano et al., n.d.).
- ✚ Ortofosfatos solubles: Son fácilmente precipitables y proceden directamente del resultado de la degradación o de los vertidos en el proceso del tratamiento de polifosfatos orgánicos o inorgánicos.

Tabla 2. Proporción de ortofosfatos en el agua residual (Fuente: Elaboración propia adaptado de Ronzano et al., n.d; 2022).

ARU	Ortofosfatos
Bruta	15-35% de fósforo total
Decantada	5-10% de fósforo total
Tratamiento secundario (Biológico)	50-90% de fósforo total

La forma orgánica del fósforo representa 30% más comparada con la forma inorgánica debido a que la fracción en ARU con tratamiento secundario (biológico) alcanza de 50-90%. En consecuencia, una fracción de 5-15% de fosfatos de origen orgánico es sedimentable. Por esta razón el fango primario tiene una fracción sedimentable estimada del 10% (incluye fangos primarios).

Aunado a esto, para erradicar todas las fracciones del fósforo es requerido emplear los tratamientos tradicionales biológicos. Estos son capaces de reducir los contaminantes, sin embargo, destacan las nuevas tecnologías de biorremediación que aprovechan esta deficiencia para atacar otras problemáticas de gran importancia. Estos tratamientos son:

- ✚ Tratamiento de lodos activados.
- ✚ Tratamiento anóxico.
- ✚ Tratamiento MBR (Biorreactor de Membrana).
- ✚ Tratamiento con reactor biológico secuencial.

Entre los tratamientos biológicos utilizados en la actualidad, la CCM ha tomado gran relevancia dado que se aprovecha no solo para el tratamiento de agua residual, sino también como generador de energía eléctrica. Puesto que el uso de diversas configuraciones en el proceso mejora el desempeño de esta, como lo es el uso de la membrana de intercambio de protones adicionada con  $\text{TiO}_2$ , la cual aumenta sus características fotocatalítica y bioelectroquímicas.

### 1.1.3 Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), es un compuesto usado en la fotocatalisis heterogénea. Este posee diversas formas cristalinas entre las que se encuentran la de bronquita, rutilo y anatasa. En particular la última, es mayormente utilizada debido a sus características y porque su formación es cinéticamente más favorable. Además de que presenta mejores características fotocatalíticas, termodinámicamente es más estable y su área superficial es mayor en comparación con las otras dos (Hermann, 1999).

La gran fotoactividad del TiO<sub>2</sub> se debe a los radicales formados a partir de los pares electrón-hueco por efecto de la luz UV. Tiene la característica de oxidar sustratos orgánicos e inactivar bacterias en el agua; posee además alta actividad química, no se considera tóxico, es fácilmente disponible y de bajo costo (Domínguez-Espíndola et al., 2013).

Por sus propiedades redox, el TiO<sub>2</sub> es el material más comúnmente usado en fotocatalisis ya que es capaz de potenciar la conducción eléctrica, debido a que posee una energía de banda prohibida de 3.2 eV por lo que es considerado como semiconductor con propiedades catalíticas como se aprecia en la Figura 8 (Rodríguez-González et al., 2016).

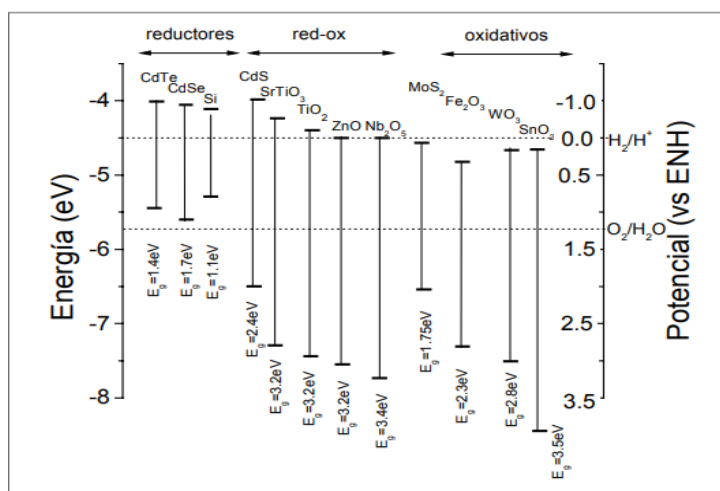


Figura 8. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores (Kumar et al., 2010).

Como se aprecia en la Figura 9 cuando un semiconductor catalítico (SC) se ilumina con fotones y su energía es igual o mayor que la de banda-hueco  $E_G$  ( $E_G \geq h\nu$ ), dentro de la partícula hay una disociación en foto-electrones libres en la banda de conducción ( $e^-_{bc}$ ) y foto-huecos  $h^+_{bv}$  en la banda de valencia, con la cual hay absorción de fotones y creación de pares electrón-hueco ( $e^-_{bc} - h^+_{bv}$ ) (Blesa, 2001).

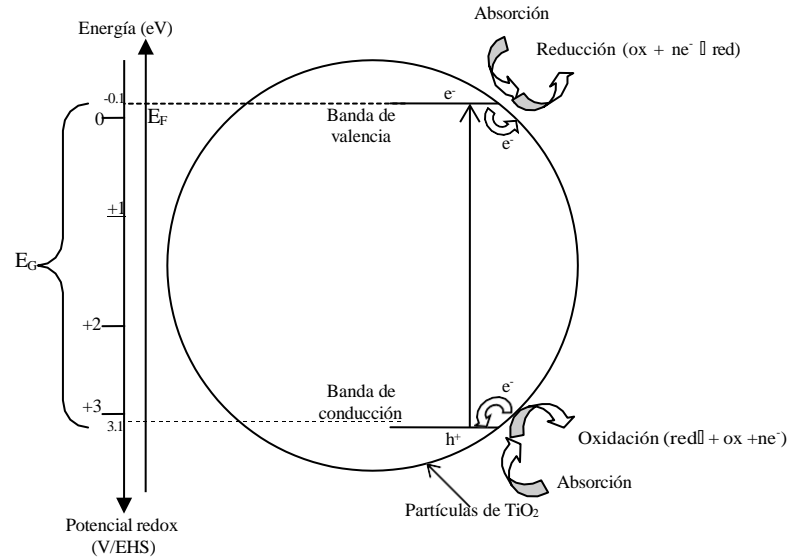


Figura 9. Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de dióxido de titanio (Hermann, 1999).

Durante el proceso descrito ocurre una adsorción espontánea de acuerdo con el potencial redox (o nivel energético) del adsorbente, en presencia de un fluido (líquido o gas), dando paso a la transferencia de electrones hacia la molécula aceptora (A) mientras que los “fotohuecos” positivos, son transferidos a la molécula donadora (D):



Posteriormente los iones reaccionan formando intermediarios y/o productos finales (Hermann, 1999).

Para la preparación de películas de TiO<sub>2</sub> existen diversas técnicas como la deposición química de vapor, el método de sol-gel y el sputtering reactivo, técnica utilizada en este trabajo de investigación.

### 1.1.3.1 Aplicación de las partículas semiconductoras en los fotobiorreactores

La oxidación fotocatalítica de los contaminantes del agua mediante el uso de los semiconductores es un método fácil de llevar a cabo. El material fotocatalítico más comúnmente usado en la biorremediación hídrica es el TiO<sub>2</sub> en forma de polvo ultrafino (100-50 nm) con predominio de fase anatasa debido a sus excepcionales propiedades ópticas y electrónicas, inercia biológica y química, fuerte poder oxidante, no toxicidad y estabilidad a largo plazo frente a la fotocorrosión y la corrosión química (Kumar et al., 2010, Zielińska et al., 2010).



En el mismo sentido, el  $\text{TiO}_2$  posee inconvenientes debido a que su brecha de banda (3.2 eV para su fase anatasa cristalina), requiere luz UV, así como la alta tasa de recombinación de pares de electrones-huecos fotogenerados, lo cual se corrige mediante el dopaje con metales nobles (Domínguez-Espíndola et al., 2013).

Estos inconvenientes pueden derivar en una baja eficiencia del  $\text{TiO}_2$  debido a la recombinación de los fotones huecos en la banda de valencia y los electrones huecos generados en la banda de conducción. Otra limitante en la aplicación, se debe al ancho de la energía de banda-hueco que permite aprovechar solo del 3-5 % de la energía UV (<385 nm) de todo el espectro luminoso emitido por el sol (Pin-Ching et al., 1999).

## 1.2 Justificación

Los compuestos orgánicos, ampliamente utilizados en la industria y en la vida cotidiana, se han convertido en contaminantes habituales de las masas de agua. Estos compuestos son nocivos y cancerígenos, por lo tanto, un tratamiento eficaz y económico es vital para eliminarlos, tarea que en el presente se vuelve urgente y requiere atención a nivel mundial. Para alcanzar los estándares, es necesario innovar con tecnologías que sean eficientes, seguras con el ambiente y económicamente viables (Kumar et al., 2010).

La celda de combustible microbiana es un fenómeno acuático común, ya que las cianobacterias (*cf. Scenedesmus sp.*) y las microalgas (*cf. Gleiterinema sp.*) son microorganismos fotoautótrofos primarios que forman biopelículas en presencia de luz. Estos tienen la capacidad de utilizar la superficie de electrodos como aceptores terminales de electrones, lo que permite el crecimiento de biopelículas electroquímicamente activas al aplicar un potencial o corriente al ánodo y/o realización de modificaciones en la superficie del mismo (Karthikeyan et al. 2020).

El diseño de la celda de combustible microbiana es importante para su desempeño que para el caso de presente trabajo se basó en un estudio previo donde se demostró la unión de las células de las algas en la superficie del ánodo además de la transferencia de electrones más rápida a través de la interfaz célula-electrodo, lo que aumenta la generación de energía eléctrica y su aprovechamiento a partir de la película microbiana formada (Karthikeyan et. al. 2020).

De acuerdo con el fundamento anterior, y tomando en cuenta que el desarrollo de los microorganismos requiere componentes en el medio como CO<sub>2</sub>, N, K, Mg y cofactores metálicos, que además de actuar como adyuvantes de enzimas en su metabolismo también degradan contaminantes presentes en el agua residual (Gobierno de España, 2008, p.7).

En este proyecto además de emplear la película microbiana, se implementarán nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que incrementan el potencial eléctrico en la celda de combustible microbiana al mismo tiempo, mejoran su eficiencia como tecnología de remediación de agua residual.

### 1.3 Hipótesis

Con el desarrollo de una celda de combustible microbiana mejorada empleando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador es posible mejorar la eficiencia del tratamiento de agua residual, así como la generación de energía eléctrica.

### 1.4 Objetivo

#### 1.4.1 Objetivo General:

Desarrollar una celda de combustible microbiana empleando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador para el tratamiento de agua residual y generación de energía eléctrica.

#### 1.4.2 Objetivos específicos:

1. Diseñar una CCM empleando un consorcio microalgal.
2. Sintetizar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para su uso en el electrodo de carbono de la CCM.
3. Realizar la caracterización de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  mediante TEM, DRX y EDS.
4. Analizar la eficiencia de un consorcio mixto de microalgas en el electrodo de carbono de la CCM para la biorremediación de agua residual y generación de energía eléctrica.
5. Evaluar el efecto de la adición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en la superficie de contacto de la biopelícula de microalgas para el análisis de la eficiencia de biorremediación de agua residual y generación de energía eléctrica en la CCM.

---

## **CAPÍTULO II**

# **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## 2.1 Descripción de la metodología

### 2.1.1 Material y reactivos

#### Reactivos para análisis de agua residual

Ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) marca Fermont

Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) marca Fermont

Bicarbonato de sodio ( $NaHCO_3$ ) marca Öhler

Citrato de sodio ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 3H_2O$ ) marca Öhler

Dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) marca Fermont

Fenol 10% ( $C_6H_6O$ ) marca Fermont

Hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) marca Öhler

Hipoclorito de sodio ( $NaClO$ ) marca Öhler

Microalgas

Molibdato de amonio ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ) marca Civeq

NitraVer ® 3

NitraVer ® 5

Nitroprusiato de sodio

( $Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$ ) marca Civeq

Sulfato de mercurio ( $HgSO_4$ ) marca Fermont

Sulfato de plata ( $Ag_2SO_4$ ) marca Fermont

Tartrato de antimonio y potasio (

$K_2Sb_2C_8H_4O_{12}$ ) marca Fermont

#### Construcción de biorreactores

Filtro de carbono (1 rollo de 0.5 mm)

Membrana de Nafion 077

Placa de acrílico (1.1 cm de espesor)

Tubo de acrílico (0.5 cm de espesor)

#### Reactivos para síntesis $TiO_2$ -NTS

Ácido clorhídrico ( $HCl$ ) marca Fermont

Dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) marca Fermont

Hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) marca Fermont

#### Reactivos para tratamiento de electrodos

Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) marca Fermont

Alcohol etílico ( $C_2H_5OH$ ) marca Fermont

Persulfato de amonio ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) marca Öhler

#### Instrumentación & medición

Resistencias (220k $\Omega$ -100 $\Omega$ )

Placa de pruebas

Multímetro

Cable AWG 22 (2 rollos)

Caimanes

#### Cristalería y material

Bomba peristáltica

Filtro (0.45 $\mu$ m)

Pinzas para filtro

Matraz Kitasato para filtración al vacío

Matraz volumétrico (10, 25, 50, 100 mL)

Vaso de precipitado (10, 25, 50, 100 mL)

Crisoles

Pipetas

### 2.1.2 Equipo

Microscopio Electrónico de Transmisión. JEM-200 CX (JEOL) 100 kV (cámara digital).

Equipo para difracción de rayos X, Rigaku, DMAX 2200.

Mufla marca Riossa Digital S.A. ® modelo HE25x35D no. de serie 270520. 127 volts.

Microscopio óptico Velab<sup>TM</sup> modelo VE-210 S/N: 75010083764. 110-240V/50-60Hz

Medidor de voltaje National Instrument modelo cRIO-9046

LabVIEW Software®

Colorímetro DR/870 marca HACH®.

Espectrómetro modelo R-R-smz-A1-UV-1900, marca SHIMADZU USA manufacturing, inc. no. de serie A12535850471

Microscopio óptico AmScope T360B

Reactor de DQO modelo HI-839800, marca HANNA instruments

## 2.2 Plan de trabajo

### 2.2.1 Diagrama de flujo

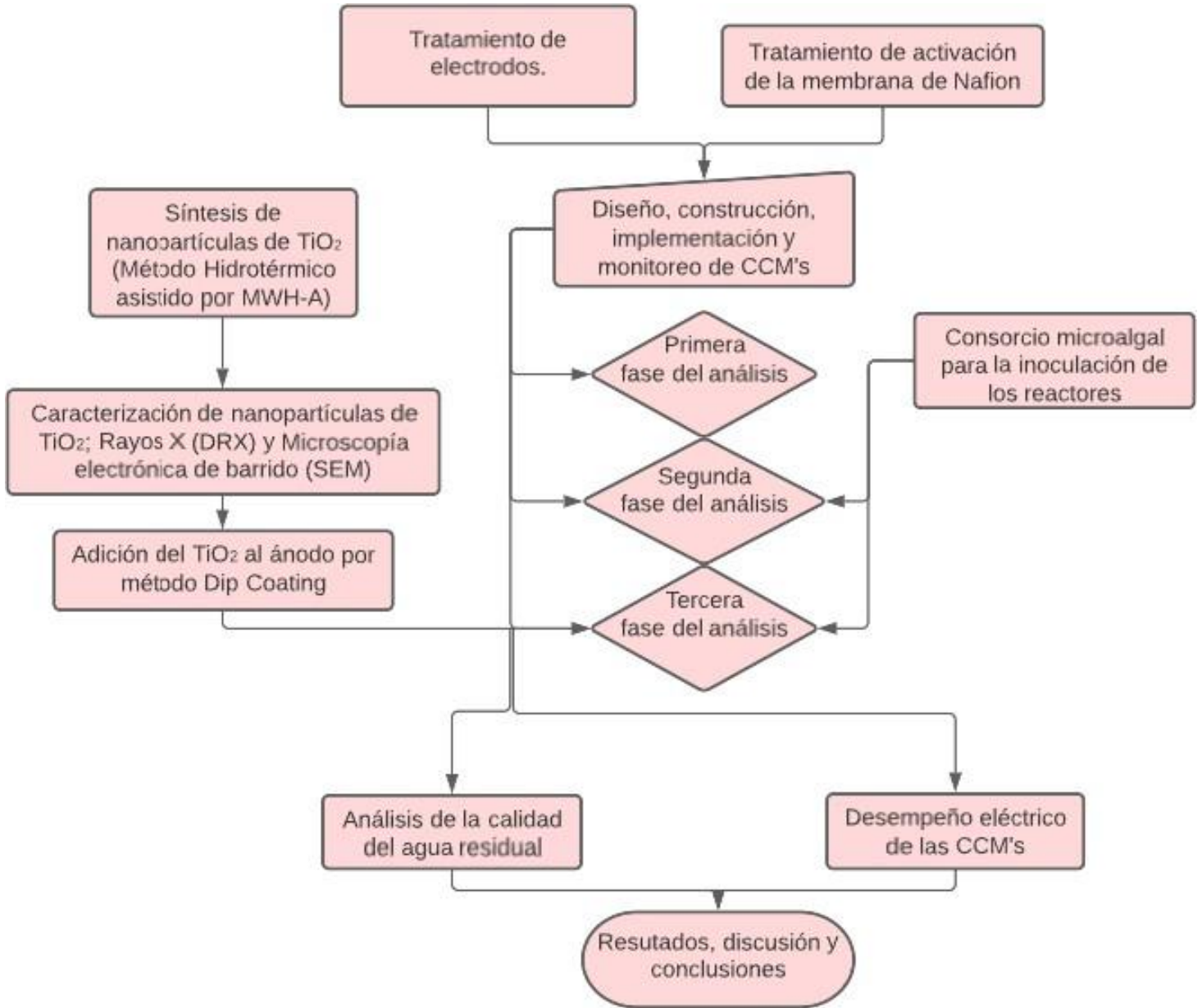


Figura 10. Diagrama de flujo de la metodología.

## 2.3 Procedimiento experimental

### 2.3.1 Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (Método Hidrotérmico asistido por MWH-A)

Se aplicó la metodología descrita por Rodríguez- González et al. 2016, para la síntesis de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> cristalino en fase anatasa expuestos en superficie mediante el método hidrotérmico asistido por microondas (MWH-A).

Para la hidrólisis, se utilizó HCl 5N y NaOH 5M, y dióxido de titanio comercial marca Degussa P25, como precursor en la síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, proceso que consistió en mezclar 2 g de TiO<sub>2</sub> con 50 mL de NaOH, agitando la mezcla a temperatura ambiente a 90 rpm y se sonicó durante un lapso de 5 min; posteriormente se agitó nuevamente por un lapso de 10 min y al término del tiempo se vertió la solución en un recipiente de teflón diseñado para utilizarse en el horno de microondas bajo un ambiente hidrotérmico (190 °C, 5 h, a 195 W y 400 rpm). Enseguida se enfrió, además de ajustar el pH con la solución de HCl 5N hasta llegar a un pH = 7 (neutro).

Subsecuentemente la muestra volvió a someterse a un proceso de secado a 90 °C por 15 h, para finalizar con una calcinación a 400 °C (Rodríguez-González et al., 2016).

### 2.3.2 Tratamiento de electrodos

El procedimiento se realizó en 3 fotobiorreactores: que se diseñaron con la medida preestablecida en la metodología para los electrodos (4 x 4 cm), empleando como material fieltro de grafito; este fue sumergido en alcohol etílico [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH] al 99% de pureza recubriéndolo en su totalidad durante un lapso de 48 h, con la finalidad de romper los enlaces y permitir la adhesión de la biopelícula al material. Enseguida los electrodos se lavaron 5 veces en agua desionizada hasta lograr eliminar cualquier residuo del alcohol que fuera perceptible sensorialmente. El último proceso se llevó a cabo para los cátodos y los ánodos.

Para el tratamiento únicamente de los ánodos se prepararon dos disoluciones, la primera, de peroxidisulfato de amonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] a una concentración 0.87 M de la cual se utilizó un volumen de 0.5 L para sumergir los electrodos un lapso de 15 min. Transcurrido este tiempo los electrodos se lavaron 5 veces con agua desionizada. La segunda solución que se empleó fue de ácido sulfúrico [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] a una concentración de 1.8 M (volumen de 0.25 L) repitiendo el procedimiento arriba descrito, para después calcinar los electrodos en una mufla a 450 °C por 30 min con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y se dejaron reposar para ser cosidos con alambre y posterior almacenamiento en agua desionizada.

A continuación, se presentan los cálculos de las soluciones empleadas en el tratamiento:



Cálculo de la solución 0.87 M de peroxidisulfato de amonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 228.2 \text{ g/mol}$ . El volumen requerido para la solución fue de 0.5 L.

$$M = \frac{m}{V} = [0.87 \text{ M}] * [228.2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}] * [0.5 \text{ L}] = 99.3 \text{ g} \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde:

M: Concentración molar [mol/L]

m: Masa [g]

V: Volumen [L]

PM: Masa molar [g/mol]

Cálculo de la solución 1.8 M de ácido sulfúrico  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 98 \text{ g/mol}$ . El volumen requerido para la solución fue de 0.250 L.

$$M = [1.8 \text{ M}] * [98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}] * [0.250 \text{ L}] = \frac{44.1 \text{ g}}{\frac{1.83 \text{ g}}{\text{mL}}} = 24.1 \text{ mL} \quad \text{Ecuación (7)}$$

### 2.3.3 Tratamiento para la activación de la membrana de intercambio protónica.

Para la activación de la membrana de Nafion usada en las CCM, esta se sumergió en una solución al 3 % de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  preparada con agua desionizada y el contenedor fue puesto en una placa de calentamiento hasta que alcanzó una temperatura de 85 °C donde permaneció por 30 min.

Después, la membrana se sumergió en agua desionizada previamente calentada a 100 °C por 30 min. Posteriormente, se repitió el procedimiento en la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M previamente preparada, que se calentó a 85 °C durante 1 h.

$$M = [0.5 \text{ M}] * [98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}] * [0.250 \text{ L}] = \frac{12.25 \text{ g}}{\frac{1.83 \text{ g}}{\text{mL}}} = 6.69 \text{ mL} \quad \text{Ecuación (8)}$$

Posteriormente se repitió el proceso anterior, pero empleando una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a una concentración 1 M durante 24 h a temperatura ambiente. Para al final nuevamente sumergir la membrana en agua desionizada y previamente calentada a 100 °C por 30 min que fue almacenada en el mismo fluido para su posterior uso.

$$M = [1 \text{ M}] * [98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}] * [0.250 \text{ L}] = \frac{24.5 \text{ g}}{\frac{1.83 \text{ g}}{\text{mL}}} = 13.39 \text{ mL} \quad \text{Ecuación (9)}$$

### 2.3.4 Caracterización de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ ; Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de transmisión (TEM) con Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS).

Para la caracterización de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se evaluaron los cambios estructurales y/o funcionales, tamaño de partícula y composición química mediante las técnicas de

mencionadas, evaluando la morfología del material sintetizado, composición y topografía de la superficie.

### 2.3.5 Proceso de adición de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> al ánodo por el método Dip Coating

Se realizó una mezcla homogénea de 50 mL de glicerol con 1 g de las nanopartículas previamente sintetizadas, posteriormente fueron los ánodos se introdujeron en la mezcla de glicerol y nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, donde se introdujeron para su posterior secado en estufa por 1 h a 100 °C. Seguido se sacaron y volvieron a sumergirse en la mezcla 5 veces continuas y una vez formadas las 5 capas los electrodos se calcinaron a 450 °C por 30 min.

### 2.3.6 Diseño, construcción, implementación y monitoreo de CCM.

El volumen específico de los biorreactores se determinó en 85 mL de acuerdo con lo reportado en la bibliografía, para solventar la demanda de flujo necesaria para el muestreo en la superficie del ánodo de área superficial de contacto igual a 63 cm<sup>2</sup>, en donde se evaluó el desempeño eléctrico estableciendo el rango de fluctuación del sistema.

A continuación, se realizó el test de descarga variando la resistencia externa vs tiempo y se obtuvo la gráfica de la fluctuación de voltaje llevada a cabo en el sistema, a su vez, se consiguió el punto óptimo de polarización bajo la curva a partir de una gráfica de voltaje vs corriente, el cual es el punto de trabajo de la celda de combustible microbiana. Conocida la resistencia externa adecuada esta se reemplazó y se monitoreo el voltaje los 3 días posteriores.

Habiendo puesto a punto la celda en las condiciones óptimas, fueron evaluadas las muestras para determinar qué parámetro mejor el desempeño de los microorganismos en el sistema. En la Tabla 3 se muestran.

Tabla 3. Condiciones a evaluar en el diseño del proyecto.

	1ra Fase	2da Fase	3ra Fase
Microorganismos	Bacterias heterótrofas	Microalgas + Bacterias heterótrofas	Bacterias heterótrofas + Consorcio de Microalgas
Fotocatalizador	Sin catalizador	Sin catalizador	TiO <sub>2</sub>

#### 2.3.6.1 Montaje experimental de los reactores microbianos

Después del tratamiento químico a los ánodos se procedió a montar los reactores microbianos de la siguiente manera:

La configuración de los reactores inicia con la base del sistema constituida por una placa de acrílico de 1" (8 x 8 cm) con un desnivel en el centro de 0.5 cm con 4 orificios en los costados para introducir tornillos que sirven para fijar el resto de componentes del sistema, como se observa en la Figura 11.

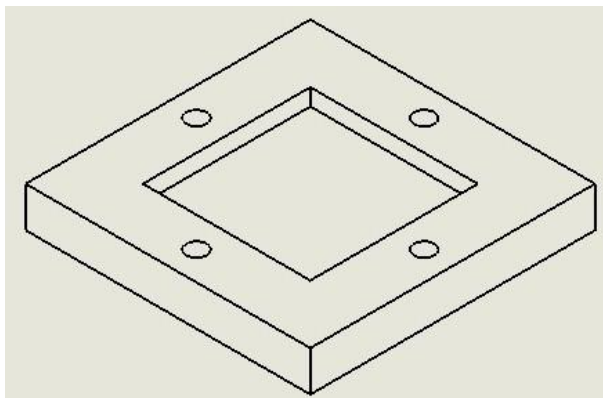


Figura 11. Base del biorreactor.

Se procedió a introducir el cátodo con un empaque para lograr la mayor entrada de aire al sistema, generando una zona aerobia que a su vez sirve para evitar fugas en el biorreactor. A continuación, se coloca la membrana de Nafion a modo de barrera entre la cámara catódica y anódica; posteriormente se acopló el ánodo que entrará en contacto con el medio acuoso para funcionamiento del proceso en la CCM. Para posteriormente colocar la parte superior de acrílico en el reactor.

El reactor está compuesto por un tubo empotrado en una segunda base de acrílico donde a manera similar que, en la primera, se realizó un desnivel para el acoplamiento de los componentes antes mencionados, a su vez se perforaron 4 orificios en los costados para ser acoplado con la primera base, esto para el correcto funcionamiento del sistema lo que evitó cualquier fuga en los biorreactores como se aprecia en la Figura 12.

Con la construcción de la CCM se creó una pila electroquímica capaz de transformar la energía química a energía eléctrica gracias a la interacción de los microorganismos con el sistema.

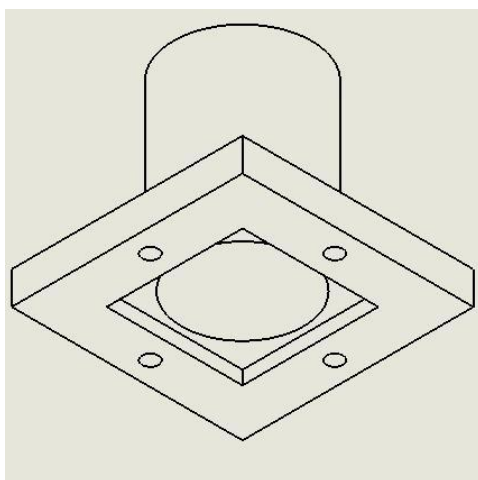


Figura 12. Armado superior del biorreactor.

### 2.3.7 Caracterización de agua residual con medición de contaminantes presentes en el agua residual y desempeño eléctrico.

Las técnicas están basadas en las normas oficiales mexicanas de acuerdo a lo que se presenta en los Anexos 4 al 7. El análisis de la calidad hídrica se llevó a cabo después de realizar la estabilización del reactor (8 días), determinando los siguientes parámetros (ver Tabla 4).

Tabla 4. Técnicas y parámetros evaluados en el estudio de agua residual.

Parámetro	Técnica
DQO	Método de prueba utilizado de: NMX-AA-093-SCFI-2018.
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Método colorimétrico desarrollado por Solórzano, 1969.
N-NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Método del kit de prueba nitrato-nitrito, modelo NI-12 de la marca HACH®.
N-NO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Método de prueba utilizado de: NMX-AA-029-SCFI-2001.

### 2.3.8 Desempeño eléctrico de la CCM

La duración del experimento fue de 8 días, 5 de los cuales se usaron para la estabilización de los biorreactores que consiste en la generación adecuada de la biopelícula en la superficie de contacto (ánodos), teniendo en el circuito externo una resistencia de 66.7 kΩ. Una vez alcanzando estabilidad en los sistemas se procedió a realizar el test de descarga, con la finalidad de encontrar el punto de polarización.

Una vez teniendo el punto óptimo de generación de potencia eléctrica se dejó estabilizar 3 días. La medición del voltaje generado en cada una de las configuraciones analizadas se monitoreo a partir del software Lab VIEW y Natural Instrument obteniendo una base de datos para su posterior análisis.

---

## **CAPÍTULO III**

# **RESULTADOS & DISCUSIÓN GENERAL**

### 3.1 Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mediante MWH-A

En este apartado se muestran los resultados de la caracterización del TiO<sub>2</sub>, la cual se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) acoplado a espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) y difracción de rayos X (DRX). Los polvos obtenidos presentaron un tamaño de partícula nanométrico y una morfología tubular. Cabe mencionar que durante la síntesis de las nanopartículas y debido a la manipulación de los reactivos, se encontraron después del análisis de caracterización algunas impurezas que se hicieron evidentes en los resultados correspondientes a EDS.

#### 3.1.1 Análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) para nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

La morfología y el tamaño las partículas de TiO<sub>2</sub> se determinaron empleando TEM.

En la Figura 13 se aprecia una micrografía con una magnificación a 199 992x la cual deja ver el tamaño de partícula nanométrico y la morfología tubular de la muestra. A diferencia de la anterior la Figura 14 se indica el diámetro de las estructuras tubulares sintetizadas que fue de 10-20 nm aproximadamente; aquí cabe mencionar que la muestra fue tratada térmicamente a 400 °C, factor importante debido a que la temperatura afecta al tamaño, morfología y a la estructura del material sintetizado (Vargas et al., 2011). En investigaciones previas se han obtenido resultados similares con diversas técnicas de síntesis como en el caso de Hernández et. al., que obtuvieron tamaños de 20 a 50 nm, no obstante, un factor importante es la correcta manipulación de los reactivos durante la síntesis para tener un tamaño de nanopartícula apropiado.

En la Figura 15 se observa la presencia de partículas con una longitud mayor a 1 µm; la diversidad de magnificaciones deja claro el tamaño, sin embargo, en ésta se observa a una mayor escala apreciándose la tendencia a la aglomeración lo que dificulta tanto la interpretación como el uso posterior para efectos de la fotocatalisis (Mosquera et al., 2015).

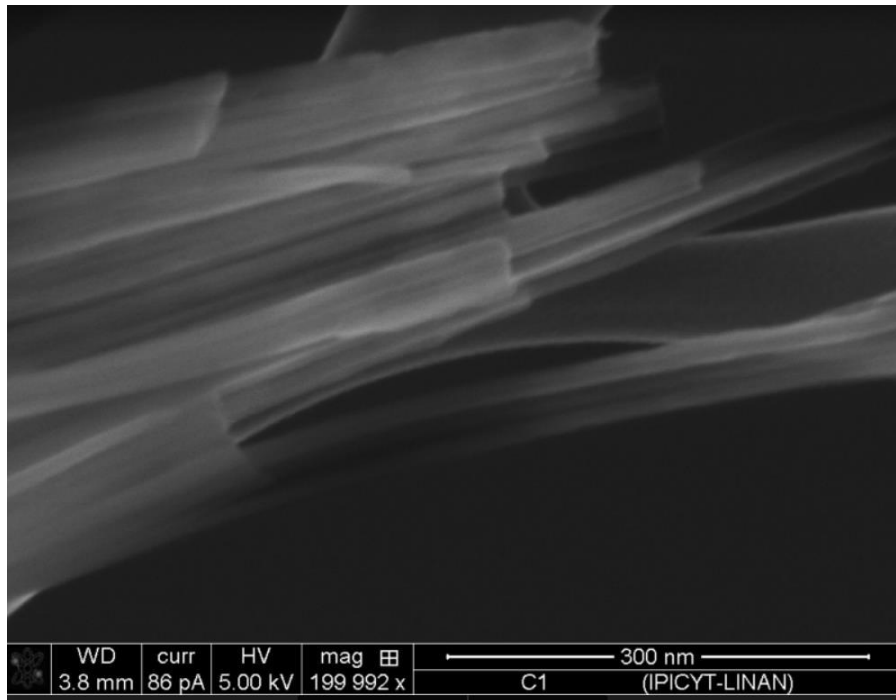


Figura 13. Micrografía de TiO<sub>2</sub> con magnificación de 199 992x.

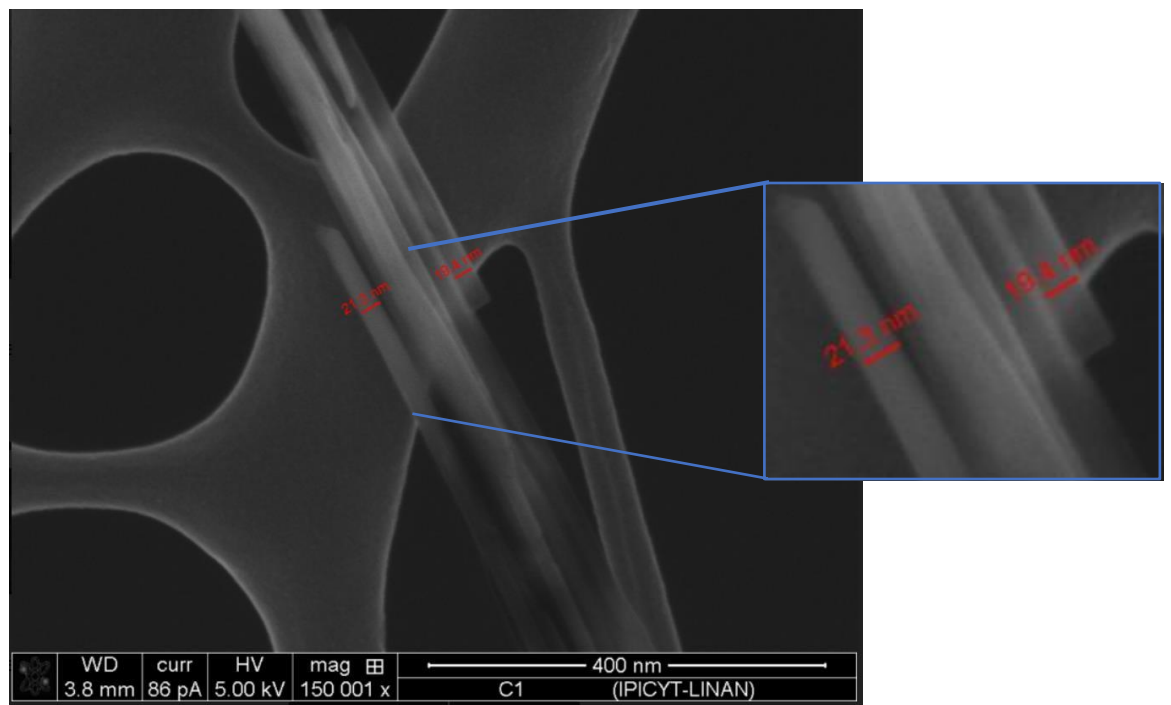


Figura 14. Micrografía de TiO<sub>2</sub> con magnificación a 150 000x.

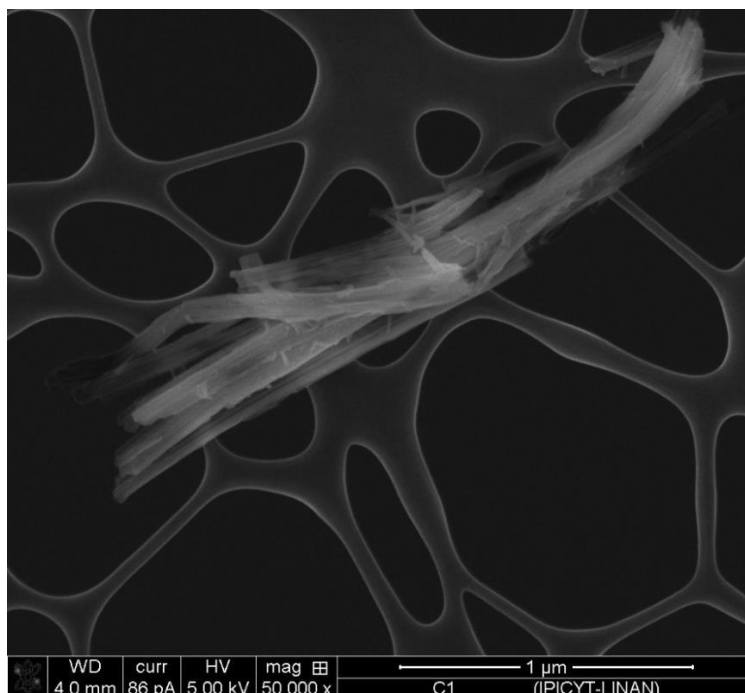


Figura 15. Micrografía de TiO<sub>2</sub> con magnificación a 50 000x.

### 3.1.2 Análisis de EDS para las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

En los resultados obtenidos por EDS relacionados con la composición del TiO<sub>2</sub> y expuestos en la Figura 16 y la Tabla 5 es posible identificar la totalidad de los elementos presentes en la muestra a concentraciones mayores de 0.1% debido a que es el rango mínimo de medición. Para este caso, se encontró 86.69% de Titanio y 12.30% de Oxígeno en la muestra. El 1.01% de carbono encontrado, se debe a la presencia de impurezas en la muestra, añadidas probablemente durante la preparación. El análisis porcentual demuestra que la composición química corresponde a los elementos deseados en el material fotocatalizador (Ti y O<sub>2</sub>) como se aprecia en la Tabla 5 (análisis atómico porcentual) que arroja un 67.98% para titanio y 28.86% en el caso del oxígeno.



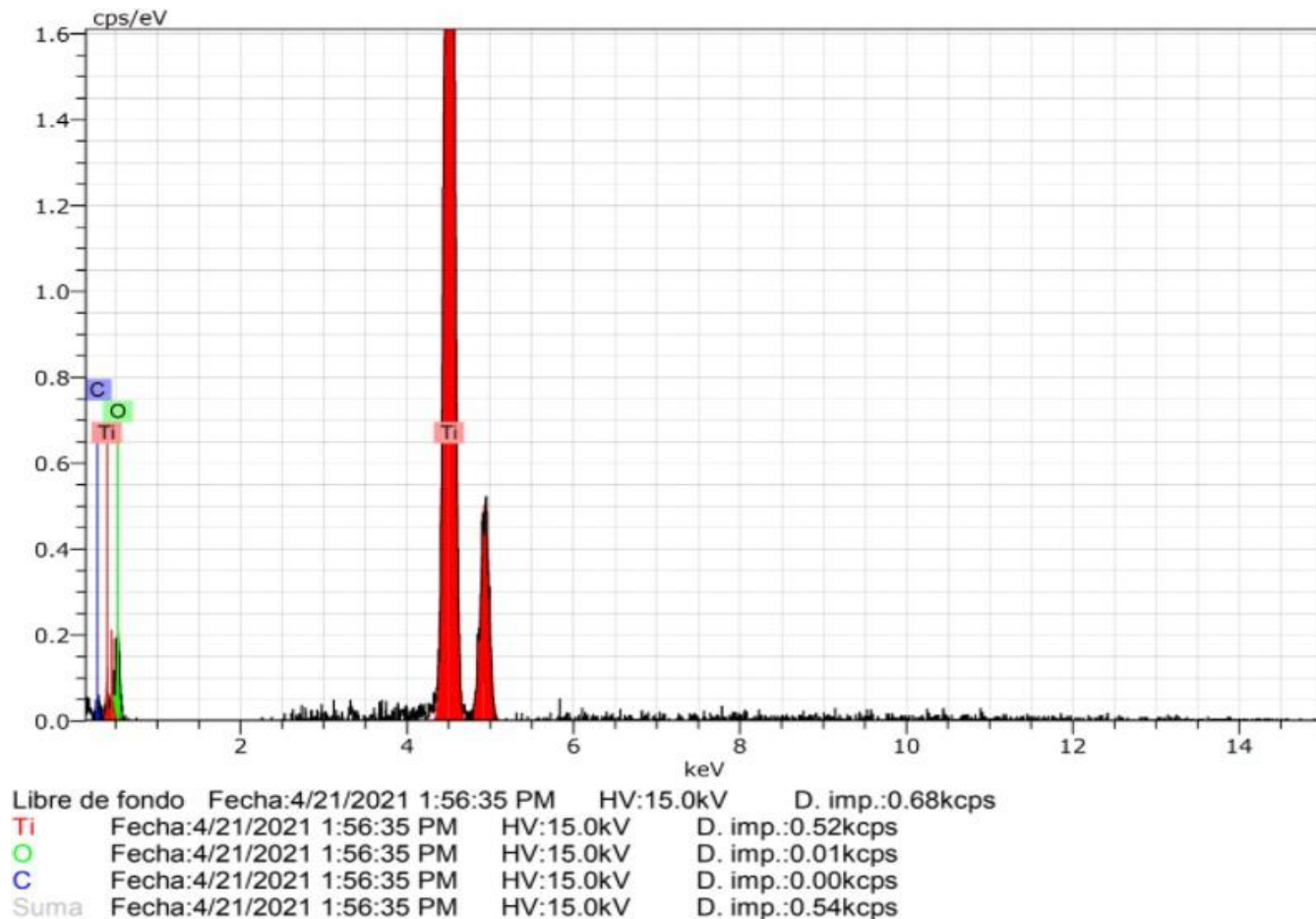


Figura 16. Análisis elemental por EDS del TiO<sub>2</sub>.

Tabla 5. Composición de TiO<sub>2</sub>.

Spectrum: Objects

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Titán	K-series	76.66	86.69	67.98	6.96
Oxígeno	K-series	10.88	12.30	28.86	9.17
Carbono	K-series	0.89	1.01	3.16	1.37
Total:		88.43	100.00	100.00	

### 3.1.3 Análisis por Difracción de rayos X (DRX) para las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

El difractograma (Figura 17) muestra la fase cristalina que presentan las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas (en color negro); en azul los picos de difracción correspondientes a un patrón estándar de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa (de estructura tetragonal centrada en el cuerpo). La similitud de patrones de difracción denota una correcta síntesis del material, ya que coinciden con los picos obtenidos para el material sintetizado. En la misma gráfica, aparecen también los picos de difracción para un patrón estándar de TiO<sub>2</sub> en la fase rutilo (en color rojo), donde se observa una diferencia evidente dada por el mayor ángulo de difracción de este último. Resulta importante mencionar que la temperatura a la que se llevó a cabo la síntesis fue de 400 °C lo que permitió obtener adecuadamente el TiO<sub>2</sub> en la fase anatasa ya que en la literatura se han reportado resultados de formación de estructuras amorfas, a temperaturas  $\leq$  350 °C (Vargas et al., 2011).

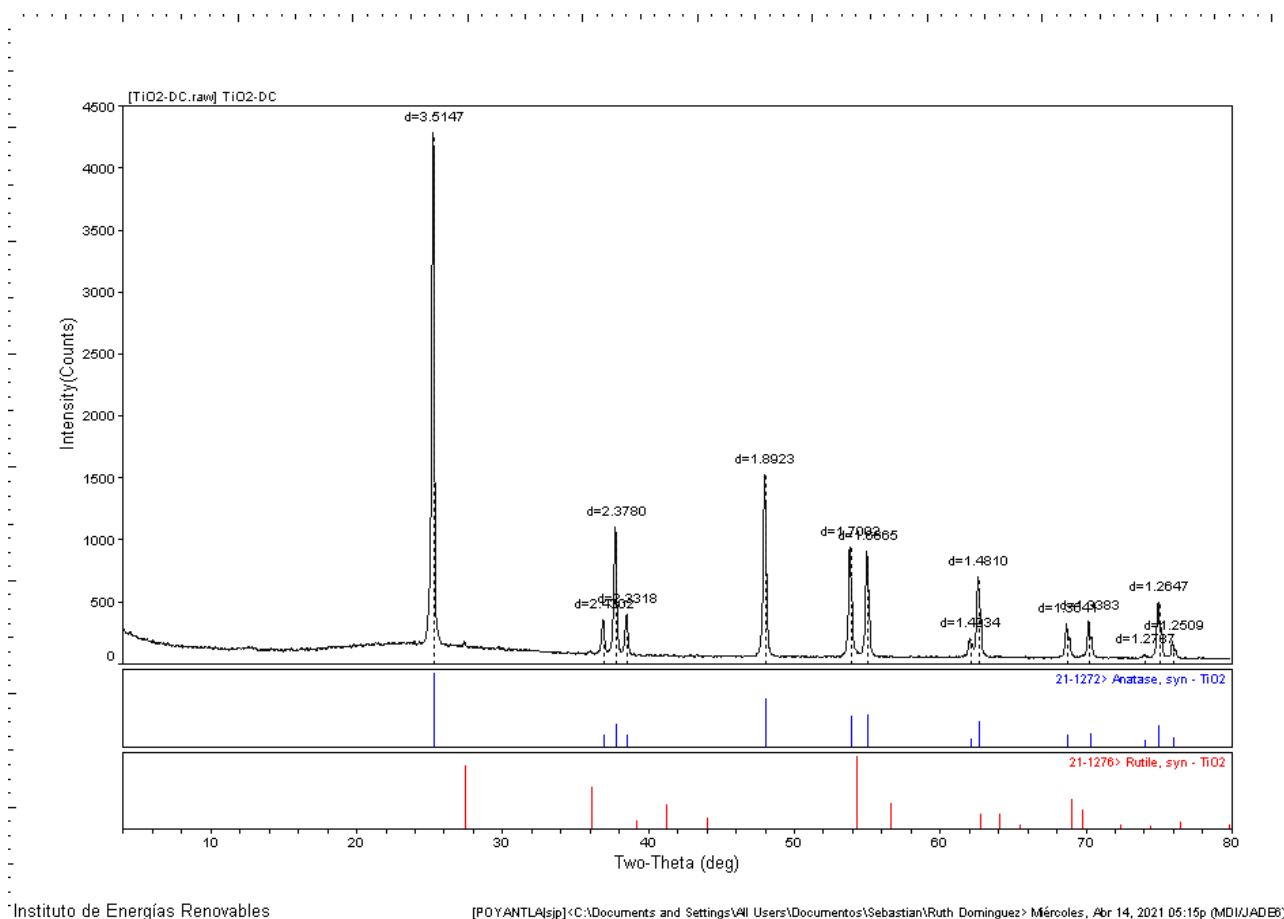
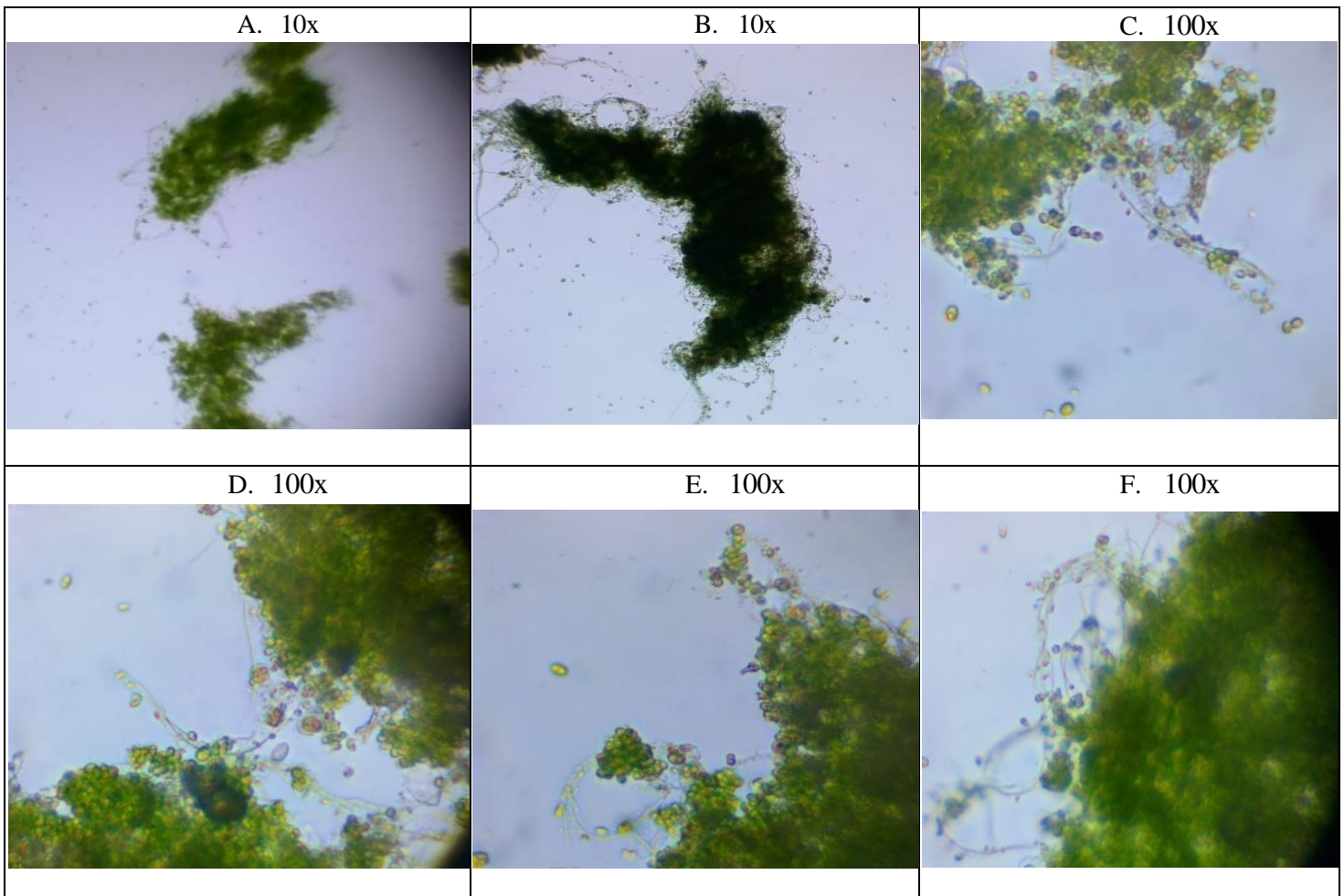


Figura 17. Difractograma del TiO<sub>2</sub>, Fase anatasa (-), Fase Rutilo (-).

### 3.2 Evaluación del consorcio de microalgas

#### 3.2.1 Cultivo madre

Para la inoculación de los reactores se empleó un consorcio de cultivos microalgales como se mencionó en la metodología y cuya estructura microscópica se aprecia en la Figura 18. En esta es posible identificar la presencia predominante de dos especies: *Scenedesmus sp.* & *cf. Gleiterinema sp.* La primera, se observa a manera de aglomerados esféricos de color verde y la segunda, como filamentos de la misma tonalidad. Las diversas fotografías mostradas varían únicamente en magnificación (10x a 100x) con la finalidad de lograr una mejor apreciación.



Figuras 18. Consorcio de microalgas utilizadas en el estudio.

#### 3.2.2 Cuantificación de biomasa

La concentración de células totales microbianas presentes en la muestra del cultivo madre implementado en el biorreactor, se determinó mediante la cuantificación de Sólidos Suspendidos Totales (SST) para saber el contenido de microorganismos añadidos a las muestras. Los resultados obtenidos fueron de 5.94 y 7.53 mg/L en la segunda y tercera fase

de la configuración de las CCM respectivamente, donde el cultivo microalgal ocupó la quinta parte (17mL) del volumen total del biorreactor. Las ecuaciones 8 y 9 muestran el cálculo de la biomasa:

$$SST^2 = \frac{m_h - m_s}{V_T} = \frac{(0.6012 - 0.0966)mg}{0.085L} = 5.94mg/L \quad \text{Ecuación (10)}$$

$$SST_3 = \frac{(0.7352 - 0.0948)mg}{0.085L} = 7.53mg/L \quad \text{Ecuación (11)}$$

Donde:

$m_s$  = Masa seca del cultivo microalgal

$m_h$  = Masa húmeda del cultivo microalgal

$V_T$  = Volumen total del biorreactor

A continuación, en la Figura 19 se observa el cultivo microalgal como masa húmeda y masa seca respectivamente.



Figura 19. SST del cultivo microalgal: a) Masa húmeda y b) Masa seca.

### 3.3 Tratamiento y análisis de parámetros para el control de calidad del agua residual

Se llevó a cabo con muestras provenientes del tanque de almacenamiento del agua residual generada en el Instituto de Energías Renovables. Cabe mencionar que en ninguno de los casos se llevó a cabo un pretratamiento por filtración, debido a que se buscaba evaluar la eficiencia de tratamiento únicamente a través del método bioelectroquímico.

#### 3.3.1 Determinación de Amonio

La concentración inicial de amonio obtenida a partir de un blanco de agua residual fue de 96.9 mg/L, valor que disminuyó significativamente al emplear la CCM (primera configuración), donde se logró alcanzar el 64.4% de eficiencia de degradación. Dicho porcentaje se mantuvo en la segunda configuración de la CCM donde se utilizó el consorcio microalgal.

El mayor incremento de degradación se dio a partir del uso del fotocatalizador de  $TiO_2$ , al obtenerse un 77.3% de degradación con respecto a la concentración inicial de la muestra con una tasa de consumo de 9.36 mg/L/día.

Tabla 6. Resultados del análisis de calidad de agua para Amonio en las tres configuraciones de CCM.

TRATAMIENTO EN LA CCM	Concentración $\text{NH}_4\text{Cl}$ (mg/L)	Desviación Estándar	% de degradación	Tasa de consumo por día
BLANCO	96.9	No aplica (N/A)	N/A	N/A
AGUA RESIDUAL	34.5	2.23	64.4%	7.79
AGUA RESIDUAL+MICROALGAS	34.6	3.62	64.3%	7.78
AGUA RESIDUAL+MICROALGAS+ $\text{TiO}_2$	22.0	2.74	77.3%	9.36

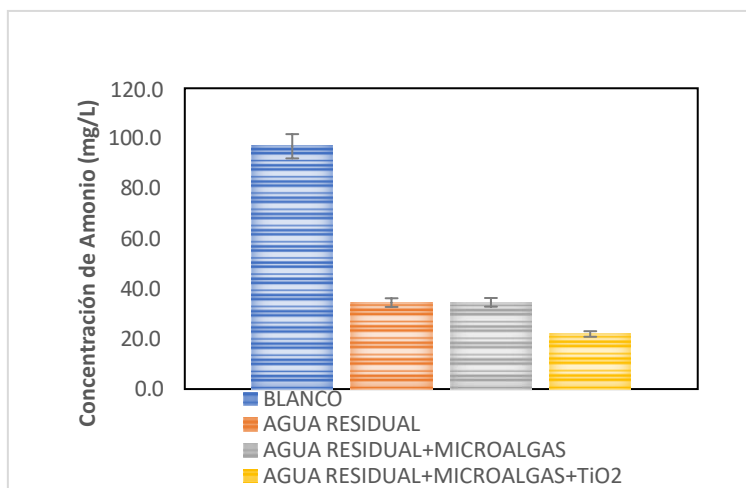


Figura 20. Resultados del análisis de calidad de agua para Amonio en las tres configuraciones de CCM.

En la Tabla 6 y en la Figura 20 se hace énfasis en los datos analizados pudiendo observarse que el uso del fotocatalizador aplicado al electrodo aumenta considerablemente la degradación de amonio en la muestra de agua residual.

### 3.3.2 Determinación de Fósforo

En la primera configuración de la CCM donde solo se utilizaron las bacterias heterótrofas, la concentración de fósforo con respecto a la muestra de agua residual inicial, disminuyó en un 79.7%, a diferencia de la segunda configuración en donde, además, se empleó el consorcio de microalgas. Para este caso, la degradación de fósforo aumentó hasta el 94.6%; dicho elemento fue asimilado en forma de fosfatos (específicamente ortofosfatos debido a que no se encuentra libre en el medio). En la Tabla 7 y la Figura 21 se presentan los resultados de este análisis. Con el fotocatalizador, la concentración de fósforo disminuyó solo 10.6%, gracias a que dióxido de titanio inhibe la absorción de este.

Importante mencionar que la concentración de fósforo extremadamente poca, razón por la que se obtuvieron valores inferiores al límite mínimo de detección del espectrofotómetro en relación a la curva patrón.

Tabla 7. Resultados del análisis de calidad de agua para Fósforo en las tres configuraciones de CCM.

TRATAMIENTO EN LA CCM	Concentración P (mg/L)	Desviación Estándar	% de degradación	Tasa de consumo por día
BLANCO	2.4	N/A	N/A	N/A
AGUA RESIDUAL	0.5	0.5281	79.7%	0.2417
AGUA RESIDUAL+MICROALGAS	0.1	0.0773	94.6%	0.2867
AGUA RESIDUAL+MICROALGAS+TiO <sub>2</sub>	2.2	0.1839	10.6%	0.0323

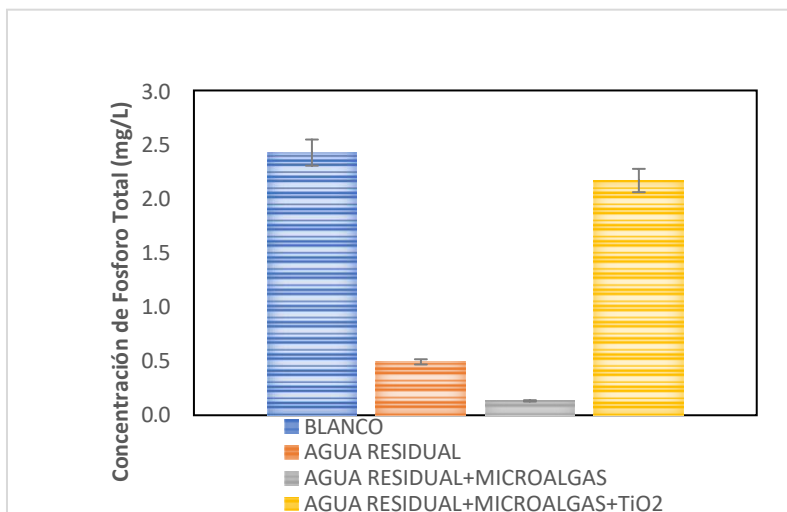


Figura 21. Resultados del análisis de calidad de agua para Fósforo en las tres configuraciones de CCM.

### 3.3.3 Demanda química de oxígeno (DQO)

El sistema microalga-bacteria es eficiente en la degradación de la materia orgánica, debido al crecimiento fotoautótrofo lo cual sirve para sostener la vida de los microorganismos durante los diversos procesos. El porcentaje de degradación de materia orgánica expresado en términos de DQO, aumenta en las dos primeras configuraciones de la CCM (60.8% y 90.1% respectivamente) y se mantiene en la tercera como puede observarse en la Tabla 8, lo que puede explicarse por la presencia de materia orgánica recalcitrante que no puede ser degradada por sus propias características en cuanto a composición química, a pesar del uso del fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> en la CCM.

Tabla 8. Resultados del análisis de calidad de agua para DQO en las tres configuraciones de CCM.

TRATAMIENTO EN LA CCM	Concentración DQO (mg/L)	Desviación Estándar	% de degradación de materia orgánica	Tasa de consumo por día
BLANCO	1726	N/A	N/A	N/A
AGUA RESIDUAL	677	2.5166	60.8%	131.1
AGUA RESIDUAL+MICROALGAS	170	2.0000	90.1%	194.4
AGUA RESIDUAL+MICROALGAS+TiO <sub>2</sub>	170	0.0000	90.1%	194.4



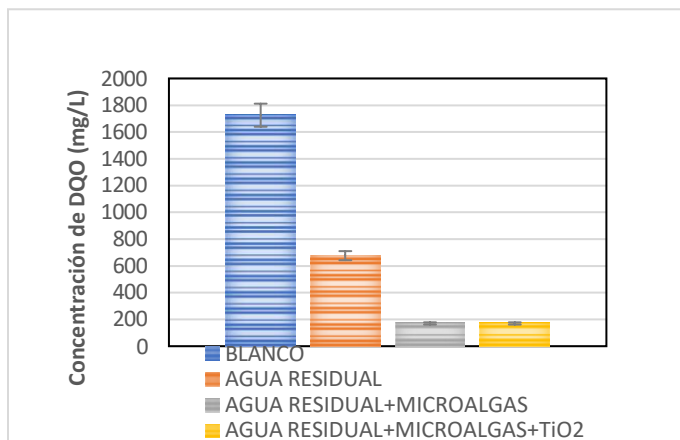


Figura 22. Resultados del análisis de calidad de agua para DQO en las tres configuraciones de CCM.

### 3.3.4 Determinación de Nitratos

Para el desarrollo y crecimiento de las células microbianas el nitrógeno es un nutriente esencial y se presenta en forma de distintos compuestos que son asimilados como  $\text{NO}_3^{1-}$  y  $\text{NO}_2^{1-}$ , por lo que es necesario analizarlos. Para el caso de este trabajo, en la primera configuración de la CCM se obtuvo un 36.2% de asimilación de nitratos con una tasa de consumo de 1.4 mg/L/día, porcentaje que aumentó al 45.6% con la segunda configuración alcanzando el 79.3% en la tercera. Como se aprecia en la Tabla 9, las tasas de consumo por día también se acrecentaron significativamente, sobre todo en la última configuración alcanzando hasta 3.2 mg/L/día. En la Figura 23 se presentan los porcentajes de degradación

Tabla 9. Resultados del análisis de calidad de agua para Nitratos en las tres configuraciones de CCM.

TRATAMIENTO EN LA CCM	Concentración Nitratos (mg/L)	Desviación Estándar	% de degradación	Tasa de consumo por día
BLANCO	31.9	N/A	N/A	N/A
AGUA RESIDUAL	20.3	1.1547	36.2%	1.4
AGUA RESIDUAL+MICROALGAS	17.3	4.1633	45.6%	1.8
AGUA RESIDUAL+MICROALGAS+TiO <sub>2</sub>	6.6	0.2000	79.3%	3.2

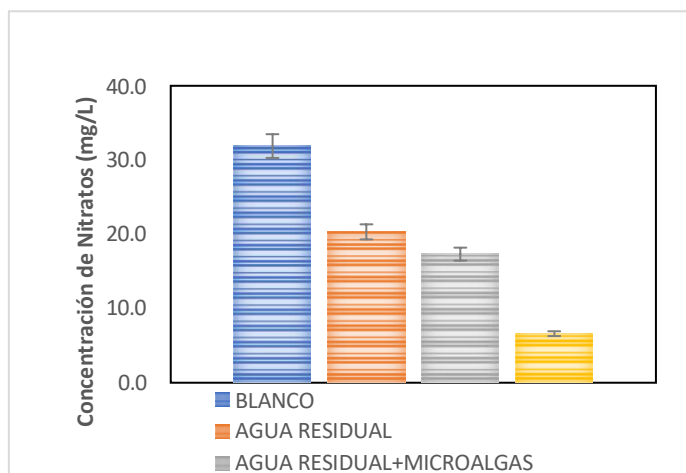


Figura 23. Resultados del análisis de calidad de agua para Nitratos en las tres configuraciones de CCM.

### 3.3.5 Determinación de Nitritos

El nitrito está presente como ion o a manera de  $\text{HNO}_2$  y su concentración depende del pH del agua, sin embargo, ambos compuestos son tóxicos por lo que es necesaria su remoción.

Como se aprecia en la Tabla 10 en la primera configuración de la CCM la concentración aumentó con respecto al blanco lo que puede deberse a la biodegradación del nitrógeno por efecto de los microorganismos. Ya en la segunda configuración de la CCM es posible notar una reducción del 18.1% de los nitritos que, si se compara con la obtenida en la tercera configuración, es bastante menor (82.1%), según lo que se muestra en la Figura 24.

Tabla 10. Resultados del análisis de calidad de agua para Nitritos en las tres configuraciones de CCM.

TRATAMIENTO EN LA CCM	Concentración Nitritos (mg/L)	Desviación Estándar	% de degradación	Tasa de consumo por día
BLANCO	0.1567	N/A	N/A	N/A
AGUA RESIDUAL	0.1983	0.0852	-26.6%	-0.0052
AGUA RESIDUAL+MICROALGAS	0.1283	0.0176	18.1%	0.0035
AGUA RESIDUAL+MICROALGAS+TiO <sub>2</sub>	0.0280	0.0020	82.1%	0.0161



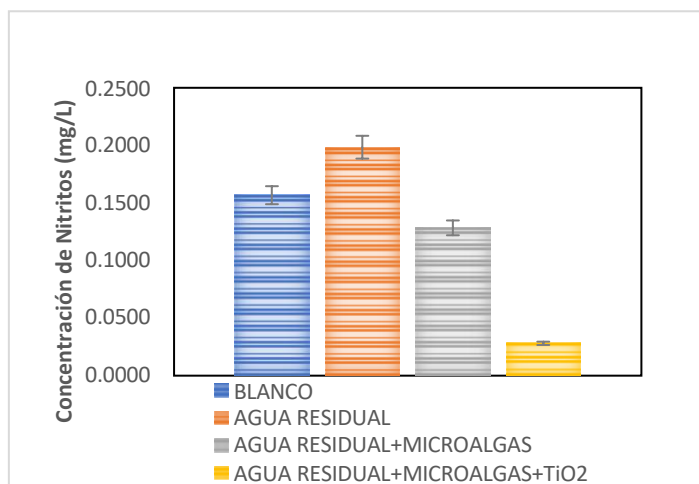


Figura 24. Resultados del análisis de calidad de agua para Nitritos en las tres configuraciones de CCM.

### 3.4 Desempeño eléctrico de la celda de combustible microbiana

#### 3.4.1 Eficiencia Coulómbica

La eficiencia coulómbica se determinó de acuerdo a la gráfica de intensidad de corriente en función con el tiempo de operación de la celda de combustible microbiano donde permitió obtener la fracción de energía eléctrica generada a partir del sustrato en cada fase del análisis como se aprecia en la Tabla 11:

Tabla 11. Eficiencia coulómbica.

Fase del análisis	Bacterias heterótrofas (Bh)	Bh+Microalgas	Bh+Microalgas+TiO <sub>2</sub>
Eficiencia coulómbica	7.09±0.04%	5.05±0.01%	6.54±0.01%

La eficiencia coulómbica en la primera configuración fue del 7.09±0.04%, causado por las bacterias en el agua, sin embargo, con la adición del consorcio microalgal decae la eficiencia a 5.05±0.01%, 29% menor en comparación con el primer análisis debido al aumento de la masa microbiana en la configuración los cuales requieren energía para llevar a cabo los procesos metabólicos. Sin embargo, el fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> si bien, no alcanzó la eficiencia de la primera configuración de la CCM si aumentó considerablemente con respecto a la segunda.

En la Figura 25, se muestran las curvas de polarización de los sistemas evaluados donde se observa que el incremento en la potencia es significativo a lo largo del estudio. En la primera configuración se aprecian valores por debajo de 0.50 mW/m<sup>2</sup> con una curva de polarización menor con respecto a las otras dos, sin embargo, la intensidad de corriente producida en esta configuración se asemeja a la tercera, mientras que cuando se le adiciona el consorcio microalgal la potencia, así como la intensidad de corriente se elevan obteniendo valores entre 1.00-1.50 mW/m<sup>2</sup>. El uso del fotocatalizador generó un incremento en la potencia significativamente mayor con rangos entre 2.00-2.50 mW/m<sup>2</sup>. Sin embargo, como se

mencionó la intensidad de corriente en la tercera configuración de la CCM redujo con respecto a la segunda reportando un valor de  $0.035 \text{ mA/m}^2$  aproximadamente.

La producción eléctrica de las CCM a escala de laboratorio es baja debido al tamaño de las celdas, no obstante, en ciertos estudios se describen aplicaciones aplicadas a sistemas electrónicos de bajo consumo (Du et al., 2007).

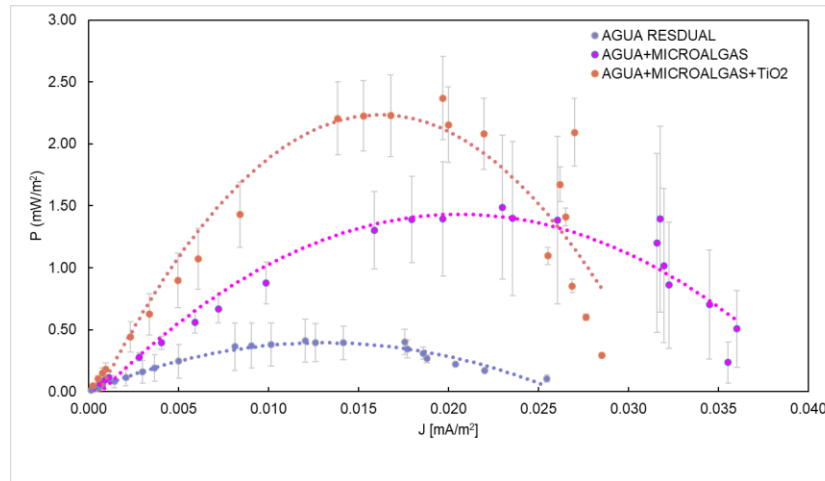


Figura 25. Curva de polarización del estudio completo.

En la Figura 26 se presenta la variación de voltaje respecto a la de intensidad de corriente. Se puede apreciar un aumento significativo del 55-65% del voltaje obtenido cuando se implementó el consorcio microalgal, en comparación con respecto al inicio del estudio donde solo se utilizaron las bacterias heterótrofas que yacían en el agua residual.

La curva de polarización que se obtiene al usar la segunda configuración de la CCM (consorcio microalgal) generó mayor voltaje durante el proceso, sin embargo, requiere una mayor cantidad de corriente en comparación con la curva de polarización que corresponde a la tercera configuración, la cual produjo menor voltaje a una menor intensidad.

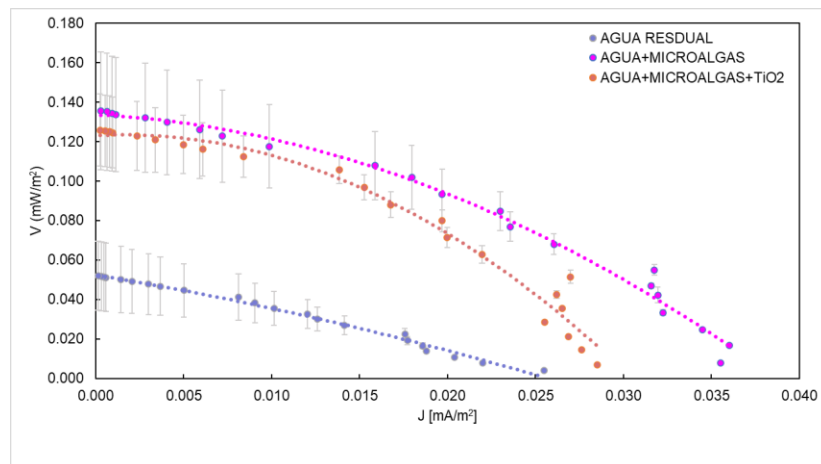


Figura 26. Curva de voltaje generado contra intensidad de corriente de las tres configuraciones de la CCM.

En la Figura 27 se muestra mayor capacidad de producción de potencia eléctrica en la tercera configuración, 80% más que cuando se utilizó la primera y 40% más con respecto a la segunda debido a que el rango de producción ronda a  $2.371 \text{ mW/m}^2$ .

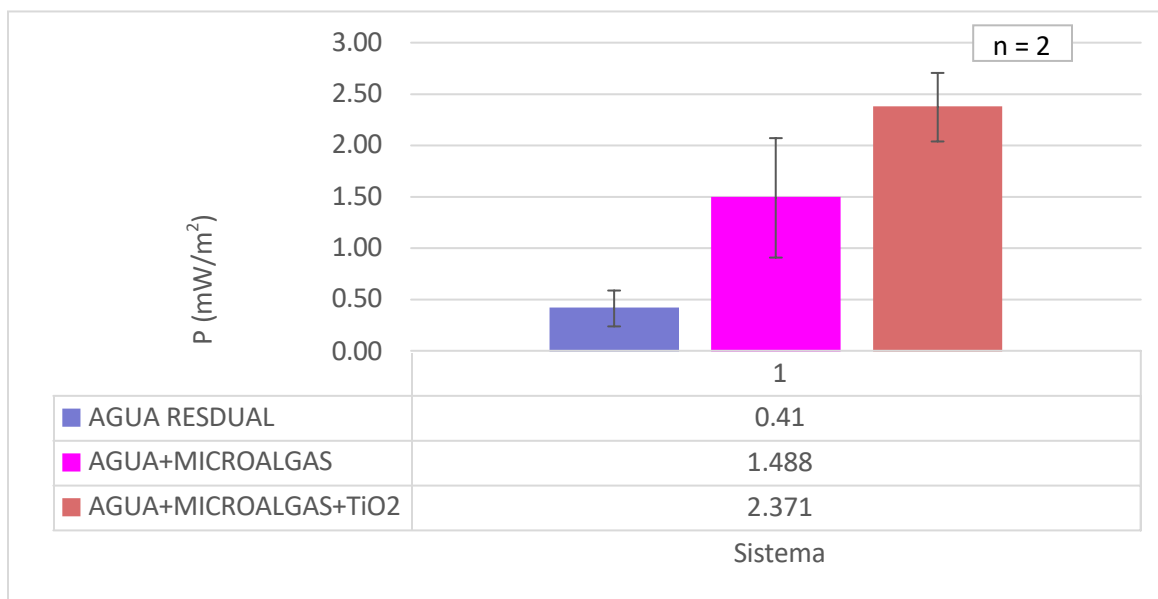


Figura 27. Producción eléctrica del estudio.

En esta investigación se han observado claras discrepancias con diversas publicaciones en cuanto al desempeño eléctrico de la CCM se refiere. Varios factores afectan al funcionamiento de las celdas, diseño, área superficial, material de electrodos y el tipo de microorganismos utilizados.

Es complejo obtener o establecer las condiciones óptimas del sistema para lograr el mejor resultado, sin embargo, el funcionamiento de la CCM no este puesto en duda, el uso de diversas variables modifica el funcionamiento de las celdas, estos parámetros suelen ser la salinidad del sustrato debido a que esta mejora la conductividad, así como la resistencia interna que posea el sistema lo que afecta el proceso metabólico de las células.

La correcta formación de la biopelícula en el ánodo mejora la producción de energía; conocer los procesos de colonización, invasión y sucesión de las poblaciones microbianas que son capaces de producir electricidad permitirá explorar nuevos métodos para la producción de energía sustentable y renovable (Logan, 2006).

## **CAPÍTULO IV**

# **CONCLUSIONES**

#### Calidad del agua residual:

- ✚ La mayor degradación de fósforo se dio a partir de la segunda configuración (consorcio microalgal) en la CCM la cual redujo en un 95% de la concentración inicial de dicho elemento.
- ✚ La concentración de  $\text{NH}_4$  presente en el agua residual disminuyó 77% con el uso del fotocatalizador en la tercera configuración de la CCM en 8 días obteniéndose la mayor degradación de las tres configuraciones.
- ✚ La concentración de materia orgánica presente en el agua residual expresada en términos de la DQO, se redujo un 90% en las configuraciones dos y tres de la CCM (con muestras sin filtrar).
- ✚ El nitrógeno total expresado como nitratos y nitritos se redujo un 80% al término de 8 días de tratamiento bioelectroquímico en la tercera configuración de la CCM (adición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ).

#### Desempeño eléctrico:

- ✚ La eficiencia coulombica registrada en la segunda configuración del análisis disminuye 28.77% en presencia del consorcio microalgal con respecto a la primera configuración.
- ✚ La adición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  aumenta la eficiencia coulombica 29.5% con respecto a la segunda configuración.
- ✚ El potencial eléctrico que se produce en la tercera configuración aumenta 82.7% con respecto del inicio al final del estudio ( $0.41\text{-}2.371\text{mW/m}^2$ ).
- ✚ El voltaje generado aumenta entre 55-65% cuando se utiliza la segunda configuración de la CCM debido a una mayor presencia de microorganismos (6.74 mg/L).
- ✚ En la tercera configuración con el uso del fotocatalizador se reduce la intensidad de corriente a causa del aumento en la potencia eléctrica de los sistemas.

El uso del fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  en la CCM contribuye a aumentar la eficiencia del tratamiento bioelectroquímico propuesto para el agua residual, así como a la generación de energía eléctrica.

Se verifica la hipótesis, puesto que es posible desarrollar una celda de combustible microbiana mejorada empleando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador para aumentar la eficiencia del tratamiento de agua residual, así como la generación de energía eléctrica.

# ANEXOS

## ANEXO 1

### Técnicas analíticas utilizadas en la caracterización de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

#### a) Difracción de rayos X (DRX)

Los Rayos X fueron descubiertos por el físico alemán Röntgen en 1895 recibiendo el nombre debido a que se ignoraba su naturaleza en ese momento. Para el año 1912 se estableció de manera precisa su naturaleza. Probando en ese año a partir del descubrimiento de la difracción en cristales aportando un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea.

Los R-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta que se producen cuando una partícula con suficiente energía cinética es cargada eléctricamente y de la misma manera frenada. Utiliza habitualmente los electrones que obtienen la radiación en un dispositivo conocido como tubo de rayos X.

El tipo de curvas obtenidas en base a los rayos X emitidos; consiste en la variación de intensidad con longitud de onda ( $\lambda$ ) depende del voltaje del tubo y la mezcla de diferentes  $\lambda$ . La radiación se denomina radiación continua o blanca, cuando la intensidad es cero hasta cierta  $\lambda_{lim}$ , aumentando rápidamente hasta un máximo y decrece sin un límite abrupto en la parte de larga longitud de onda como se muestra en la Figura 28 (Sears et al., 2004).

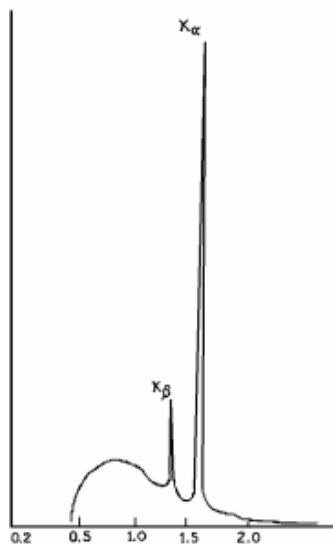


Figura 28. Radiación continua o blanca (Bará, 2001).

Espectro característico: Aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo cuando el voltaje de un tubo de r-X supera cierto valor crítico. La longitud de onda depende del metal usado como blanco, dado que son picos estrechos se denominan líneas características (K, L, M, etc.) en orden de  $\lambda$  creciente y todas juntas forman el espectro característico.

Normalmente únicamente las líneas K son útiles en difracción, las de  $\lambda$  más larga son absorbidas con demasiada facilidad. Sólo las tres más intensas se observan en el trabajo de difracción habitual: son  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  y  $K\beta_1$  (Bará, 2001).

### b) Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) técnica analítica la cual sirve para caracterización química/analítica elemental de materiales. La función de este depende de electrones excitados cerca del núcleo, por ello los electrones que se encuentran alejados bajan sus niveles energéticos para ocupar los lugares vacantes. Para el análisis se requiere una muestra excitada por una fuente de energía disipando parte de energía absorbida expulsando un electrón de núcleo ello causa la emisión de rayos X.

A medida que se explora la sonda de electrones en la muestra, se emiten y miden rayos X característicos con lo cual se obtiene la composición de un material con ayuda de un detector de EDS en un microscopio electrónico. La calidad de los resultados del análisis depende de la intensidad de la señal y la limpieza del espectro.

El EDS es capaz de obtener la composición en sus diferentes facetas de un material como se aprecia en la Figura 29 donde se obtiene la cantidad porcentual elemental a partir de la energía emitida medida por rayos X (Thermo Fisher, 2023).

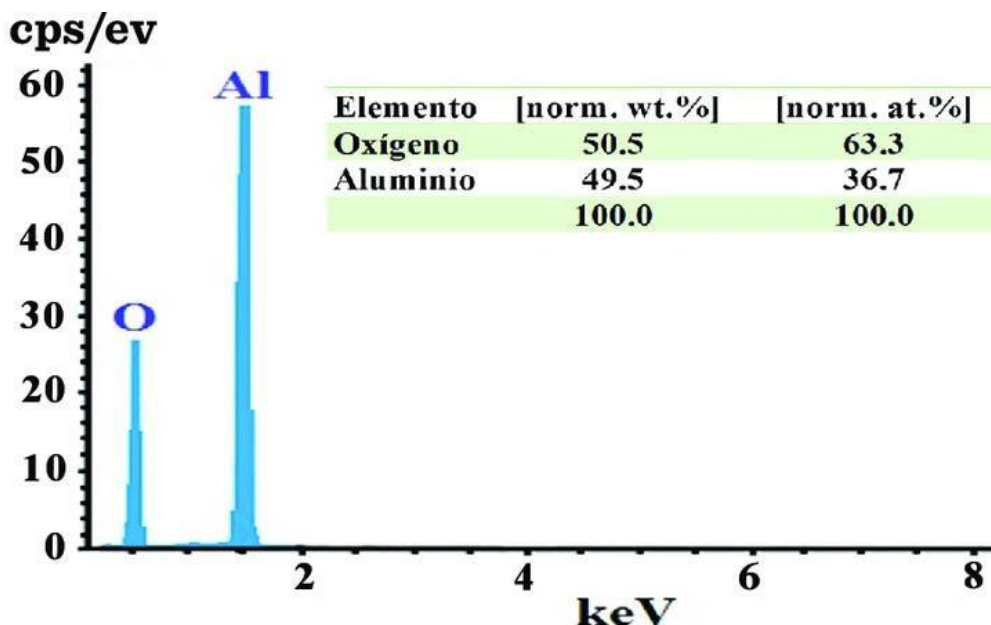


Figura 29. Ejemplo de EDS.

### c) Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM)

El TEM es usado para la observación y caracterización de materiales nanométricos o microscópicos, gracias a que logra resoluciones de 0.1nm (Kannan, 2018). Sin embargo, la cantidad de muestra influye en la capacidad de penetración, dado que se absorbe en muestras gruesas (> 200nm) (Mohanta, 2021).

El análisis de TEM su funcionamiento aprovecha fenómenos físico-atómicos, el cual es un mecanismo capaz de formar una imagen y su aumento depende de la intensidad de grises que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. Ampliamente utilizado en



la caracterización estructural, tanto si es amorfa o cristalina con muy alta ya que posee gran profundidad de campo. El principio que rige esta técnica parte del bombardeo de un haz de electrones, los cuales son acelerados a gran velocidad para colisionar y atravesar la muestra. Los electrones son capaces de atravesar directamente o ser totalmente desviados. Para finalizar son conducidos por un lente que realiza la formación de la micrografía.

Este método es usado para revelar estructuras internas submicrométricas en sólidos (Googhew, 2011). No obstante, la escala y la cantidad de la información depende de cuatro factores, los cuales son:

- ✚ Resolución del microscopio
- ✚ Dispersión energética del haz de electrones
- ✚ Espesor de muestra
- ✚ Composición y estabilidad de muestra

El TEM posee dos modos de operación instrumental, la primera es en modo imagen y la segunda en modo difracción. Por otro lado, al interactuar el haz de electrones con la muestra, esta última emite rayos X característicos que son colectados por un detector EDS especial. En la Figura 30 se aprecian los diversos componentes del sistema en el cual se tiene un cañón de electrones que produce el haz de electrones con un sistema de condensador capaz de enforzar el haz sobre la muestra, así como el sistema de producción de imagen el cual contiene la diversa cantidad de lentes y su sistema de registro de imágenes (IPICYT, 2017).

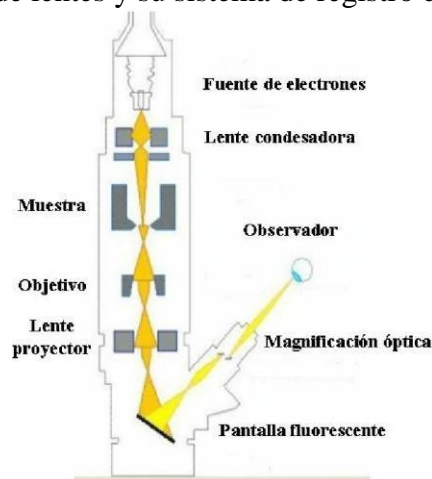


Figura 30. Componentes del TEM (Resta, 2011).

## ANEXO 2

### Proceso de lodos activados (Activated Sludge Process, ASP)

Proceso biológico ampliamente usado en la depuración de aguas negras. Consiste en un tratamiento aerobio de agua residual mediante un consorcio en suspensión de microorganismos o biomasa, conocidos como lodo activado donde, tras el aporte del oxígeno por medios mecánicos (mezclado turbulento) o por difusión, se lleva a cabo una serie de procesos de biodegradación (oxidación de la materia orgánica disuelta en el agua) y biosíntesis (producción de nueva biomasa celular) en un tanque de aireación o en un reactor aerobio. Posteriormente, el producto pasa a un sedimentador o decantador donde se separa el agua tratada de la biomasa (García, 2007).

En la Figura 31 se muestra gráficamente el proceso de ASP en el cual se produce un efluente clarificado bajo en DBO, sólidos suspendidos y turbiedad; posteriormente se realiza el decantado del lodo activado que se sedimenta y compacta, para ser parcialmente recirculado al tanque de aireación. El exceso es purgado o extraído para su posterior tratamiento y disposición (García, 2007).

En la misma figura se muestran los factores que distinguen a un ASP:

- ✚ Biorreactor aeróbico donde se encuentran presentes los microorganismos que degradan la materia orgánica.
- ✚ Sedimentador donde se obtiene el efluente bajo en sólidos suspendidos debido a la sedimentación de los lodos activados
- ✚ Recirculación de lodos activados (Return Activated Sludge, RAS)
- ✚ Purga de lodos activados (Waste Activated Sludge, WAS)

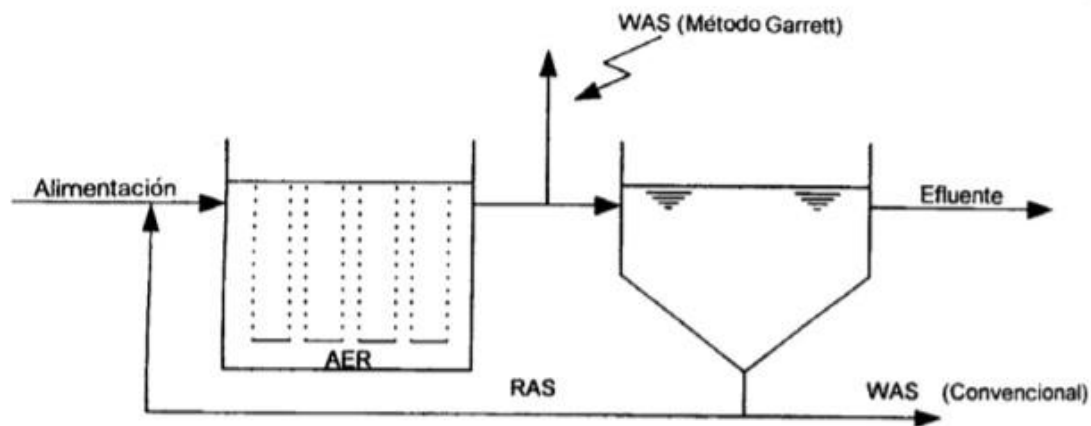


Figura 31. Proceso de lodos activados típico.

La eficiencia de este tratamiento depende tanto del sustrato removido en el tanque de aireación tanto como de la capacidad de la materia particulada o biomasa para flocular y decantar en el sedimentador secundario (García, 2007).

### ANEXO 3

#### **NOM-001-SEMARNAT-2021, Establece los límites permisibles de contaminación en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación**

Que la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos en el párrafo quinto de su artículo 4o. establece que toda persona tiene derecho a un medio ambiente sano para su desarrollo y bienestar. El daño y deterioro ambiental generará responsabilidad para quien lo provoque en términos de lo dispuesto por la Ley. Asimismo, en el párrafo sexto del mismo artículo, establece que toda persona tiene derecho al acceso, disposición y saneamiento de agua para consumo personal y doméstico en forma suficiente, salubre, aceptable y asequible.

El Estado garantizará este derecho y la ley definirá las bases, apoyos y modalidades para el acceso y uso equitativo y sustentable de los recursos hídricos, estableciendo la participación de la Federación, las entidades federativas y los municipios, así como la participación de la ciudadanía para la consecución de dichos fines.

Que la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en su artículo 117 establece como criterios: que la prevención y control de la contaminación del agua es fundamental para evitar que se reduzca su disponibilidad y para proteger los ecosistemas del país, que las aguas residuales de origen urbano deben recibir tratamiento previo a su descarga en ríos, cuencas, vasos, aguas marinas y demás depósitos o corrientes de agua, incluyendo las aguas del subsuelo y que la participación y corresponsabilidad de la sociedad es condición indispensable para evitar la contaminación del agua. Asimismo, en su artículo 118 fracciones I y II se establece que los criterios referidos serán considerados en la expedición de normas oficiales mexicanas para el uso, tratamiento y disposición de aguas residuales, para evitar riesgos y daños a la salud pública.

Que la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en su artículo 123 establece que todas las descargas en las redes colectoras, ríos, acuíferos, cuencas, cauces, vasos, aguas marinas y demás depósitos o corrientes de agua y los derrames de aguas residuales en los suelos o su infiltración en terrenos, deberán satisfacer las normas oficiales mexicanas que para tal efecto se expidan, y en su caso, las condiciones particulares de descarga que determine la Secretaría o las autoridades locales. Corresponderá a quien genere dichas descargas, realizar el tratamiento previo requerido.

Que la Ley de Aguas Nacionales, prevé en su Artículo 85 que las personas físicas o morales, incluyendo las dependencias, organismos y entidades de los tres órdenes de gobierno, que exploten, usen o aprovechen aguas nacionales en cualquier uso o actividad, serán responsables de realizar las medidas necesarias para prevenir su contaminación y en su caso, para reintegrar las aguas referidas en condiciones adecuadas, a fin de permitir su explotación, uso o aprovechamiento posterior y mantener el equilibrio de los ecosistemas vitales. En consecuencia, establece en su Artículo 88 BIS fracción II que dichas personas deben tratar las aguas residuales previamente a su vertido a los cuerpos receptores, cuando sea necesario para cumplir con lo dispuesto en el permiso de descarga correspondiente y en las normas oficiales mexicanas.

Que el Plan Nacional de Desarrollo 2019-2024, en el párrafo seis del Epílogo: Visión de 2024 "se habrá garantizado la preservación integral de la flora y de la fauna, se habrá reforestado buena parte del territorio nacional y ríos, arroyos y lagunas estarán recuperados y saneados; el tratamiento de aguas negras y el manejo adecuado de los desechos serán prácticas generalizadas en el territorio nacional y se habrá expandido en la sociedad la conciencia ambiental y la convicción del cuidado del entorno".

Que la NOM-001-SEMARNAT-1996 estableció un cumplimiento gradual y progresivo conforme a los rangos de población para las descargas municipales y conforme a la carga contaminante expresada como demanda bioquímica de oxígeno<sup>5</sup> (DBO<sub>5</sub>) o sólidos suspendidos totales (SST) para las descargas no municipales, cuyas fechas límite de cumplimiento vencieron para todos los casos el 1 de enero de 2010.

Que se requiere actualizar el listado de las Normas Mexicanas para el muestreo y análisis de los parámetros que se establecen como referencia para la aplicación de la presente norma, en virtud de que varias de las señaladas en la norma vigente han sido canceladas o modificadas.

Que con base en los resultados de la Red Nacional de Medición de Calidad del Agua (RNMCA)

(<http://sina.conagua.gob.mx/sina/tema.php?tema=calidadAgua&ver=reporte&o=1&n=nacional>), se ha identificado que al medir la calidad del agua de los cuerpos receptores con los parámetros habitualmente utilizados como es la DBO<sub>5</sub>, hay un subregistro del nivel de contaminación del agua, ya que la prueba no es capaz de detectar contaminantes orgánicos no biodegradables ni tóxicos presentes en los cuerpos de agua, provenientes de descargas como los efluentes de la plantas de tratamiento de aguas residuales, por lo que es necesaria la utilización de parámetros DQO, toxicidad y color que tienen mayor capacidad de detección de contaminantes y por lo mismo ofrecen mejores resultados para tipificar la contaminación del agua con el objeto de controlarla y reducirla.

Que el volumen y la concentración de las cargas contaminantes en los cuerpos receptores han aumentado derivado del crecimiento poblacional y de las actividades económicas, por lo que hace necesaria la modificación de los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores para su conservación.

Que los humedales en general (incluidos los Humedales de la Convención RAMSAR de Importancia Internacional o sitios RAMSAR, misma que ha sido ratificada por el estado mexicano, <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/convencion-sobre-los-humedales-de-importancia-internacional-especialmente-como-habitat-de-aves-acuaticas-ramsar>), son un eslabón básico e insustituible del ciclo del agua y estratégicos para nuestro país por su riqueza biológica y los servicios ambientales que proveen. Son vulnerables a la contaminación proveniente de las descargas de aguas residuales, la cual causa pérdida de hábitat, erosión, sedimentación e introducción de especies exóticas. Los humedales son aguas superficiales o de poca profundidad y baja capacidad de dilución por lo que requieren condiciones particulares de descarga.

Que para medir la carga orgánica contaminante en aguas con una concentración mayor a 1000 mg/L de cloruros, se debe utilizar el parámetro de Carbono Orgánico Total en sustitución de la Demanda Química de Oxígeno, ya que la salinidad interfiere en la determinación de la Demanda Química de Oxígeno, por lo que esta sustitución para dichos

casos permite obtener resultados más confiables y que caracterizan mejor a la descarga de aguas residuales.

Que a efecto de que los responsables de las descargas de aguas residuales estén en condiciones de determinar la frecuencia de muestreo y análisis, así como del informe de resultados, para estar en concordancia con la Tabla 1 de la presente norma, en la que se incorporó el parámetro Carbono Orgánico Total aplicable en su análisis para aquellas descargas que presenten concentraciones mayores a 1000 mg/L de cloruros, es que se prevé este parámetro en la Tabla 4 como elemento para realizar dicha determinación.

Que a fin de dar mayor claridad y separar las especificaciones respecto a la metodología para el cálculo de promedio diario y mensual contenidas en el apartado de definiciones en la norma vigente, se reubican las mismas en el apartado de muestreo de la presente norma. Asimismo, se incluye la especificación para el cálculo de promedio diario de los parámetros *Escherichia coli* y *Enterococos* fecales.

Que la toxicidad es un parámetro integrador que señala que existen elementos, sustancias reguladas o no reguladas, o mezclas de ellas en una descarga que pueden provocar daños a la salud humana o al medio ambiente. Así, la medición de la toxicidad en las descargas de aguas residuales es muy importante como un medio de alerta para prevenir los riesgos ambientales y evitar análisis de una gran cantidad de sustancias que actualmente son vertidas a los cuerpos de agua sin estar caracterizadas ni normada, por lo anterior se requiere medirlo en descargas.

Que la expresión color debe considerar el concepto de "color verdadero", esto es, el color del agua de la cual se ha eliminado la turbiedad, y que las estructuras químicas de las moléculas de colorantes resisten la exposición solar o el ataque químico, por lo que, en la mayoría de los casos, resultan también resistentes a la degradación microbiana. Se ha demostrado que ciertos colorantes pueden ser carcinogénicos y mutagénicos, además de que sus productos de degradación pueden resultar más tóxicos. El color en el agua resulta de la presencia en solución de diferentes sustancias como iones metálicos naturales, humus y materia orgánica disuelta. La expresión color se debe considerar que define el concepto de "color verdadero", esto es, el color del agua de la cual se ha eliminado la turbiedad y que el término "color aparente" engloba no sólo el color debido a sustancias disueltas sino también a las materias en suspensión y se determina en la muestra original sin filtrarla o centrifugar y que más de diez mil diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos son usados en industrias como la textil, papelera, cosmética y farmacéutica, entre otras, y que muchas actividades industriales liberan al ambiente grandes cantidades de aguas residuales contaminadas con colorantes. La principal fuente emisora de colorantes es la industria textil.

Que la publicación a consulta pública del Proyecto de Modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales para quedar como proyecto de modificación de la Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación", fue aprobada por el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales,

en sesión celebrada, el día 19 de diciembre de 2017, a efecto de que, de conformidad con el artículo 47, fracción I, de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, los interesados en el tema, dentro de los 60 días naturales siguientes de la fecha de su publicación en el Diario Oficial de la Federación, presenten sus comentarios ante el citado Comité, sito en Av. Ejército Nacional No. 223, Piso 16, Colonia Anáhuac, C.P. 11320, Del. Miguel Hidalgo, Ciudad de México, o al correo electrónico [aguas.residuales@semarnat.gob.mx](mailto:aguas.residuales@semarnat.gob.mx)

Por lo expuesto y fundado, he tenido a bien expedir la siguiente:

#### 1. Términos y definiciones

Para los efectos de esta Norma se consideran las definiciones contenidas en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, la Ley de Aguas Nacionales y su Reglamento, la Ley Federal de Derechos y la Ley Federal sobre Metrología y Normalización y su Reglamento, así como las siguientes:

1.1 Carbono Orgánico Total: Es un indicador de la materia orgánica presente en el agua; también es conocido como la diferencia del carbono total menos el carbono inorgánico en una sola masa; y se conforma de las distintas fracciones como Carbono Orgánico Disuelto, Carbono Orgánico Purgable, Carbono Orgánico Suspendido, y Carbono Orgánico No Purgable.

1.2. Cianuros: Se refiere a todos los grupos CN<sup>-</sup> en compuestos cianurados que pueden ser determinados como ion cianuro.

1.3. Contaminantes patógenos y parasitarios: Son aquellos microorganismos, quistes y huevos de parásitos que pueden estar presentes en las aguas residuales y que representan un riesgo a la salud humana, flora o fauna. En lo que corresponde a esta Norma Oficial Mexicana sólo se consideran *Escherichia coli*, *Enterococos* fecales y los huevos de helmintos.

1.4. Demanda Química de Oxígeno (DQO): La medida del oxígeno consumido por la oxidación de la materia orgánica e inorgánica en una prueba específica.

1.5. Fósforo Total: Suma de las concentraciones de fosfatos (ortofosfatos, fosfatos condensados, otras polifosfatos, y fosfatos orgánicos).

1.6. Grasas y Aceites: Son los compuestos orgánicos constituidos principalmente por ácidos grasos de origen animal y vegetal, así como de hidrocarburos del petróleo que son extraídos de la muestra utilizando hexano como solvente.

1.7. Límite permisible: Valor o intervalo de valores asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido en las aguas residuales descargadas en cuerpos receptores propiedad de la Nación.

1.8. Metales: Es la suma de las concentraciones de cada uno de los elementos en sus diferentes formas (en solución o disueltos y en suspensión). Para fines de esta norma se consideran los siguientes: Arsénico, Cadmio, Cobre, Cromo, Mercurio, Níquel, Plomo y Zinc.

1.9. Muestreo: Es el procedimiento mediante el cual un signatario autorizado colecta un volumen de agua residual descargado por el responsable de la descarga a un cuerpo receptor propiedad de la Nación necesario para poder realizar los análisis ya sea en campo o en laboratorio según corresponda a los parámetros contenidos en esta Norma Oficial Mexicana.

1.10. Nitrógeno Total: Suma de las concentraciones de nitrógeno total Kjeldahl, nitrógeno de nitritos y nitrógeno de nitratos.

1.11. Parámetro: Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad física, química y/o biológica del agua.

1.12. Parámetros básicos: En lo que corresponde a esta Norma Oficial Mexicana se consideran los siguientes: grasas y aceites, sólidos suspendidos totales, demanda química de oxígeno, carbono orgánico total, nitrógeno total (suma de las concentraciones de nitrógeno total Kjeldahl, de nitritos y de nitratos, expresadas como mg/L de nitrógeno), fósforo total, temperatura y pH.

1.13. pH: Concentración de iones Hidrógeno expresada como logaritmo negativo que representa la acidez o alcalinidad del agua.

1.14. Sólidos Suspendidos Totales: Concentración de partículas que son retenidas en un medio filtrante de microfibras de vidrio, con un diámetro de poro de 1.5 micrómetros.



## ANEXO 4

### **Análisis de agua-medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales tratadas. Método de prueba: NMX-AA-093-SCFI-2018**

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) es la cantidad de oxígeno consumida en la oxidación química total de constituyentes orgánicos a productos inorgánicos finales. La medición se lleva a cabo aproximándose al valor teórico según el grado en el cual los resultados de prueba se aproximan a que tan completa es la oxidación. Para aguas en las que los compuestos orgánicos predominan, tales como las descargas municipales, un gran número de estos compuestos orgánicos se oxidan en una proporción [90-100]%. Para otro tipo de aguas, que contienen grandes cantidades de ciertas sustancias difíciles de oxidar, el valor de DQO es una medida pobre de la demanda de oxígeno teórica siendo el caso de aguas industriales teniendo que diluir la muestra, sin embargo, el valor de DQO es una medida realista de la demanda de oxígeno teórica en concentraciones admisibles en el rango de medición.

#### *Aplicación de la Técnica*

Para muestras de agua natural cruda no salina (epicontinentales, subterráneas y pluviales), agua residual cruda municipal e industrial y agua residual tratada municipal e industrial mediante método de reflujo abierto (de observancia nacional).

Es aplicable para muestras con valores de DQO hasta 700 mg/L. El contenido de cloruro no debe exceder los 1000 mg/L. Una muestra de agua que cumpla con estas condiciones se analiza directamente (Si el valor de DQO excede los 700 mg/L, diluir según aplique).

Ciertos compuestos con específicos elementos estructurales (compuestos nitrogenados cuaternarios, núcleo de piridina) no se incluyen en esta consideración, bajo las condiciones de reacción los compuestos orgánicos pueden ser oxidados extensamente. Se escapa la oxidación de las sustancias hidrófobas volátiles dado que pueden evaporarse.

Los compuestos inorgánicos que sufren oxidación bajo las condiciones de reacción son, por ejemplo:

- ✚ Iones bromuro, yoduro y nitrito.
- ✚ Algunos compuestos sulfurados.
- ✚ Ciertos compuestos metálicos.

Determinados compuestos reaccionan como agentes oxidantes debido a diversos factores de reacción, dependiendo del uso de los resultados de prueba.



## ANEXO 5

### **Análisis de agua-medición del amonio en aguas naturales, residuales tratadas. Método de prueba: Indofenol**

El indofenol es un compuesto de azul intenso formado por la reacción del amonio, hipoclorito, y el fenol catalizado por el nitroprusiato de sodio.

Preparación de la solución de fenol: mezclar 11,1ml de fenol ( $\geq 89\%$ ) con alcohol etílico al 95% hasta un volumen total de 100 mL (9,87 g de fenol). Preparar rápidamente.

Nitroprusiato de sodio 0,5 %: disolver 0,5 g de nitroprusiato de sodio en 100 ml de agua destilada. Guardar en botella ámbar durante un mes.

Citrato sódico: disolver 200 g de citrato trisódico y 10 g de hidróxido sódico en 1 L de agua destilada.

Hipoclorito de sodio, solución comercial del 5 %: esta solución se descompone muy rápidamente una vez abierta la botella. Reemplazar cada dos meses.

Solución oxidante: mezclar 100ml de citrato sódico con 25 mL de hipoclorito sódico. Preparar diariamente.

Solución madre de amonio: disolver 3,819 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  anhidro, secado a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , en 1 L de agua destilada.  $1,0\text{ mL} = 1,0\text{ mg N}$ , lo que equivale a  $1,2\text{ mg NH}_4^+$ .

Patrones: Realizar la curva de calibrado preparando patrones entre 0 y 1 ppm de N-  $\text{NH}_4^+$  a partir de la solución madre de cloruro de amonio.

#### *Aplicación de la técnica*

Tomar 2.5 mL de muestra, añadir con mucho cuidado y agitando después de cada adición, 0.1mL de solución de fenol, 0.1mL de nitroprusiato de sodio, y 0.25mL de solución oxidante. Cubrir las muestras. El color se desarrolla a temperatura ambiente en luz tenue durante 1 hora. El color es estable durante 24 horas. Medir la absorbancia a 640 nm.

NOTA: Obténgase una curva patrón comparando la absorbancia de los patrones. Frente a concentración de N- $\text{NH}_4^+$ . Calcúlense las concentraciones de la muestra directamente a partir de la curva patrón (De Azcoitia, 2012).

## ANEXO 6

### Análisis de agua-determinación de nitrógeno de nitritos en aguas naturales, residuales tratadas. Método de prueba: NMX-AA-154-SCFI-2011

En el ciclo del nitrógeno el nitrito es una etapa intermedia que se encuentra presente en el agua como resultado de la descomposición biológica de materiales proteicos. Las huellas de nitritos indican contaminación en aguas superficiales crudas, como resultado de la acción de bacterias sobre el nitrógeno amoniacal también se llegan a producir nitritos en las plantas de tratamiento o en los sistemas de distribución de agua. El nitrito entrar en un sistema de abastecimiento a través de su uso como inhibidor de corrosión en agua de proceso industrial.

El nitrito es un agente etiológico potencial de metahemoglobinemia. El ácido nitroso, es formado por nitritos en solución ácida, reaccionar con aminas secundarias ( $RR'-NH$ ) formando nitrosaminas ( $RR'-N-N=O$ ) muchas de las cuales son conocidas por ser potentes agentes carcinogénicos.

El nitrógeno de nitritos rara vez aparece en concentraciones mayores a 1 mg/L aún en efluentes de plantas de tratamiento municipales. Su concentración en aguas superficiales y subterráneas es normalmente más baja de 0,1 mg/L debido a que el nitrógeno es un nutriente esencial para organismos fotosintéticos,

Es importante el monitoreo y control de descargas del mismo al ambiente, todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo, a menos que se indique otro grado.

El agua debe cumplir con las siguientes características:

- ✚ Resistividad: Mohm-cm a 25 °C: 0,2 Mín.
- ✚ Conductividad:  $\mu S/cm$  a 25 °C: 5,0 Máx.
- ✚ pH: 5,0 a 8,0
- ✚ Rango: hasta 0.30 mg / L  $NO_2-N$ .

Dilución de la muestra de agua residual diluida 1:5, filtrada evitando interferencia para un tamaño de muestra de 10 mL agregados en un tubo Hach.

Posteriormente la agregación de almohadilla de reactivos NitraVer® 3 que determina el nitrito de rango bajo mediante el método de diazotación NitriVer® 3. Este método está aprobado por la USEPA (Environmental Protection Agency por sus siglas en inglés) para reportar análisis de aguas residuales usando el método 8507 de Hach. Se agita la muestra dejando actuar el método por 20 minutos para finalmente poderse medir las muestras en el colorímetro a Rango Bajo (RB), para conocer la concentración de ( $NO_2^-$ ) en mg/L.

## ANEXO 7

### Análisis de agua-determinación de fósforo total en aguas naturales, residuales tratadas Método de prueba: NMX-AA-029-SCFI-2001

La clasificación del fósforo se encuentra generalmente en agua natural, residual, residual tratada encontrándose como ortofosfatos, fosfatos condensados y compuestos órganofosfatados. Obtenidos la gran mayoría de fosfatos de grandes fuentes provenientes de productos de limpieza, fertilizantes, procesos biológicos, etc. La descarga de fosfatos en cuerpos de agua puede estimular el crecimiento de macro y microorganismos fotosintéticos en cantidades nocivas debido a que el fósforo es un nutriente esencial para el crecimiento de organismos.

Tabla 12. Longitud de onda para el método cloruro estanoso.

Intervalo de P mg/L	Longitud de onda [nm]
1.0-5.0	400
2.0-10	420
4.0-20	470

Calcular la concentración de la muestra por medio de la ecuación obtenida de la curva de calibración y que es representada por la siguiente ecuación:

$$Y = mX + b \quad \text{Ecuación (12)}$$

donde:

- ✚ m es la pendiente
- ✚ b es la ordenada al origen
- ✚ Y es la absorbancia
- ✚ X es la concentración (mg P/L).

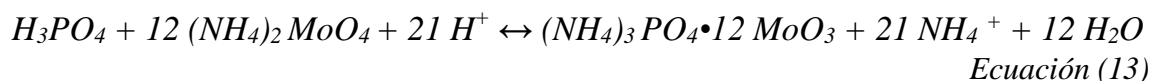
En caso de haber dilución de la muestra a lo largo del desarrollo del método (digestión y alícuota de muestra), utilizar la siguiente ecuación:

$$\text{mg P/L} = (\text{Concentración}) (\text{Factor de dilución})$$

Reportar los resultados en mg P/L con dos décimas, con la precisión correspondiente (Secretaría de economía DGN, 2001).

#### Método cloruro estanoso

Este método se basa en la reacción del fósforo contenido en la muestra como ortofosfato con el ácido molíbdico para formar el ácido 12-molibdofosfórico según la reacción:



El ácido 12-molibdofosfórico se reduce por el cloruro de estaño a azul de molibdeno, compuesto de composición desconocida que contiene una mezcla de Mo (VI) y Mo (V), que absorbe a 690 nm.

El método es aplicable cuando el contenido de fósforo en las muestras se encuentra entre las concentraciones de 0,01 mg P/L a 6,0 mg P/L. La intensidad del color azul formado depende de la concentración de fosfatos adicionados al heteropoliácido.

Todo el fósforo contenido en la muestra debe estar como ion ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), ya que el método espectrofotométrico es esencialmente específico para este ion ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). La materia orgánica de la muestra es destruida por medio de una digestión con persulfato de amonio y ácido sulfúrico, rompiendo las ligaduras orgánicas del fósforo (C-P y/o C-O-P), e hidrolizando las polifosfatos a ortofosfatos.

#### *Método cloruro estanoso*

✚ *Ajustar el pH de la muestra:* 100 ml de muestra que contenga no más de 200  $\mu\text{g P}$  y libre de color y turbidez adicionar 1 gota de fenolftaleína. Si la disolución tiene un color rosado, adicionar unas cuantas gotas de disolución de ácido fuerte para neutralizar.

✚ *Desarrollo del color en la muestra:* Adicionar, agitando fuertemente después de cada adición, 4,0 ml de disolución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado y 0,5 ml (10 gotas) de disolución de cloruro estanoso. La intensidad del color depende de la temperatura ambiente de la disolución final, incrementándose ésta alrededor de 1 % por cada  $^{\circ}\text{C}$  de temperatura ambiente. Por lo que es importante realizar las mediciones a la misma temperatura.

✚ *Medición de color.*

El tiempo en el cual se realiza la medición es importante para tener un buen resultado, la medición debe de efectuarse después de 10 min de haber desarrollado el color, pero antes de 12 min, utilizar el mismo intervalo de tiempo para todas las mediciones, medir la intensidad de color espectrofotométricamente a 690 nm y comparar contra la curva de calibración, utilizar como blanco agua.

**NOTA:** Es necesario tener un blanco de agua y un blanco de reactivos. Debido a que el color se desarrolla primero de manera progresiva y posteriormente se desvanece, mantener siempre condiciones iguales de tiempos de desarrollo de color y medición para muestras y estándares. Preparar al menos un estándar por cada lote de muestras o una cada día que se realiza la prueba. La curva de calibración es lineal en un intervalo de concentraciones de 0,3 mg/L a 2,0 mg/L.

Disolución de ácido fuerte: Cuidadosamente adicionar 300 mL de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a aproximadamente 600 mL de agua. Dejar enfriar y agregar 4 mL de ácido nítrico concentrado y aforar a 1 L con agua.

Disolución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado: Disolver 25 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] en 75 mL de agua. Con mucho cuidado agregar

280 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a 400 mL de agua, enfriar y adicionar al heptamolibdato de amonio tetrahidratado y diluir a 1 L.

Disolución de cloruro estano: Pesar aproximadamente y con precisión 2,5 g de cloruro estano dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y disolver en 100 mL de glicerol. Calentar en baño de agua y agitar con una varilla de vidrio. El reactivo es estable y no requiere de la adición de conservadores o almacenamiento especial.

## ANEXO 8 Semiconductores

Un semiconductor es un elemento que se comporta como un conductor o bien como un aislante dependiendo de diversos factores físicos en los que se encuentran. Usualmente los parámetros son:

- ✚ Temperatura.
- ✚ Presión.
- ✚ Incidencia de la radiación.
- ✚ Intensidad del campo electromagnético.

El principio de exclusión de Pauli permite que las bandas asociadas con las capas internas de los átomos originarios tendrán las cuotas necesarias de electrones, ya que, no sufren alteraciones significativas y retienen su carácter atómico. Si la banda externa no está completa se le denomina banda de conducción, sin embargo, si se encuentra completa se llama banda de valencia y la banda vacía encima lleva el nombre de banda de conducción como se observa en la Figura 32 (Pinochet, 2001).

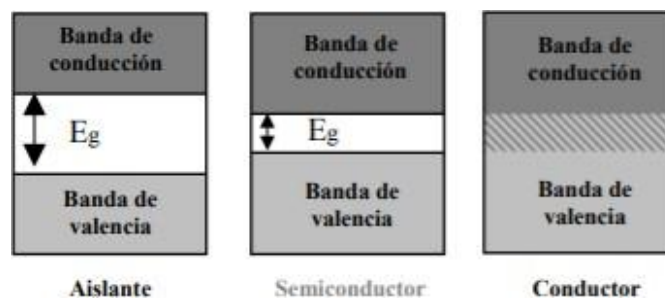


Figura 32. Metales, semiconductores y aislantes (teoría de las bandas) (Pinochet, 2001).

La conductividad varía con respecto a la temperatura en un semiconductor, por lo que a temperaturas bajas los electrones permanecen ligados a los átomos, aunque se aplique un campo eléctrico estos funcionarían como aislantes, lo contrario con altas temperaturas (desde la temperatura ambiente) existen electrones con suficiente energía térmica para saltar de su enlace a niveles energéticos superiores. Comportándose como conductores si se le aplica un campo eléctrico dejando un hueco receptivo a el movimiento de electrones, capaces de coexistir en equilibrio dinámico, la denominación que poseen estos semiconductores naturales es la de intrínsecos conocidos por ser aisladores de banda prohibida angosta (Petrucci et al., 2011).

La posibilidad de adaptación de los materiales para el mejoramiento de las características eléctricas se debe al dopaje, función por la cual se agrega de manera controlada impurezas a los semiconductores.

- ✚ Impurezas pentavalentes (5 electrones de valencia en su orbital exterior).
- ✚ Impurezas trivalentes (3 electrones de valencia en su orbital exterior).

Semiconductores N: adición de impurezas pentavalentes, cuatro realizan enlaces covalentes con los átomos del semiconductor intrínseco, los electrones libres a temperatura provienen de los electrones sobrantes de las impurezas, esta característica posee más electrones libres que aumentan su conductividad.

Semiconductores P: adición de impurezas trivalentes, todos formaran enlaces covalentes con los átomos del semiconductor intrínseco, habrá un hueco debido a que el semiconductor tiene un electrón libre. El número de huecos en el semiconductor dopado P será mayor.

Unión PN (Diodo): el fenómeno que sucede de la unión de semiconductores P y N; los electrones libres del semiconductor N saltan a la unión de los huecos del semiconductor P completando los enlaces covalentes faltantes. El tipo P queda cargada negativamente y la N positivamente produciendo un campo eléctrico de N a P oponiendo resistencia al paso de electrones como se observa en la Figura 33 (Petrucci et al., 2011).

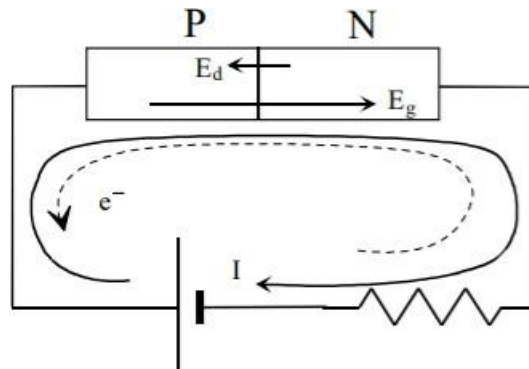


Figura 33. Fenómeno de la unión PN (Petrucci et al., 2011).

## ANEXO 9 Catalizadores

La velocidad de las reacciones químicas llega a alterarse debido a distintos factores: temperatura, efecto del disolvente, concentración de reactivos, presión, efecto salino, etc. En ocasiones puede ser influenciada por ciertas sustancias sin afectar el equilibrio en la reacción, conocidas como catalizadores que son capaces de formar enlaces químicos con los reactivos durante el proceso catalítico venciendo el valor de la energía de activación como se ve en la Figura 34.

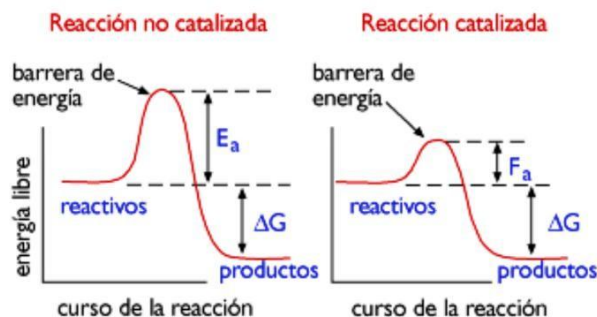


Figura 34. Tipo y curso de reacción química (Corma et al., 2005).

Sus efectos suelen ser notables, generalmente consiguen gran aumento en la velocidad de reacción que actúa en el mecanismo de la misma, reduciendo la energía de activación y tiene la capacidad de regenerarse al final del proceso (Corma et al., 2005).

### *Clasificación de los catalizadores*

La estructura, composición, área de aplicación, estado de agregación son algunos factores por los cuales se clasifican los catalizadores, sin embargo, lo más habitual es considerar dos tipos:

- ✚ Catalizadores Homogéneos.
- ✚ Catalizadores Heterogéneos.

La catálisis homogénea depende de la fase de los reactivos y el catalizador, con lo que se tiene acceso al mecanismo de reacción que domina el proceso. La ventaja es la ausencia de impurezas que reduce los efectos de envenenamiento presentes en la catálisis heterogénea. La catálisis heterogénea presenta fases distintas a la de los reactivos, generalmente sólidos siendo más económica, sin embargo, presenta inconvenientes con la desactivación, ocasionado por envenenamiento irreversible o ensuciamiento por la deposición de alguna sustancia. Sin embargo, existen procesos intermedios llamados catalizadores homogéneos ligados a sólidos, así como los catalizadores orgánicos o inorgánicos, siendo catalogada la catálisis en enzimática, ácido-base, fotocatalítica, etc (Birgersson, 2003).

Los catalizadores soportados se depositan en la superficie de otro material (sólidos inertes porosos normalmente), controlados por la fase activa, así como la elección del soporte o la



distribución de la fase. La fase activa influye notablemente en la estructura porosa del soporte y depende de la velocidad de difusión del reactivo que limita la superficie de contacto.

La fotocatalisis es una de las Tecnologías de Oxidación Avanzada (AOT, por sus siglas en inglés) donde la irradiación solar es empleada para la aceleración de la fotorreacción con un semiconductor, siendo muy eficiente para la remoción de una gran variedad de microorganismos patógenos presentes en el agua residual; esta técnica ofrece soluciones simples para la purificación de agua debido a su rentabilidad.

Uno de los fotocatalizadores semiconductores de oxido más empleados es el  $\text{TiO}_2$ , gracias a su inercia biológica y química, el cual es estable frente a la fotocorrosión y corrosión química, altamente oxidante y no toxico (Kumar et al., 2010b).



## REFERENCIAS

- Abdel-Raouf N, AA Al-Homaidan, & IBM Ibraheem. (2012). Microalgae and wastewater treatment. *Saudi Journal of Biological Sciences* 19: 257-275.
- Ahmad, A., Bhat, A. H., & Buang, A. (2016). Renewable and sustainable bioenergy production from microalgal co-cultivation with palm oil mill effluent (POME): A review. *Renewable Sustainable Energy* 65, 214–234.
- Anil Kumar Reddy, P., Venkata Laxma Reddy, P., Maitrey Sharma, V., Srinivas, B., Kumari, V. D., & Subrahmanyam, M. (2010). Photocatalytic Degradation of Isoproturon Pesticide on C, N and S Doped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Water Resource and Protection*, 02(03), 235–244. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2010.23027>
- Baglio V., Aricó A., di Blasi A., Antonucci V., Antonucci P. L., Licoccia S., Traversa E., & Serraino F. (2005). Nafion®-TiO<sub>2</sub> composite DMFC membranes: Physico-chemical properties of the fillers versus electrochemical performance. *Electrochemical acta*. 50. 1241 – 1246.
- Bará Temes Javier. (2001). Ondas electromagnéticas en comunicaciones. 1° edición. Edición UPC.
- Birgersson E. (2003). Modelling of transport phenomena in direct methanol and proton Exchange membrane fuel cells. In “Department of Mechanics”, p. 107. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. Recuperado en: [https://www.mech.kth.se/thesis/2003/lic/lic\\_2003\\_erik\\_birgersson.pdf](https://www.mech.kth.se/thesis/2003/lic/lic_2003_erik_birgersson.pdf). En: 31-03-2023
- Blesa M. A., & Sánchez C. B. (2001). Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. CIEMAT. *Purificación de aguas por fotocátalisis heterogéneas*. p.6-8.
- Bolong N. et al. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239. p. 229-246.
- Borowitzka MA. (1999). Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *Journal of Biotechnology* 70: 313-332.
- Cevik E., Tombuloglu H., Anil I., Senel M., Sabit H., AbdulAzeez S., Borgio J. F., & Barghouthi M. (2020). Direct electricity production from Microalgae Choricystis sp. and investigation of the boron to enhance the electrogenic activity. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020, 45 (19), 11330–11340.
- Cha J., S. Choi, H. Yu, H. Kim, & C. Kim. (2010). Directly applicable microbial fuel cells in aeration tank for wastewater treatment, *Bioelectrochemistry*: 78(1), 72-79.
- Connor R, Uhlenbrook S, Koncagul E, & Cordeiro A. R. (2017). Las aguas residuales: *El recurso desaprovechado*. Recuperado de: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247647>. En 31-03-2023
- Corma A., H. Garcia, & A. Leyva. (2005). Catalytic activity of palladium supported on single wall carbon nanotubes compared to palladium supported on activated carbon. Study of the Heck and Suzuki couplings, aerobic alcohol oxidation and selective hydrogenation; *Journal of Molecular Catalysis*. Vol. 230, 97-105
- De Azcoitia Toribio Enrique. (2012). Efectos de sobrecargas hidráulicas en el rendimiento de humedales construidos para la depuración de aguas. Recuperado de: <https://1library.co/document/q5r38mrz-efecto-sobrecargas-hidraulicas-rendimiento-humedales-construidos-depuracion-aguas.html>. En: 31-03-2023
- Defra. (2012). Wastewater treatment in the United Kingdom: Implementation of the European Union Urban Wastewater Treatment Directive. London: Department for Environment, *Food and Rural Affairs*, 91/271/EEC.

- Diario Oficial de la Federación. (2021). Norma Oficial Mexicana, NOM-001-Semarnat-2021. Establece los límites permisibles de contaminación en las descargas de agua residual en cuerpos receptores propiedad de la nación. Recuperado de: [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5645374&fecha=11/03/2022#gs.c.tab=0](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5645374&fecha=11/03/2022#gs.c.tab=0). En: 31-03-2023
- Dicks J. L. (2003). “Fuel Cell Systems Explained” second edition ed., John Wiley & Sons.
- Domínguez-Espíndola Ruth Belinda, Susana Silva-Martínez, Ma. Laura Ortiz-Hernández, José Luis Román-Zubillaga, & René Guardián-Tapia. (2013). Photocatalytic disinfection of municipal wastewater using TiO<sub>2</sub> film and Ag/TiO<sub>2</sub> powders under UV and solar light irradiation.
- Du, Z., Li, H., & Gu, T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. In *Biotechnology Advances* (Vol. 25, Issue 5, pp. 464–482). Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.05.004>. En: 31-03-2023
- Fernandez Sevilla Jose Maria. (2014). *Microalgal Biotechnology*. Recuperado de: <https://w3.ual.es/~jfernand/MBio70411204/MBio70411204/Main.html>. En 31-03-2023
- Food and Agricultura Organization,. (1997). Quality control of wastewater for irrigated crop production. Recuperado de: <https://www.fao.org/3/W5367E/W5367E00.htm>. En: 31-03-2023
- Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, A. C. (2006). El agua es México: lo que todas y todos debemos saber.
- Freire P. (2012). Análisis y evaluación de un sistema de tratamiento de aguas residuales para la empresa Teimsa-ambato. Recuperado de: <http://dspace.esoch.edu.ec/bitstream/123456789/2337/1/15T00504.pdf>. En: 31-03-2023
- García Arrazola Ribia. (2007). Políticas óptimas de operación de una planta de tratamiento biológico de aguas residuales por desnitrificación. Recuperado de: [http://www.bib.uia.mx/tesis/pdf/014910/014910\\_00.pdf](http://www.bib.uia.mx/tesis/pdf/014910/014910_00.pdf). En: 31-03-2023
- Gil Janet, M., María Soto, A., Iván Usma, J., & Darío Gutiérrez, O. (2012). Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos (Vol. 7, Issue 2).
- Gobierno de España. (2008). Perfil ambiental de España 2008. Informe basado en indicadores. Recuperado de: <https://www.miteco.gob.es/ca/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/informacion-ambiental-indicadores-ambientales/indicadores-ambientales-perfil-ambiental-de-espana/perfil-ambiental-de-espana-2008/default.aspx>. En: 31-03-2023
- Googhew P.J. (2011). General introduction to transmisión electron microscopy (TEM). Recuperado de: [https://www.researchgate.net/publication/228046377\\_General\\_Introduction\\_to\\_Transmission\\_Electron\\_Microscopy\\_TEM](https://www.researchgate.net/publication/228046377_General_Introduction_to_Transmission_Electron_Microscopy_TEM). En: 31-03-2023
- Hernández J., García L., Zeiferet B., García R., Zermeño B., del Ángel T. y Hernández C., Síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub> – Anatasa. Superficie y vacío, vol. 21, no. 4, pp 1-5. 2008.

- Hermann J.M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 53, 115-129.
- Holmes D.E., & Otros nueve autores. (2006). Microarray and genetic analysis of electron transfer to electrodes in *Geobacter sulfurreducens*, *Environmental Microbiology*: 8(10), 1805-1815.
- Huang L., J.M. Regan, & X. Quan. (2011). Electron transfer mechanism, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells, *Bioresource Technology*: 102(1), 316-323.
- IPICYT. (2017). Microscopios Electrónicos de Transmisión (TEM). Recuperado de: [http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio\\_HR-TEM.html](http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_HR-TEM.html). En: 31-03-2023
- K. Yamazaki, Y. Tang, & H. Kawakami. (2010). Proton conductivity and stability of low-IEC sulfonated block copolyimide membrane. *Journal of Materials Science* 362, 234–240.
- Kannan M. (2018). Transmission electron microscope-principle, components and applications illumination system (electron gun and condenser lenses) electron gun. Recuperado en: [https://www.researchgate.net/publication/341553438\\_Transmission\\_Electron\\_Microscope\\_-\\_Principle\\_Components\\_and\\_Applications\\_Illumination\\_system\\_Electron\\_gun\\_and\\_condenser\\_lenses\\_Electron\\_gun](https://www.researchgate.net/publication/341553438_Transmission_Electron_Microscope_-_Principle_Components_and_Applications_Illumination_system_Electron_gun_and_condenser_lenses_Electron_gun). En: 31-03-2023
- Karthikeyan C., Jenita Rani G., Fong-Lee Ng., Vengadesh Periasamy, Pappathi M., Michael Jothi Rajan, Abdullanh G. Al-Sehemi, Mehboobali Pannipare, Siew-Moi Phang, Abdul Aziz Md., Gnana Kumar. (2020). 3D Flower-like FeWO<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> Hierarchical Architectures on rGO for Durable and High-Performance Microalgae Biophotovoltaic Fuel Cells. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 192(3): 751-769.
- Leicester, D., Amezaga, J., & Heidrich, E. (2020). Is bioelectrochemical energy production from wastewater a reality? Identifying and standardising the progress made in scaling up microbial electrolysis cells. *In Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 133). Elsevier Ltd. Recuperado en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110279>. En: 31-03-2023
- Li W-W., G.P. She, X.W. Liu H.Q. Yu, H.Q. Yu, & W-W. (2011). Recent advances in the separators for microbial fuel cells, *Bioresource Technology*: 102 (1), 244-252.
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., & Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: Methodology and technology. *In Environmental Science and Technology* (Vol. 40, Issue 17, pp. 5181–5192). Recuperado en: <https://doi.org/10.1021/es0605016>. En: 31-03-2023
- Markou G, & Georgakakis D. (2011). Cultivation of filamentous cyanobacteria (blue-green algae) in agro-industrial wastes and wastewaters: A review. *Applied Energy* 88: 3389-3401.
- Metcalf & Eddy. (1995). Ingeniería de aguas residuales, Volumen 1, 3ra Edición, Tratamiento, vertido y reutilización.
- Mohanta Sehasree. (2021). Transmission electron microscopy. Recuperado en: [https://www.researchgate.net/publication/353403123\\_TRANSMISSION\\_ELECTRON\\_MICROSCOPY](https://www.researchgate.net/publication/353403123_TRANSMISSION_ELECTRON_MICROSCOPY). En: 31-03-2023

- Mosquera E., Rosa N., Debut A., Guerrero V.H. (2015). Síntesis y caracterización de dióxido de titanio obtenidas por el método de Sol-Gel. *Politécnica*. Recuperado en: [https://www.researchgate.net/publication/283266714\\_Sintesis\\_y\\_Caracterizacion\\_de\\_Nanoparticulas\\_de\\_Dioxido\\_de\\_Titanio\\_Obttenidas\\_por\\_el\\_Metodo\\_de\\_Sol-Gel](https://www.researchgate.net/publication/283266714_Sintesis_y_Caracterizacion_de_Nanoparticulas_de_Dioxido_de_Titanio_Obttenidas_por_el_Metodo_de_Sol-Gel). En: 18-04-2023
- Ng, F. L., Phang, S. M., Thong, C. H., Periasamy, V., Pindah, J., Yunus, K., & Fisher, A. C. (2021). Integration of bioelectricity generation from algal biophotovoltaic (BPV) devices with remediation of palm oil mill effluent (POME) as substrate for algal growth. *Environmental Technology and Innovation*, 21. Recuperado en: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101280>. En: 31-03-2023
- Olguín EJ. (2003). Phycoremediation: key issues for costeffective nutrient removal processes. *Biotechnology Advances* 22: 81-91.
- OMS (Organización Mundial de la Salud). (2016). Guidelines for the Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater in Agriculture and Aquaculture. Ginebra, Suiza, OMS.
- Pant, D., van Bogaert, G., Diels, L., & Vanbroekhoven, K. (2010). A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. In *Bioresource Technology* (Vol. 101, Issue 6, pp. 1533–1543). Elsevier Ltd. Recuperado en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.017>. En: 31-03-2023
- Park, D. H., & J.G. Zeikus. (2003). Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation, *Biotechnology and Bioengineering*: 81(3), 348–355.
- Park J, Craggs R, & Shilton A. (2011). Recycling algae to improve species control and harvest efficiency from a high rate algal pond. *Water Research* 45: 6637-6649.
- Petrucci H. Ralph, & Harwood S. Wiliam. (2011). Química General, séptima edición.
- Pin-Ching Maness, Sharon Smolinski, Daniel M. Blake, Zheng Huang, Edward J. Wolfrum, & William A. Jacoby. (1999). Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 4094–4098.
- Pinedo-Delgado José Luis. (2015). Estudio del desempeño de membranas de intercambio protónico modificadas en sistemas de compresión electroquímica de hidrogeno.
- Pinochet I. J. (2001). Los semiconductores y sus aplicaciones. <http://www4.ujaen.es/~egimenez/FUNDAMENTOSFISICOS/semiconductores.pdf>.
- Rabaey, K., Lissens, G., Siciliano S. D., & Verstraete, W. (2003). A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. In *Biotechnology Letters* (Vol. 25).
- Rabaey K., & W. Verstraete. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation, *Trends in Biotechnology*: 23(6), 291-298.
- Raschid-Sally, L., & Jayakody, P. (2008). Drivers and Characteristics of Wastewater Agriculture in Developing Countries: Results from a Global Assessment. Informe de investigación No 127 del IWMI. Colombo, Instituto Internacional de Gestión de Recursos Hídricos (IWMI).
- Rawat I, R Ranjith-Kumar, T Mutanda, & F Bux. (2011). Dual role of microalgae: Phytoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. *Applied Energy* 88: 3411-3424.

- Resta Vincenzo. (2011). Propiedades morfológicas y ópticas de nanopartículas de oro producidas o procesadas mediante técnicas láser. Recuperado en: [https://www.researchgate.net/publication/41224333\\_Propiedades\\_morfologicas\\_y\\_opticas\\_de\\_nanoparticulas\\_de\\_oro\\_producidas\\_o\\_procesadas\\_mediante\\_tecnicas\\_laser](https://www.researchgate.net/publication/41224333_Propiedades_morfologicas_y_opticas_de_nanoparticulas_de_oro_producidas_o_procesadas_mediante_tecnicas_laser). En: 31-03-2023
- Revelo, D. M., Hurtado, N. H., & Ruiz, J. O. (2013). Celdas de combustible microbianas (CCMs): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica. *Informacion Tecnologica*, 24(6), 17–28. Recuperado en: <https://doi.org/10.4067/S0718-07642013000600004>. En: 31-03-2023
- Rismani-Yazdy, H., & Otros cinco autores. (2011). Effect of external resistance on bacterial diversity and metabolism in cellulose-fed microbial fuel cells, *Bioresource Technology*: 102(1), 278–283.
- Rita del Rosario Sulub Sulub. (2013). Membranas electrolíticas para celdas de combustible de intercambio protónico a partir de copolímeros en bloque.
- Robles, C., Ramírez, E. S., Durán, E., Martínez, Á., González, M. E., Calidad Bacteriológica, M. E., Fisicoquímica, Y., Agua, D., & Acuífero Tepalcingo-Axochiapan, D. (2013). Executive Business School. *En Avances en Ciencias e Ingeniería* (Vol. 4, Issue 1). Recuperado en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627689002>. En: 31-03-2023
- Rodríguez-González V., R. B. Domínguez-Espíndola, S. Casas-Flores, O. A. Patron-Soberano, R. Camposeco-Solis, & S.-W. Lee. (2016). Antifungal Nanocomposites Inspired by Titanate Nanotubes for Complete Inactivation of *Botrytis cinerea* Isolated from Tomato Infection, *ACS Applied Materials and interfaces*, 8, 31625–31637, DOI: 10.1021/acsami.6b10060 ACS.
- Ronzano E, & Dapena J.L. (n.d.). Eliminación de fósforo en las aguas residuales.
- Sears, Zemansky, Young, & Freedman. (2004). Física Universitaria 11° edición. Volumen 2. Pearson. 866. Recuperado en: [https://archive.org/details/fisica\\_universitaria\\_sears-zemansky\\_vol11/F%C3%ADsica%20Universitaria%20Volumen%20I%2C%2011v2a%20Edici%C3%B3n%20-%20Sears/page/n864/mode/1up](https://archive.org/details/fisica_universitaria_sears-zemansky_vol11/F%C3%ADsica%20Universitaria%20Volumen%20I%2C%2011v2a%20Edici%C3%B3n%20-%20Sears/page/n864/mode/1up). En: 31-03-2023
- SEGOB. (2001). Declaratoria de vigencia de las Normas Mexicanas NMX-AA-012-SCFI-2001, NMX-AA-026-SCFI-2001, NMX-AA-028-SCFI-2001, NMX-AA-029-SCFI-2001, NMX-AA-030-SCFI-2001, NMX-AA-115-SCFI-2001 Y NMX-AA-116-SCFI-2001. Recuperado en: [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=767361&fecha=17/04/2001#gsc.tab=0](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=767361&fecha=17/04/2001#gsc.tab=0). En: 31-03-2023
- SEGOB. (2011). Declaratoria de vigencia de las Normas Mexicanas NMX-AA-008-SCFI-2011 y NMX-AA-154-SCFI-2011. Recuperado en: [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle\\_popup.php?codigo=5212832](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=5212832). En: 31-03-2023
- SEGOB. (2018). Declaratoria de vigencia de la Norma Mexicana NMX-AA-093-SCFI-2018. Recuperado en: [https://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5529045&fecha=26/06/2018#gsc.tab=0](https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5529045&fecha=26/06/2018#gsc.tab=0). En: 31-03-2023
- SEGOB. (2022). NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. Recuperado en:



[https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5645374&fecha=11/03/2022#gs.c.tab=0](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5645374&fecha=11/03/2022#gs.c.tab=0). En: 31-03-2023

- Sharma Y., & B. Li. (2010). Optimizing energy harvest in wastewater treatment by combining anaerobic hydrogen producing biofermentor (HPB) and microbial fuel cell (MFC), *International Journal of Hydrogen Energy*: 35(8),3789-3797.
- Tchobanoglous G, Burton F, & Stensel H. (2003). Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. Cuarta edición. Nueva York, Metcalf & Eddy Inc.
- Thermo Fisher Scientific Inc. (2023). Espectroscopia de energía dispersiva. Recuperado en: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/eds-technology.html>. en:18-04-2023
- Vargas Urbano Mónica Andrea, Ochoa Fernández Yasser Hailil, Mosquera Patricia, Rodríguez Páez Jorge Enrique y Camargo Amada Rubén Jesús. (2011). Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. Recuperado en: [https://www.researchgate.net/publication/277756694\\_Nanoparticulas\\_de\\_TiO2\\_fase\\_anatasa\\_sintetizadas\\_por\\_metodos\\_quimicos](https://www.researchgate.net/publication/277756694_Nanoparticulas_de_TiO2_fase_anatasa_sintetizadas_por_metodos_quimicos). En: 31-03-2023
- Velasquez-Orta, S. B., Heidrich, O., Black, K., & Graham, D. (2018). Retrofitting options for wastewater networks to achieve climate change reduction targets. *Applied Energy*, 218, 430–441. Recuperado en: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.168>. En: 31-03-2023
- Wang C., W. Chen, & R. Huang. (2010). Influence of growth curve phase on electricity performance of microbial fuel cell by Escherichia coli, *International Journal of Hydrogen Energy*: 35(13), 7217-7223.
- Wikipedia. (2022). Nafion. Recuperado en: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nafion>. En: 31-03-2023
- Yong, Y.-C., & Siete autores. (2012). Increasing intracellular releasable electrons dramatically enhances bioelectricity output in microbial fuel cells, *Electrochemistry Communications*: 19(3), 13-16.
- Zielińska A., E. Kowalska, J.W. Sobczak, I. Łacka, M.Gazda, B. Ohtani, J. Hupka, & A. Zaleska. (2010). Silver-doped TiO<sub>2</sub> prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity, *Separation and Purification Technology* 72, 309–318.