



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

*“TRATAMIENTO QUÍMICO ELECTROQUÍMICO PARA
DEGRADAR COMPUESTOS EMERGENTES EN LODOS
RESIDUALES INDUSTRIALES Y MUNICIPALES”*

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

I.I CRISTINA ARELY DE LEÓN CONDÉS

DIRIGIDA POR:

**DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ
DR. JOSÉ ANTONIO BARRIOS PEREZ
DRA. ANAID CANO QUIROZ**



TOLUCA MÉXICO, AGOSTO, 2015



UAEM Universidad Autónoma del Estado de México

3° (EV. DE GRADO)
OFICIO NO 287/2015

Toluca, México, 15 de julio de 2015

**MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES
CRISTINA ARELY DE LEON CONDES
FACULTAD DE QUIMICA
P R E S E N T E**

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz
PRESIDENTE

Dra. Anaíd Cano Quiroz
SECRETARIO

Dra. Gabriela Roa Morales
PRIMER VOCAL

Dra. Patricia Balderas Hernández
SEGUNDO VOCAL

Dr. José Antonio Barrios Pérez
TERCER VOCAL

Dr. Julian Cruz Olivares
SUPLENTE

Dr. Víctor Varela Guerrero
SUPLENTE

FIRMA

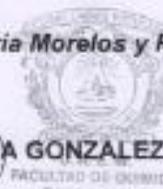
(Handwritten signatures of the jury members)

**ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**

"2015, Año del Bicentenario Luctuoso de José María Morelos y Pavón"

(Handwritten signature of the Director)

**M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA**



FACULTAD DE QUIMICA
DIRECCION



c.c.p Archivo

www.uaemex.mx

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Toluca • Toluca Estado de México
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • fgqm@uaemex.mx

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Ciencias Ambientales del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM a través del Proyecto CONACyT.

Proyecto CONACyT **153828**.

Número de registro de protocolo **MACIAS-0714**.

En el área de “**Calidad Ambiental**”.

En la línea de investigación “**Prevención, Control y efectos de la contaminación**”.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química.

Al Posgrado en Ciencias Ambientales, en especial al Dra. Gabriela Roa Morales, Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz por su colaboración y enseñanzas; sin su ayuda y conocimiento no hubiese sido posible realizar este trabajo.

Al laboratorio de Ciencias Ambientales del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante los estudios de Maestría. (554205/293264)

A Dra. Patricia Balderas Hernández por su conocimiento y su apoyo en mi formación y en la realización de esta investigación.

Al Departamento de Ingeniería Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria, en Santander España.

A la Dra. Inmaculada Ortiz Uribe y Dra. Gema Pérez García de la Universidad de Cantabria, por la oportunidad y facilidades proporcionadas para realización de la estancia de investigación, por su dedicación, conocimiento compartido y paciencia.

A mis amigos del laboratorio de Ciencias Ambientales por su tiempo, ayuda y aprendizaje brindado en la realización de este proyecto Judith, Brenda, Pau, Maye, Arturo, Ivonne y Claudia, por haber hecho de los días de trabajo, un trayecto de vivencias que nunca olvidare.

A mis amigos Carla, Elsa, Samantha, Iván, Gaby, Arthur, Charly, Hugo, Paola, Abraham, Gina, Angélica y Ángel, por la ayuda, momentos y alientos compartidos en esta etapa.

A mis hermanos Esperanza, Rene y familia por el apoyo incondicional.

DEDICATORIAS

A DIOS por la vida, por dármele y ayudarme a vivirla. Gracias por todo lo que me das, por ser tu mi compañero y mi guía, por darme fortaleza y fe en las pruebas, gozo a pesar de lo duras que sean, por darme consuelo, y darme motivos sorprendentemente maravillosos para reír y ser feliz.

A la memoria de mi mamá; María Trinidad Condés Fierro †, por su ejemplo, sacrificio y ser mi mayor inspiración, todo lo que hoy soy es gracias a ello.

A mi familia y amigos, que de forma especial, me quieren y los quiero. Gracias por darle brillo a mis momentos, son sol radiante que ilumina.

INDICE

Contenido	Páginas
INDICE DE FIGURAS.....	vii
INDICE DE TABLAS	vii
ABSTRACT	viii
RESUMEN.....	ix
INTRODUCCION.....	xi
I.- ANTECEDENTES	2
1.1 Lodos Residuales.....	2
1.1.1 Normatividad vigente.....	3
1.2 Compuestos emergentes.....	5
1.2.1 Disruptores endocrinos (DE)	6
1.2.1.1 Bisfenol A (BPA) 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano.....	7
1.2.1.2 Triclosán (TCS). 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol.....	9
1.2.1.3 Nonilfenol (NP).....	9
1.3 Alternativas en la gestión de lodos.....	11
1.3.1 Métodos de estabilización de lodos.....	11
1.3.2 Disposición final de lodos.....	12
1.3.3 Técnicas de aprovechamiento de lodos.....	13
1.3.3.1 Fuente de energía.....	13
1.3.3.2 Aprovechamiento en la agricultura	14
1.4 Procesos de oxidación avanzada (POA) en lodos residuales.....	15
1.4.1 Electro-oxidación.....	19
1.4.1.1 Celda electroquímica	20
1.4.1.2 Electroodos de Diamante Dopados con Boro (DDB).....	21
1.4.1.3 Mecanismo de reacción.....	24
1.4.1.4 Variables de operación.....	25
1.4.2 Ozono	25
1.4.2.1 Generación de ozono.....	27
1.4.2.2 Mecanismo de reacción.....	28
1.4.2.3 Variables de operación.....	29

II. JUSTIFICACIÓN	31
III. HIPOTESIS.....	33
IV. OBJETIVO	33
V. METODOLOGIA	35
5.1 Materiales y métodos	36
5.1.1 Toma de muestra.....	36
5.1.2 Pruebas de electro-oxidación.....	37
5.1.3 Pruebas con ozono / electro-oxidación	38
5.1.4 Métodos analíticos	39
VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	41
6.1 Tratamiento electro-oxidación.....	41
6.2 Tratamiento con ozono.	43
6.4 Carta de envió.....	46
6.5 Artículo.....	47
VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	64
7.1 Mecanismos involucrados.....	64
VIII. CONCLUSIONES.....	69
IX. PERSPECTIVAS.....	70
X. ANEXOS	72
XI. REFERENCIAS.....	81

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Diagrama de flujo de producción de lodos primarios y secundarios.	2
Figura 2. Glándulas pertenecientes al sistema endócrino.	7
Figura 3. Fórmula molecular y estructural del Bisfenol A.	8
Figura 4. Fórmula molecular y estructural del triclosán.	9
Figura 5. Fórmula molecular y estructural del nonilfenol.	10
Figura 6. Métodos de eliminación o disposición típica de lodos residuales.	13
Figura 7. Celda experimental para tratamientos de electro-oxidación.	21
Figura 8. Mecanismos de eliminación de contaminantes	24
Figura 9. Partes del sistema de oxidación con ozono.	27
Figura 10. Diagrama de la metodología usado para tratar el lodo residual por medio de electro-oxidación.	35
Figura 11. Diagrama de la metodología usado para tratar el lodo residual sistema acoplado.	35
Figura 12. Diagrama de planta tratadora de aguas residuales por lodos activados	36
Figura 13. Cerro de La Estrella	37
Figura 14. Planta Reciclagua	37
Figura 15. Componentes de la celda electroquímica.	38
Figura 16. Componentes del reactor de ozono / electro-oxidación	39
Figura 17. Variación de DQO durante la electrooxidación en lodos industriales	42
Figura 18. Variación de DQO durante la electrooxidación en lodos municipales	42
Figura 19. Variación de DQO durante la electro-oxidación en lodos industriales	42
Figura 20. Variación de DQO durante la electro-oxidación en lodos municipales	42
Figura 21. Variación de DQO durante tratamiento con ozono en lodos industriales	44
Figura 22. Variación de DQO durante tratamiento acoplado en lodos residuales	45

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Aprovechamiento de Lodos.	4
Tabla 2. Límites máximos permisibles para metales pesados.	4
Tabla 3. Límites máximos permisibles para patógenos y parásitos.	5
Tabla 4. Compuestos emergentes y riesgos relacionados.	6
Tabla 5. Métodos utilizados en la estabilización de lodos residuales.	11
Tabla 6. Clasificación de procesos de oxidación avanzada.	15
Tabla 7. Potenciales de oxidación - reducción de algunos agentes oxidantes.	17
Tabla 8. Ventajas y desventajas de los procesos de oxidación avanzada.	17
Tabla 9. Algunas investigaciones aplicando POAs en lodos residuales.	18
Tabla 10. Ventajas y desventajas de los procesos de electro-oxidación.	20
Tabla 11. Características de los electrodos según los activos y los no activos.	22
Tabla 12. Ventajas y desventajas del proceso de oxidación con ozono.	26
Tabla 13. Técnicas y equipos utilizados.	39
Tabla 14. Condiciones óptimas de tratamientos	43
Tabla 15. Condiciones óptimas de tratamientos	45

ABSTRACT

Wastewater sludge is the semi-solid residue that remains after sewage treatment. Around the world, sludge generation is rising as a result of an increase in wastewater treatment. Sludge treatment represents more than 50% of the operation and maintenance costs of wastewater treatment plants. Sludge stabilization is required due to their content of different pathogens and pollutants. Specifically, emerging pollutants, such as endocrine disrupting compounds, may have an impact on the environment and human health, which include altering the normal hormone functions and physiological systems in humans and wildlife. Some of the most used sludge stabilization methods include the addition of alkalis, digestion processes, thermal treatment and pre-treatments with ozone and ultrasonic. Once stabilized, sludge, in the form of biosolids, may be reused in land application or sent to final disposal sites. Land application of biosolids is the favored option considering their nutrient and mineral content and it is the most economical sludge disposal method.

Many electrochemical technologies are currently available for the remediation of water polluted with emerging pollutants, such as pharmaceutical micro pollutants, whose presence in the environment has become a matter of concern. The use of Boron Doped Diamond (BDD) electrodes has demonstrated a high efficiency on the production of highly reactive hydroxyl radicals from water oxidation. In addition, ozone is currently applied as an oxidizing agent for the advanced treatment of wastewater, and has been successfully applied for sludge treatment in some European countries and Japan.

The aim of this work was to use the BDD electrooxidation and ozone treatment to decrease the emerging contaminants in wastewater sludge. The electrochemical treatments are a good option to stabilize waste sludge considering the emerging pollutants and their human health effects. In this work we evaluated different factors that affect the electro-oxidation treatment to find the optimal conditions to reduce 80% and 67% of chemical oxygen demand (COD) in municipal sludge waste and industrial sludge waste respectively; the most importantly reduce the concentration of organic compounds in both cases. However, further studies are needed for process optimization to guarantee its applicability in full scale plants.

RESUMEN

Los lodos residuales son un residuo sólido insoluble generado en las plantas tratadoras de agua residual (PTAR), al ser debidamente tratado se denominan “ biosólido”. En todo el mundo la generación de estos lodos está aumentando como resultado del incremento en el número de plantas. El tratamiento de lodos residuales representa más del 50% de los costos de operación y mantenimiento en las (PTAR). Estabilizar los lodos residuales es necesario por la existencia de patógenos y contaminantes diversos. En específico, los compuestos emergentes, entre los que se incluyen los llamados disruptores endocrinos, ya que pueden tener efectos en la salud y en el ambiente incluyendo la alteración de las funciones hormonales normales, el estado fisiológico de los seres humanos y la vida silvestre.

Entre los métodos de estabilización de lodos más utilizados en el mundo se encuentran: tratamiento con cal, los procesos biológicos, tratamiento térmico, pre-tratamientos con ozono y ultrasonido. Una vez estabilizados, los lodos pueden ser reutilizados como mejoradores de suelos o enviados a un sitio de disposición final. Sin embargo, la aplicación al suelo de los lodos es la opción preferida por la cantidad de nutrientes y minerales además de ser uno de los métodos de eliminación más económico.

Muchas tecnologías electroquímicas actualmente están disponibles para la remediación de sistemas acuosos que contienen compuestos emergentes, cuya presencia en el medio ambiente ha sido de gran preocupación entre estas encontramos (electrodeposición, electrocoagulación, electro floculación y electro-oxidación). En particular el uso de electrodos de diamante dopados con boro (DDB) ha mostrado alta eficiencia en la producción de radical hidroxilo altamente reactivo en medios acuosos. A su vez, el ozono es actualmente un agente oxidante estándar para el tratamiento avanzado de efluentes, y se ha aplicado con éxito en la práctica para el tratamiento de lodos en algunos países europeos y Japón. Considerando lo anterior el objetivo de este trabajo fue utilizar el tratamiento de electro-oxidación y el ozono para degradar compuestos emergentes en los lodos residuales.

Los tratamientos electroquímicos tales como la electro-oxidación y ozono son eficientes en la estabilización de lodos residuales, considerando la presencia de compuestos emergentes. En este trabajo fueron probados diferentes parámetros que afectan el tratamiento de electro-oxidación, encontrando condiciones óptimas para obtener una

reducción del 80% and 67% de la demanda química de oxígeno (DQO) en lodos residuales municipales y lodos residuales industriales respectivamente; lo más importante la reducción en la concentración de compuestos orgánicos presentes. Sin embargo, se requiere de grandes esfuerzos encaminados a optimizar este tipo de tratamientos para que sean más eficientes y económicos.

INTRODUCCION

Durante el tratamiento de aguas, realizado en las plantas tratadoras de agua residual (PTAR), es generado un semisólido, subproducto rico en nutrientes llamado lodos de aguas residuales. Normalmente contiene 0.25-7% de sólidos en peso (Turovskiy et al., 2006). Cuando este es procesado correctamente, el producto resultante, tiene varios usos beneficiosos, incluyendo la aplicación en tierras de cultivo para mejorar la calidad y productividad del suelo, lo cual representa ventajas importantes como: un uso final del lodo y la recuperación de suelos debido a los nutrientes que contienen los lodos (Kelessidis *et al.*, 2012).

En este sentido, los lodos generados durante el tratamiento del agua residual, tiene un alto contenido de patógenos y de compuestos orgánicos por lo que requieren ser tratados por diferentes procesos para reducir los riesgos a la salud y al ambiente. Una vez tratados, pueden ser utilizados como fertilizantes o mejoradores de suelos en aplicaciones agrícolas y forestales. Sin embargo, recientemente se ha detectado la presencia de compuestos emergentes (productos farmacéuticos y de cuidado personal), entre estos se hallan los denominados disruptores endocrinos (DE). Los DE son productos de uso masivo y los cuales entran en la red de aguas residuales en grandes cantidades y son compuestos que se degradan en el tratamiento convencional en una PTAR, además debido a sus propiedades físicoquímicas, tienden a acumularse en los lodos durante el tratamiento de aguas (Díaz Cruz *et al.*, 2009).

Los DE no sólo contaminan el ambiente sino que además pueden integrarse a la cadena alimenticia. Debido a esto en los últimos años se ha venido estudiando su posible inclusión como sustancias prioritarias en materia de calidad del agua y lodos residuales (Comisión Europea, 2012; US EPA, 2009).

En este proyecto fue propuesto un proceso de oxidación avanzada (POA), el cual consistió en un tratamiento de electrooxidación acoplado con ozonación, que permitió degradar los DE y mejorar la calidad del lodo residual. Las variables de proceso usadas en el proceso fueron densidad de corriente y pH. Los resultados muestran que esta tecnología reduce en un 62% DQO (soluble) en lodos de agua residual industrial y disminución en la concentración del nonilfenol 68%, Bisfenol A 86% y Triclosan 67%.

Antecedentes



I.- ANTECEDENTES

1.1 Lodos Residuales.

Los lodos producidos en el tratamiento de aguas residuales dependen del tipo de planta de tratamiento y de la operación de ésta. En una planta de aguas residuales domésticas, los lodos se generan principalmente en las etapas de tratamiento primario y tratamiento secundario. Los lodos primarios se producen en la sedimentación primaria, en la cual se remueven sólidos sedimentables.

Los lodos secundarios se producen en procesos de tratamiento biológicos, en los reactores biológicos. También incluyen la materia particulada que permanece en el agua después de la sedimentación primaria y que se incorpora en la biomasa. Son separados del agua en los clarificadores secundarios. Estos clarificadores tienen en su base una tolva para almacenar y concentrar los lodos sedimentados. (Macías 2013).

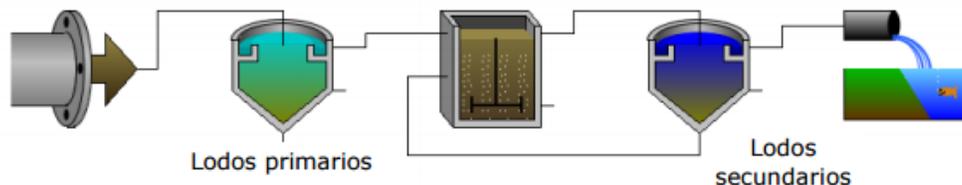
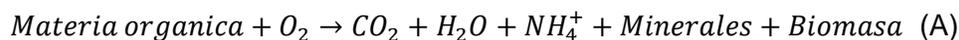


Figura 1.- Diagrama de flujo de producción de lodos primarios y secundarios. *Fuente Macías 2013.*

Recordemos que el objetivo del clarificador secundario es decantar el lodo activo y separarlo del agua residual. El lodo primario obtenido en el primer clarificador decanta mejor que el lodo activo del sedimentador secundario. Esto significa que en el clarificador secundario el flujo ascensional debe ser más lento y el tiempo de retención mayor.

La reacción de biodegradación aeróbica se expresa como:



En las plantas depuradoras de aguas residuales urbanas, la reacción (A) se lleva a cabo en el tratamiento secundario, compuesto de reactor aerobio y sedimentador o decantador secundario, también llamado clarificador final, tal como se indica en la Figura 1.

Es una realidad que los lodos de aguas residuales secundarios cada vez son más difíciles de degradar en digestores anaeróbicos y esto es debido a la aplicación de límites más estrictos de nitrógeno, edades de lodos más largos, y la eliminación de unidades de sedimentación primaria.

Los lodos se pueden producir por sedimentación de las aguas residuales de entrada (tratamiento primario) o mediante procesos de tratamiento biológico, que convierten componentes solubles en biomasa (tratamiento secundario), mismos que son separados en un clarificador secundario.

En las PTAR el tratamiento y la disposición de lodos residuales, son responsables de costos significativos que ascienden a más del 50% de los costos de operación (Metcalf, E., & Eddy 1991; Tyagi *et al.*, 2014) y que están sujetos a regulación cada vez más estricta.

Tradicionalmente, la aplicación agrícola de lodos residuales se ha convertido en el método más extendido para su reúso, ya que es la disposición final más económica, la cual ofrece la oportunidad de reciclar nutrientes a las plantas y la materia orgánica al suelo para la producción de cultivos. Sin embargo, debido a la presencia de DE en los lodos, ha aumentado la preocupación acerca de la exposición humana a éstos a través de los cultivos donde son utilizados (Zuloaga *et al.*, 2012).

La creciente cantidad de lodos generados requiere de procesos de tratamiento innovadores que sean capaces de lograr una reducción significativa de compuestos orgánicos peligrosos así como la disminución del volumen generado.

1.1.1 Normatividad vigente

La importancia de mencionar la normatividad alrededor del mundo en materia de lodos residuales permite observar los parámetros que en la actualidad son considerados, asociados con el re-uso de los lodos; sin embargo, actualmente los DE no están contemplados en la de norma vigente en México (NOM-004-SEMARNAT-2002), ni en los Estados Unidos de América, y Europa.

En los Estados Unidos de América el reglamento que regula la aplicación al suelo de los lodos de plantas tratadoras de aguas residuales fue establecido por la Agencia de Protección Ambiental en 1993 en el Código de Regulaciones Federales, Título 40 (Parte 503), bajo la Sección 405 (d) de la Ley de Agua Limpia (EPA, 1993), donde se establecen los lineamientos generales para la aplicación o disposición de lodos, promoviéndolos como benéficos para ser aplicados al suelo como fertilizantes. Sin embargo, ya nueve químicos

inorgánicos en los lodos residuales están actualmente regulados y la Agencia de protección al ambiente (EPA, por sus siglas en inglés) está considerando la adición de más productos químicos orgánicos, como los DE, para su regulación (Roccaro *et al.*, 2014).

Por otra parte en Europa el análisis de la legislación que existe por el momento se centra principalmente en la utilización de los lodos en la agricultura, pero en estudios recientes se proponen valores límite para las concentraciones de algunos grupos de compuestos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, bifenilos policlorados y dibenzofuranos policlorados, entre otros (Inglezakis *et al.*, 2012). (European Commission, 2007).

Los lodos se clasificación de acuerdo a los siguientes parámetros de calidad:

Tabla 1. Límites máximos permisibles para patógenos y parásitos.

Clases	Bacterias	Patógenos	Parásitos
	Coliformes fecales NMP/g en base seca	<i>Salmonella spp</i> NMP/g en base seca	Huevos de Helmintos /g en base seca
A	< 1000	< 3	< 1(viable)
B	< 1000	< 3	< 10
C	< 2000 000	< 300	< 35

Fuente: NOM-004-SEMARNAT-2002

La clasificación de los lodos depende de los valores de metales pesados (Tabla 2) y del contenido de patógenos y parásitos (Tabla 1) de acuerdo con la NOM-004-SEMARNAT-2002).

Tabla 2. Límites máximos permisibles para metales pesados.

Contaminante (en forma total)	Excelentes, mg/kg base seca	Buenos, mg/kg base seca
Arsénico	41	75
Cadmio	39	85
Cromo	1200	3000
Cobre	1500	4300
Plomo	300	840

Mercurio	17	57
Níquel	420	420
Zinc	2800	7500

Fuente: NOM-004-SEMARNAT-2002

El aprovechamiento que se les puede dar a los lodos residuales depende de su clasificación, como se indica en la (Tabla 3).

Tabla 3. Aprovechamiento de lodos residuales.

Tipo	Clase	Aprovechamiento
Excelente	A	Uso urbanos con contacto público directo durante su aplicación.
Excelente o bueno	B	Los establecidos para clase B y C. Uso urbanos sin con contacto publico directo durante su aplicación.
Excelente o bueno	C	Los establecidos para clase C. Mejoramiento de suelos Usos agrícolas Usos forestales

Fuente: NOM-004-SEMARNAT-2002

Sin embargo se ha encontrado que los lodos pueden contener otro tipo de contaminantes como los llamados emergentes que han sido detectados por autores (Díaz Cruz *et al.*, 2009; Lapworth *et al.*, 2012), cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma.

1.2 Compuestos emergentes

Se denomina compuesto emergente a todo aquel cuya presencia en el medio ambiente no es deseable porque afecta a la flora y fauna ya que tienen actividad tóxica o mutagénica.

Entre los contaminantes emergentes presentes en el agua cabe destacar fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, drogas, productos de cuidado e higiene personal, (Barceló *et al.*, 2008). Estas sustancias liberadas como consecuencia de las actividades humanas ingresan a la red de aguas residuales después de su uso en los hogares y la industria. Debido a sus propiedades físico-químicas, tienden a acumularse en los lodos

generados en las PTAR durante el tratamiento. Por ello la práctica común de utilizar los lodos sobre terrenos agrícolas incrementa la posibilidad de producir efectos que perjudican al medio y la salud en seres humanos según muestra en la Tabla 4. (Díaz Cruz *et al.*, 2009; Lapworth *et al.*, 2012). Amplia variedad de problemas de salud está relacionada con la exposición a estas sustancias químicas comunes, incluyendo:

Tabla 4. Compuestos emergentes y sus posibles riesgos.

Artículos principales entre los cuales se encuentran:			Algunos riesgos con los que se relacionan:	
• Artículos de limpieza	de	• Pesticidas	• Cáncer	
• Agentes aditivos industriales	y	• Fármacos	• Diabetes	
• Artículos de cuidado personal			• Resistencia a antibióticos	a

Fuente: Murray et al., 2010; Bolong et al., 2009; WHO, 2012; Mozo et al., 2013

La organización mundial de la salud (OMS) señala que de los 100.000 químicos creados por el hombre y que se usan en productos día a día incluidos cosméticos y alimentos, la mayoría no se han evaluado en absoluto. De unos 800 se sabe o se tiene alta sospecha de que actúan como disruptores endocrino (OMS 2013). Mismos que forman parte de los compuestos emergentes y detallamos a continuación.

1.2.1 Disruptores endocrinos (DE)

Entre los compuestos emergentes se encuentran los llamados disruptores endócrinos (DE). Los DE son de interés mundial y ampliamente definidos como productos químicos que interfieren en la función normal del sistema endocrino en la vida silvestre y de los seres humanos. Estos compuestos se encuentran en bajas concentraciones (generalmente en partes por millón o partes por trillón) y la mayoría sigue sin estar regulados o reglamentados por la mayoría de los países. La disrupción endocrina afecta a la expresión de diversos genes, los cuales se expresan bajo el estímulo de las hormonas lo que resulta en una perturbación del sistema hormonal, que es crítico para mantener el desarrollo del cuerpo.

Para entender las alteraciones endócrinas, debemos entender las características básicas del sistema endócrino; que es una serie de glándulas endócrinas que secretan hormonas

directamente en la sangre para regular varias funciones del cuerpo. La definición tradicional de una hormona es una molécula producida por una glándula endócrina que viaja a través de la sangre para producir efectos en las células y tejidos distantes. Entre las glándulas endócrinas se encuentran: la glándula pituitaria en la base del cerebro, la glándula tiroides en el cuello, las glándulas suprarrenales en el abdomen junto a los riñones, las gónadas y ciertas partes del páncreas, como se muestra en la Figura 1.

Además de estas glándulas especializadas, otros órganos que forman parte del cuerpo, como el corazón, la grasa corporal, los músculos, el hígado, los intestinos y los riñones - tienen funciones endocrinas secundarias que secretan hormonas (Bergman *et al.*, 2013).

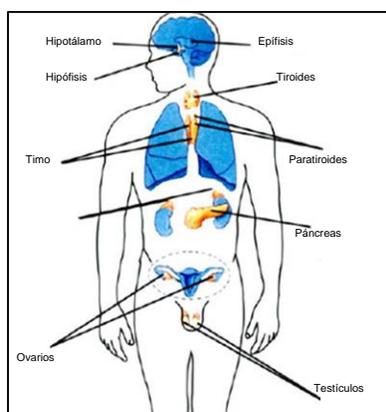


Figura 2. Glándulas pertenecientes al sistema endócrino. *Fuente: Bergman et al., 2013.*

Numerosos experimentos de laboratorio indican que los DE pueden producir efectos negativos para la salud (en el crecimiento, comportamiento, reproducción y funciones inmunes) (Xu *et al.*, 2014).

Entre los DE comúnmente detectados en los lodos residuales encontramos, el nonilfenol (NP), el triclosán (TCS) y el bisfenol A (BPA), los cuales se consideran de preocupación ambiental crítica debido a sus altas concentraciones y propiedades toxicológicas (Roccaro *et al.*, 2014; Samaras *et al.*, 2014).

1.2.1.1 Bisfenol A (BPA) 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano

Este compuesto consiste en dos anillos fenólicos (anillos bencénico con un grupo OH) unidos (de ahí “bi” y “fenol”) por la parte central a una molécula de propano de forma simétrica, (Figura 2). Cuando los anillos fenólicos se unen a otros compuestos, se designan con otra letra, dependiendo de los compuestos. Por ejemplo, el Bisfenol-A procede de la reacción con Acetona (Elobeid *et al.*, 2002).

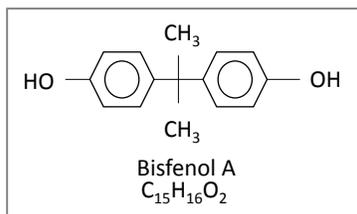


Figura 3. Fórmula molecular y estructural del Bisfenol A. *Fuente: Elobeid et al., 2002*

Las posibles y controvertidas consecuencias de la presencia de BPA en el medio ambiente han sido ampliamente discutidas en los últimos años y muchos efectos sobre la salud se han atribuido a la presencia de BPA en el cuerpo, tales como los efectos reproductivos, algunos tipos de cáncer y mutagénicos (Soto *et al.*, 2010). Este compuesto se utiliza ampliamente en la industria química, principalmente en la producción de resinas y plásticos de policarbonato (Cui *et al.*, 2009), que son utilizadas en la fabricación de muchos utensilios de plástico para el hogar.

Debido a que el BPA se utiliza mucho en procesos industriales y también está presente en productos domésticos, sus principales fuentes en el medio ambiente son efluentes industriales y elución de los productos que contienen BPA. El bisfenol A es fabricado a una tasa de 3.1 millones de toneladas/año; la exposición a este compuesto está presente en muchas partes (aire, agua, alimentos etc.) en cantidades suficientes que los métodos analíticos actuales ultratraza (ng/L) lo detecten.

Su posible impacto en la salud humana se refleja en la legislación reguladora mundial reciente. Por ejemplo, las autoridades canadienses, seguidas por la Unión Europea, han prohibido recientemente el uso de BPA en los biberones, un movimiento sin precedentes para salvaguardar la salud de los lactantes y la población en general (Cabaton *et al.*, 2013). Por lo tanto, los métodos para el tratamiento de efluentes que contienen este compuesto son necesarios; además de que el BPA es resistente a los métodos de tratamiento convencionales (Pereira *et al.*, 2012).

1.2.1.2 Triclosán (TCS). 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol

En condiciones normales se trata de un sólido incoloro con un ligero olor a fenol. Es un compuesto aromático clorado el cual tiene grupos funcionales representativos de ésteres y fenoles (Figura 3). El TCS es levemente soluble al agua, pero soluble en etanol. El triclosán está regulado por la FDA (Food and Drug Administration) y por la Unión Europea. La FDA lo clasifica como fármaco de la clase III, mientras que la EPA (Environmental Protection Agency), lo registra como pesticida, considerándolo como de alto riesgo para la salud humana y el ambiente, debido a que la formulación química y la estructura molecular de este compuesto son similares a algunos de los productos químicos más tóxicos en la tierra (Carrillo *et al.*, 2009).

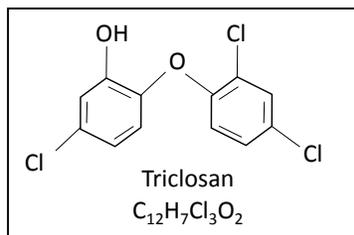


Figura 4. Fórmula molecular y estructural del triclosán. *Fuente: Carrillo et al., 2009.*

Es un agente antibacteriano de amplio espectro. Es ampliamente empleado como un antiséptico o conservador en muchos productos de cuidado personal, tales como pasta de dientes y cosméticos, también se puede encontrar en muchos productos de consumo tales como utensilios de cocina o recipientes de plástico. Su uso es generalizado y por su persistencia puede estar presente en las aguas de superficie, los sedimentos, los organismos acuáticos, e incluso en la leche humana (Martín de Vidales *et al.*, 2013). Debido a su uso generalizado en los productos de consumo y su detección en la leche materna, orina y suero, se ha expresado su preocupación con respecto a su potencial asociación con diversos impactos en la salud humana. Investigaciones realizadas sugieren que puede desempeñar un papel en el desarrollo del cáncer, quizás a través de su estrogenicidad o capacidad para inhibir la síntesis de ácidos grasos (Dinwiddie *et al.*, 2014).

1.2.1.3 Nonilfenol (NP).

Es uno de los llamados compuestos alquilados derivados del fenol también conocido como monohidroxibenceno, ácido carbólico o alcohol fenílico, y se encuentra como una sustancia sólida cristalina de coloración blanca (Figura 4). Cuando el nonilfenol reacciona con aldehídos produce resinas fenólicas. Para lograr resinas con una mayor resistencia al agua, se debe producir una reacción entre el nonilfenol y otros fenoles.

Son compuestos disruptores endócrinos estables en agua que inhiben el crecimiento de bacterias de aguas residuales en los procesos biológicos (Ince *et al.*, 2009). El nonilfenol es un compuesto industrial que ha generado mayor preocupación por parte de los organismos reguladores y los investigadores ya que la producción de estos productos químicos está muy extendida.

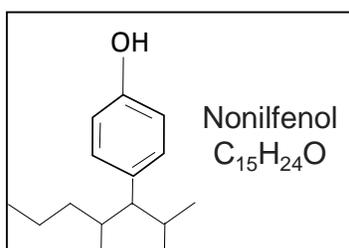


Figura 5. Fórmula molecular y estructural del nonilfenol. *Fuente: Ince et al., 2009*

Se considera como un disruptor endócrino ambiental; p-nonilfenol y sus metabolitos se consideran biorecalcitrantes y tóxico para los organismos acuáticos. Es identificada como una sustancia peligrosa prioritaria en el ámbito de política de aguas en el anexo I en el Diario Oficial de la Unión Europea (Directiva 2013/39/UE).

Sin embargo, el p-nonilfenol es aun ampliamente utilizado como materia prima de detergentes, antioxidantes de plástico, plaguicidas, y como un agente estabilizador suplementario y de cloruro de polivinilo (Kuramitz *et al.*, 2002).

Por lo anterior y según las características de los DE se sabe que los sistemas de tratamiento convencionales no son capaces de eliminar completamente una gran cantidad de los microcontaminantes presentes en las PTAR. Por lo que se requieren tratamientos más eficaces y específicos para reducir el impacto ambiental y el potencial de estos compuestos (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013).

1.3 Alternativas en la gestión de lodos

1.3.1 Métodos de estabilización de lodos.

Antes de poder aprovechar o disponer los lodos, éstos deben ser estabilizados para reducir su contenido de bacterias y parásitos, así como su potencial de putrefacción.

Existen diferentes métodos para la estabilización de los lodos residuales se muestran en Tabla 5, entre los que se encuentran: reducción biológica, la oxidación química de la materia, la adición de agentes químicos contra los microorganismos, la electro-oxidación y la aplicación de calor, los cuales tienen como objetivo de desinfectar o esterilizar el lodo residual (Mahmoud *et al.*, 2011; Curteanu *et al.*, 2014; Werle *et al.*, 2010; Samaras *et al.*, 2008).

Tabla 5. Métodos utilizados en la estabilización de lodos residuales

Físico	Pasteurización *
	Secado con calor
	Secado con aire
	Térmico
	Rayos gamma/beta *
	Ultrasonido **
	Microondas
	Homogenización **
Biológico	Aerobio
	Anaerobio
	Composta
Químico	Alcalino
	Cal
	Oxidación Fe(VI)
	Ozono *
	Dióxido de Cloro *
	Peróxido de Hidrógeno *
	Ácido-Cal*

* Por lo general requiere un procesamiento adicional para la estabilización de los sólidos,

** Normalmente se utiliza como tratamiento previo a un método biológico.

Fuente propia en base a: Acquisto et al., 2006; Werle et al., 2010; Curteanu et al., 2014.

La mayoría de los anteriores procesos están orientados hacia la eliminación de microorganismos, reducción de su volumen, o bien contaminantes especificados en normas existentes. Sin embargo, la eliminación de los compuestos emergentes que incluyen

diversos compuestos orgánicos requiere tratamientos avanzados, para que los biosólidos puedan ser reutilizados o bien re-incorporados al medio ambiente.

En cuanto a los métodos utilizados para eliminar estos compuestos orgánicos en aguas residuales, se contemplan los procesos de oxidación avanzada (POA) los cuales reportan resultados satisfactorios en la eliminación de productos farmacéuticos, artículos de limpieza o bien aditivos industriales (Klavarioti *et al.*, 2009; Feng *et al.*, 2013).

1.3.2 Disposición final de lodos

Existen diferentes métodos de eliminación o disposición final de los lodos residuales propuestos en los últimos años, como son el ser almacenados en un relleno sanitario o bien aplicarles métodos de tratamiento térmico que minimicen su volumen (Samolada *et al.*, 2014). Ambas alternativas tienen como inconvenientes el espacio requerido para almacenaje, la superficie necesaria para la construcción del relleno y el transporte de los lodos de la PTAR al relleno. Otra opción es ser utilizado como composta (Kelessidis *et al.*, 2012).

Podemos observar los porcentajes de eliminación o disposición típica de lodos residuales (Figura 5) por ejemplo el ser almacenados en un relleno sanitario o bien aplicarles métodos de tratamiento térmico para minimizan su volumen, entre otros (Samolada *et al.*, 2014). Los nutrientes contenidos en los lodos ofrecen la ventaja de poder ser utilizados en suelos agrícolas proporcionando los nutrientes que requieren las plantas para su crecimiento además que mejoran las características del suelo como su capacidad de absorción de agua. De esta forma las necesidades de espacio en la PTAR pueden ser relativamente menores dependiendo del método de estabilización seleccionado (Zuloaga *et al.*, 2012).

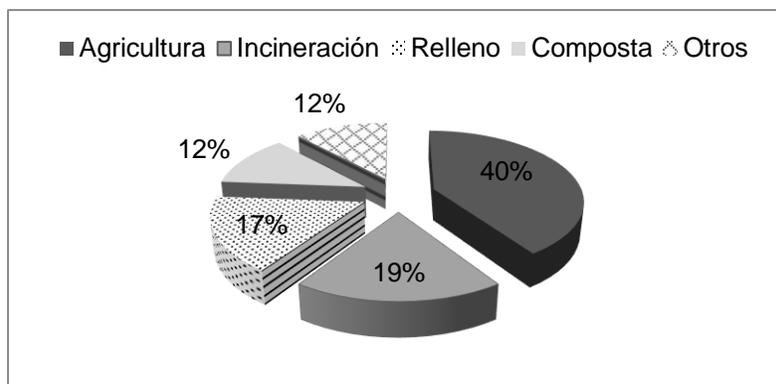


Figura 6. Métodos de eliminación o disposición típica de lodos residuales. *Fuente: Kelessidis et al., 2012*

1.3.3 Técnicas de aprovechamiento de lodos.

La producción de lodos en una planta de tratamiento, puede traer ciertos beneficios dependiendo del tratamiento o destino que se les asigne. Las principales formas de aprovechamiento son como fuente de energía o aplicación a suelo en la agricultura.

1.3.3.1 Fuente de energía.

La demanda de energía a nivel mundial mediante el uso de recursos no renovables ha influenciado a la comunidad científica, al desarrollo de técnicas en aprovechamiento de los lodos residuales, buscando alternativas que impulsen la utilización de los mismos como un valioso recurso de recuperación de energía renovable. Entre las técnicas más utilizadas se encuentran:

Gasificación. Oxidación parcial de un sustrato carbonoso en condiciones previamente establecidas y calculadas; de aire, oxígeno o en presencia de otros agentes gasificantes como el CO_2 o el vapor de agua. Esta reacción genera una mezcla de gases recibiendo el nombre de gas de síntesis. En función de su composición, poder calorífico y presencia de contaminantes (alquitranes, azufre, cenizas), sus gases pueden emplearse como combustibles en turbinas o calderas (Mills et al., 2014).

Pirólisis. Método desarrollado para la gestión de lodos y energía, por medio del cual el lodo se trata térmicamente (350-500 °C), transformando el lodo en; ceniza, aceites de pirólisis, vapor de agua y gases combustibles.

Incineración. Los biosólidos se queman en una cámara de combustión, suministrando aire (oxígeno) para formar principalmente CO₂ y agua, dejando sólo material inerte (ceniza). Actualmente, los métodos de incineración se basan en la recuperación de energía de los lodos en forma de calor o electricidad. O bien la utilización de la ceniza en materiales de construcción (Tyagi *et al.*, 2013).

Tratamiento hidrotérmico. Incluye el calentamiento de los lodos en la fase de agua a temperaturas entre 150 y 450 °C en ausencia de oxígeno u otro oxidante. Hidrólisis de lodos durante el tratamiento hidrotérmico resulta en la producción y acumulación de altas concentraciones de compuestos orgánicos disueltos en fase líquida. Generando el biogás y la reducción al mínimo de la cantidad de biosólidos (Fatih Demirbas *et al.*, 2011).

La recuperación de los lodos residuales es una buena alternativa para reemplazar los combustibles derivados del petróleo. Sin embargo requiere aun de desarrollo de investigación científica encaminada a la optimización de los procesos para la producción de biocombustibles eficientes y económicos a partir de lodos residuales (Tyagi *et al.*, 2013).

1.3.3.2 Aprovechamiento en la agricultura

Un ejemplo benéfico de los diversos usos de los lodos residuales es la incorporación al terreno para abastecerlo de nutrientes y para renovar la materia orgánica del mismo. Los lodos se pueden utilizar en terrenos agrícolas, bosques, campos de pastoreo, o en terrenos alterados que necesitan recuperación ya que mejoran las características del suelo, tales como la textura y la capacidad de absorción de agua, las cuales brindan condiciones más favorables para el crecimiento de las raíces e incrementan la tolerancia de la vegetación a la sequía. También provee nutrientes esenciales para el crecimiento vegetal, incluyendo el nitrógeno y el fósforo, así como algunos micronutrientes esenciales, tales como el níquel, el zinc y el cobre. La aplicación al suelo de los lodos es la opción preferida a nivel internacional, porque contribuye positivamente al reciclaje de nutrientes, ayuda a la fertilidad de los mismos y es una opción económica (Clarke *et al.*, 2014; Zuloaga *et al.*, 2012; Singh *et al.*, 2008). Aun cuando la aplicación al terreno requiere un capital relativamente menor, se puede necesitar un extenso esfuerzo laboral, por lo que la supervisión es esencial para el éxito de este tipo de aprovechamientos. Los lodos producidos en las PTAR, deben ser aprovechados para que no sólo sean un problema para

la población y el medioambiente. Se debe evaluar su aprovechamiento en plantas, tanto en la agricultura como en la generación de energía, entre otros posibles aprovechamientos.

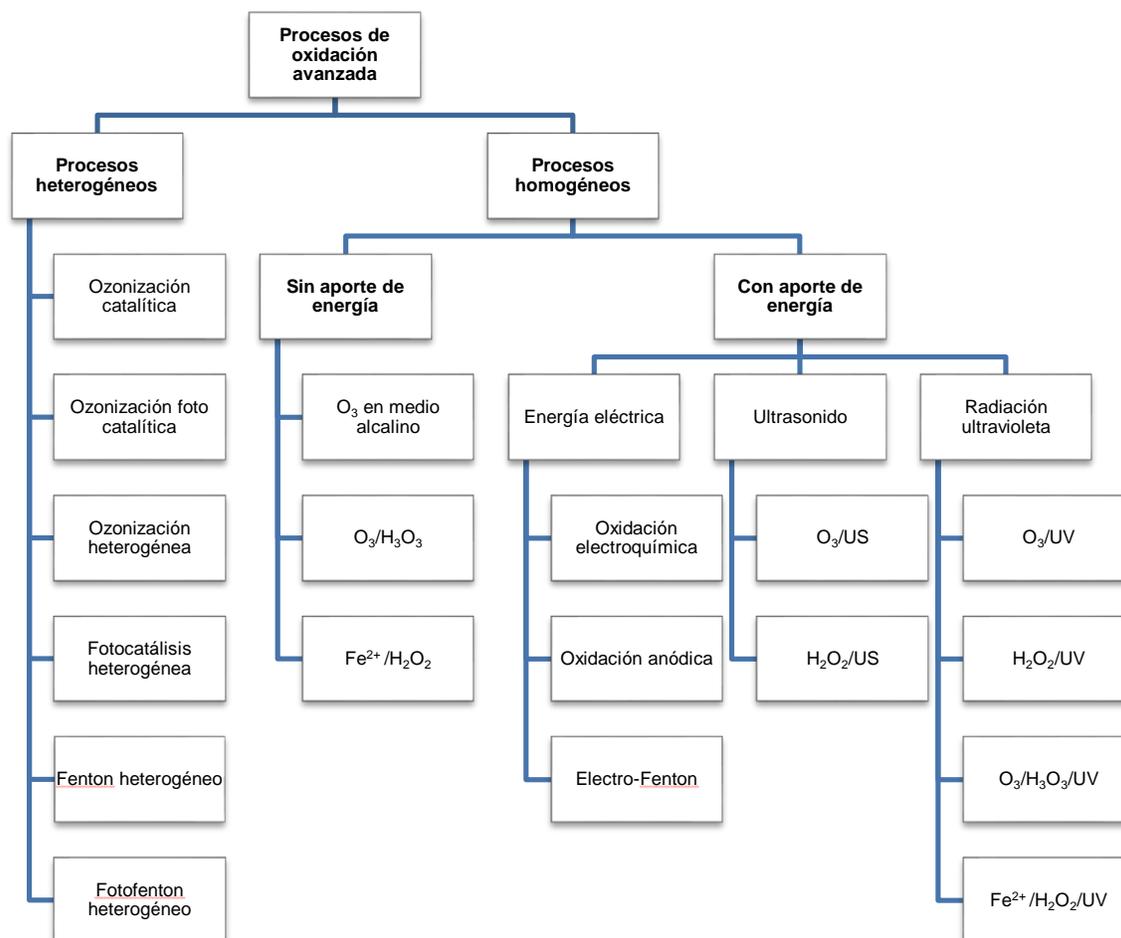
1.4 Procesos de oxidación avanzada (POA) en lodos residuales.

El concepto de POA fue introducido inicialmente por Glaze *et al.*, 1987. Ellos definieron a los POA como aquellos procesos que implican la generación de radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$ en cantidad suficiente para interactuar con los contaminantes del medio. (Un radical es una molécula con un electrón desapareado muy reactivo en un orbital exterior, que puede iniciar reacciones en cadena por eliminación de un electrón de otra molécula para completar su propio orbital. Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos por dobles enlaces, formando un peroxiradical, e iniciándose una serie de reacciones que generan estrés oxidativo en los microorganismos y degradación de moléculas orgánicas, incluso hasta la mineralización de contaminantes).

Los POA se trata de un grupo de métodos que tienen la misma característica química, la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ y se diferencian entre sí en la forma en que lo generan. Entre los más comunes encontramos; procesos electroquímicos, combinaciones de ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación ultravioleta y fotocatalisis. Una clasificación completa es indicada en la Tabla 6 incluyendo; procesos homogéneos (con o sin aporte de energía externa) y heterogéneos (Pérez 2012; Rodríguez *et al.*, 2010).

Todos los elementos químicos en función de su configuración electrónica pueden ceder electrones quedando con carga positiva o ganar electrones quedando con carga negativa (excluyendo los gases nobles). Cuando un elemento cede un electrón se dice que se oxida mientras que cuando gana se dice que se reduce. Los elementos que presentan gran facilidad para ceder electrones y oxidarse se les conoce como reductores, cuyo patrón es el hidrógeno. Mientras que los elementos que ganan electrones y se reducen se les conocen como oxidantes cuyo prototipo es el oxígeno. Al conjunto de un oxidante y un reductor se le conoce como sistema redox. Entre ambos elementos existe una transferencia de electrones que genera una corriente eléctrica, marcada por una diferencia de potencial entre ambos.

Tabla 6. Clasificación de procesos de oxidación avanzada.



Fuente: Rodríguez et al., 2010.

Cuando se ponen en contacto dos elementos en solución, con presencia de su forma elemental y la forma ionizada correspondiente, siempre hay uno que se oxida y otro que se reduce, lo que se manifiesta por el incremento en una de sus formas. El elemento que se reduce es el que posee una capacidad oxidante mayor. La capacidad oxidante es lo que se conoce como potencial de oxidación (E), que cuando más alto es, mayor es la capacidad oxidante del sistema y mayor es la concentración de la forma reducida. El potencial de oxidación se mide en voltios. La tabla 7 presenta potenciales de óxido-reducción de algunos agentes entre ellos el radical hidroxilo base en los POAs.

Tabla 7. Potenciales de oxidación - reducción de algunos agentes oxidantes.

Especies	E° (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical hidróxilo	2.8
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical per hidroxilo	1.7
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Fuente: Pérez García, 2012.

El estudio de los POA se ha incrementado en las últimas dos décadas como una alternativa eficiente para disminuir la cantidad de materia orgánica, poseen ventajas y desventajas (Tabla 8) debido a que se encuentran en su fase de desarrollo, siendo susceptibles a mejoras para poder explotar su máximo potencial.

Tabla 8. Ventajas y desventajas de los procesos de oxidación avanzada.

Ventajas	Desventajas
En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración). Permiten la desinfección por desactivación de bacterias y virus. Eliminan los posibles efectos sobre la salud que pueden ocasionar los desinfectantes y oxidantes residuales, como por ejemplo el cloro. Son capaces de eliminar contaminantes en muy baja concentración (ppb).	Elevados costos de operación, dependiendo de cada proceso concreto. Consumo eléctrico (procesos que aplica el consumo). Reactivos (oxidantes como H ₂ O ₂ o catalizadores como TiO ₂). Funcionan mejor a determinados pH.

Fuente: Rodríguez et al., 2010.

Después de observar las ventajas y desventajas se puede agregar que el usar energía solar como fuente de energía eléctrica y optimizando el pH se contribuye a optimizar los tratamientos de oxidación avanzada.

Los POA tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Existe evidencia acerca de investigaciones las cuales a través de tratamientos de oxidación avanzada aplicados en lodos residuales (Tabla 9) han obtenido resultados evaluando diferentes parámetros analizados por ejemplo:

Tabla 9. Algunas investigaciones aplicando POA en lodos residuales.

POAs	% de remoción	Medida de degradación	Referencia
Electro-oxidación (electrodos: grafito, acero inoxidable y PbO ₂)	76	DQO	Curteanu <i>et al.</i> , 2014
UV	88	Degradación del Bisfenol	Mohapatra <i>et al.</i> , 2011
Ultrasonido-ozono	32	COT	Xu <i>et al.</i> , 2010
Electro-oxidación (electrodos: Pb/PbO ₂)	77.5	DQO	Rahmani <i>et al.</i> , 2014
Ozono-biológico	60	DQO	Saktaywin <i>et al.</i> , 2005
Ozono	70	MLSS	Manterola <i>et al.</i> , 2008
Ozono-biológico	70	SS	Yan <i>et al.</i> , 2009
Ultrasonido-alcalino	56.5	DQO	Ma <i>et al.</i> , 2012
Ozono-biológico	85	MLSS	Muz <i>et al.</i> , 2013
Ozono	100	Estriol GC-MS	Qiang <i>et al.</i> , 2013
Electro-oxidación (electrodos: Ti/RuO ₂)	30	Sólidos totales	Bureau <i>et al.</i> , 2012
Electro-oxidación (electrodos: Ti/RuO ₂)	59	Compuestos fenolicos (GC/MS)	Drogui <i>et al.</i> , 2013
Procesos de electrólisis	56	VSS	Azizi <i>et al.</i> , 2014
Fenton	75	COT	Erden <i>et al.</i> , 2011

Fuente: Elaboración propia.

Entre los diversos procesos de oxidación avanzada en este trabajo es aplicado el tratamiento de electro-oxidación y oxidación con ozono en lodos residuales, mismos que a continuación son mencionados.

1.4.1 Electro-oxidación

La electrólisis es una tecnología electroquímica mediante la que se provoca una reacción química en un electrolito por intervención de la energía eléctrica y eliminando contaminantes, fundamentalmente a la destrucción oxidativa de compuestos orgánicos contenidos en efluentes. El tratamiento electrolítico de aguas residuales comenzó a ser estudiado en la década de los 70s, los rendimientos en la utilización de energía eléctrica eran bajos, sin embargo en los 90s con el uso de nuevos materiales de electrodos se consigue mejorar las eficiencias de resultados (Rodríguez *et al.*, 2010).

La electro-oxidación (también conocido como oxidación electroquímica) es una tecnología concebida tanto para la oxidación electroquímica en el tratamiento de efluentes residuales con carga orgánica como para la electro síntesis selectiva de productos de valor añadido. La electro-oxidación se enmarca dentro del grupo de los (POA) por lo tanto es posible generar radicales hidroxilos $\bullet\text{OH}$ bajo ciertas condiciones de operación y en ciertos materiales de electrodos, oxidando la materia orgánica hasta CO_2 , no siendo necesario el consumo de reactivos químicos y evitando la generación de lodos.

Los radicales hidroxilo oxidan a las sustancias orgánicas principalmente mediante sustracción de hidrógeno. Esta reacción genera radicales orgánicos, mediante los cuales la adición del oxígeno, originan radicales intermedios que terminan, por lo sucesivos pasos oxidativos, en dióxido de carbono, agua y sales inorgánicas. La transferencia de electrones al radical hidroxilo es otro camino de degradación oxidativa.

En los procesos de electro-oxidación, ocurren reacciones de oxidación y reducción. La diferencia de potencial aplicada genera una corriente eléctrica continua que circula entre los electrodos, siendo capaz de generar especies de alto poder oxidante en la superficie anódica como los radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$ o bien conducir a la generación en el electrolito de agentes oxidantes electrogenerados como hipoclorito (ClO^-) o peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), los cuales se encargan de oxidar la materia orgánica. Por otra parte, las características del efluente como concentración de materia orgánica, pH, temperatura, velocidad y

configuración del reactor afectan de forma notable a la extensión de cada uno de esos mecanismos.

La idea básica de los procesos de electro-oxidación es la oxidación total (mineralización) o parcial (conversión de la materia orgánica a compuestos más sencillos más fácilmente degradables y menos contaminantes) de la materia orgánica utilizando la corriente eléctrica. La Tabla 10 menciona sus ventajas y desventajas.

Tabla 10. Ventajas y desventajas de los procesos de electro-oxidación.

Ventajas	Desventajas
Relativamente fáciles de automatizar.	Costo de operación.
Tratan amplio abanico de contaminantes	Costo energético
Proceso fácil de interrumpir y reestablecer	Posible formación de subproductos (especies cloradas)
Combinación con otros procesos	Protocolo de limpieza de electrodos.

Fuente: Pérez García, 2012.

Comparados con los métodos tradicionales, los procesos electroquímicos se caracterizan por mayor versatilidad, automatización, y compatibilidad medio ambiental.

1.4.1.1 Celda electroquímica

Un sistema electroquímico está formado básicamente por un ánodo donde tiene lugar la oxidación, un cátodo donde tiene lugar la reducción, y una fuente de potencia encargada de suministrar la electricidad (Pérez García, 2012).

Consta de dos conductores llamados electrodos, cada uno de los cuales se halla sumergido en una disolución electrolítica, como se muestra en la Figura 6.

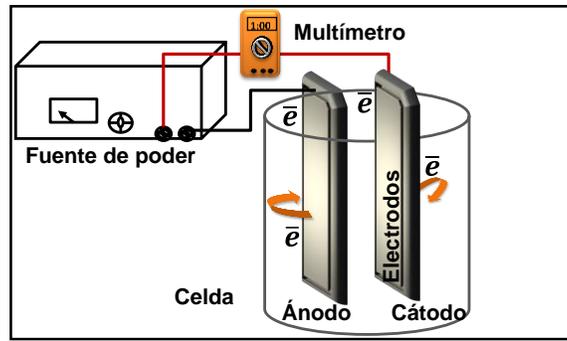


Figura 7. Celda experimental para tratamientos de electro-oxidación. *Fuente: Elaboración propia.*

1.4.1.2 Electrodo de Diamante Dopado con Boro (DDB)

Los electrodos son los materiales conductores de la electricidad a través de los que se verifica la transferencia electrónica con la disolución en la que se encuentran las sustancias a ser transformadas. Por tanto, puede decirse que los electrodos son los componentes más importantes del sistema electrolítico, lo que hace que su correcta selección sea un factor crítico a la hora de determinar la viabilidad del proceso, ya que influyen tanto en la selectividad como en el consumo específico de energía, en la eficacia de la corriente y por lo tanto en la economía del proceso.

Respecto al material del electrodo, los principales parámetros a considerar en la selección del material son: su estabilidad física y química, su conductividad, su capacidad catalítica y en especial la existencia de grandes sobre-potenciales de evolución de oxígeno e hidrógeno, para el proceso de oxidación del agua. Es precisamente en este campo donde se han producido mayores avances en los últimos años. Son muchos los materiales de electrodo analizados en la bibliografía, entre ellos Pt, TiO_2 , SnO_2 , RuO_2 , IrO_2 , etc., muchos presentan problemas entre los que se destaca bajo poder oxidante, reacciones muy lentas y generación de numerosos compuestos intermedios.

Entre los materiales estudiados, en los últimos años existen numerosos trabajos donde se utiliza el diamante dopado con boro (DDB) que presenta unas características prometedoras para su uso como material del electrodo.

Los electrodos de materiales basados en el carbono se utilizan en diversas tecnologías electroquímicas, empleadas en la disminución de la contaminación orgánica presente en

aguas residuales. El tamaño cristalino y la extensión del orden microestructural pueden variar de un material a otro, lo cual tiene importantes implicaciones para las cinéticas de transferencia de electrones en una reacción redox dada. La realización electroquímica de estos materiales se ha estudiado en detalle durante las últimas tres décadas y se ha avanzado mucho sobre su relación estructura-reactividad (Marselli, 2003, López, 2007). El uso de finas capas de diamante sintético conductor y semiconductor en electroquímica constituye un importante avance desde que se empezó a estudiar y utilizar a partir de los años 1996-1997. El diamante posee importantes propiedades como son su extrema dureza, alta resistencia eléctrica, es inerte químicamente, alta conductividad térmica, alta movilidad electrónica y transparencia óptica. Cada átomo de carbono en el diamante está enlazado tetrahédricamente a cuatro átomos más de carbono con hibridación sp^3 .

En las películas dopadas con boro, los átomos de boro (impurezas) sustituyen el lugar de algunos de los átomos de carbono durante el crecimiento de la película. El diamante es uno de los mejores aislantes de la naturaleza, pero cuando se encuentra dopado con boro adquiere propiedades electrónicas semimetálicas, convirtiéndose muy útil para medidas electroquímicas. Las finas películas de diamante dopado con boro poseen una morfología policristalina áspera, con granos limitantes en la superficie y una pequeña fracción en volumen de impurezas de carbono no diamante. La conductividad eléctrica de la superficie de la película y del interior depende del grado de dopaje y de las impurezas.

El material del electrodo ejerce gran influencia, ya que puede dar lugar a que los radicales hidróxilo sean adsorbidos química o físicamente en la superficie del electrodo. Dependiendo del tipo de interacción entre el electrodo y el radical hidroxilo se distinguen dos tipos de electrodos: activos y no activos como se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Características de los electrodos según los activos y los no activos.

Ánodos de Alto poder oxidante "no activos"	Ánodos de Bajo poder oxidante "activos"
Bajas entalpía de adsorción	Alta entalpía de adsorción
Actividad química elevada (combustión electroquímica)	Actividad química baja (conversión electroquímica)
No electro catalíticos Ejemplos: BDD, Sn O ₂ , Pb O ₂	Electro catalítico. Ejemplos: Pt, IrO ₂ , RuO ₂

Fuente: Pérez García, 2012

Cuando los radicales hidroxilo están adsorbidos químicamente en la superficie del electrodo causando cambios en la composición química de este último durante el proceso de tratamiento electroquímico se dice que los electrodos son activos. Por el contrario, cuando la interacción entre los radicales hidroxilo y la superficie del electrodo no es tan fuerte, se dice que los radicales hidroxilo están fisisorbidos, los electrodos se denominan no activos. En estos últimos los centros activos no reaccionan químicamente con los radicales hidroxilos y la composición química del electrodo permanece sin cambios durante el proceso de tratamiento electroquímico.

Este hecho es de gran importancia dado que en los electrodos activos es el nuevo compuesto químico generado en la superficie de éstos el que oxida los contaminantes. Además de la acción del radical hidroxilo, se ha comprobado que la oxidación de las diferentes especies contaminantes en electrodos de diamante puede ocurrir de forma:

a). Directa.- el contaminante es oxidado directamente en la superficie del ánodo mediante la generación de oxígeno activo fisisorbido en la superficie del ánodo (radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ adsorbidos en la superficie del ánodo) u oxígeno activo quimisorbido en la superficie del ánodo (oxígeno en la red del óxido de metal del ánodo). El primero de estos procesos, oxígeno activo fisisorbido produce la combustión completa de los compuestos orgánicos, mientras que el oxígeno activo quimisorbido produce una oxidación parcial de los compuestos orgánicos. (Figura 7).

b). Indirecta.- La oxidación no ocurre en la superficie del ánodo, en estos casos en el ánodo se generan especies oxidantes como peróxido de hidrógeno, ozono o cloro, proveniente de la oxidación de los cloruros presentes en el agua, que son liberados al agua y son éstos los que realmente oxidan a la materia orgánica presente en el agua (Haidar *et al.*, 2013). (Figura 7).

Una u otra vía se ven favorecidas en función de la composición del electrolito y de las condiciones de operación mantenidas (Cañizares *et al.*, 2010).

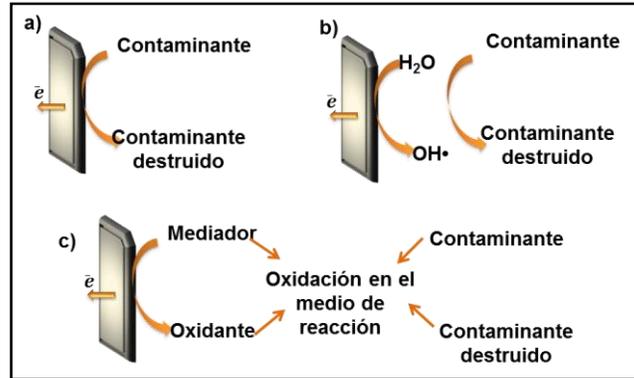
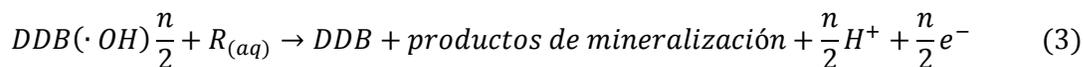
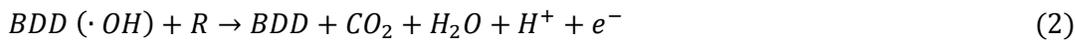


Figura 8. Mecanismos de eliminación de contaminantes mediante procesos electroquímicos: a) directo. b y c) Indirecta. *Fuente: Rodríguez et al., 2010.*

El ánodo DDB es un electrodo relativamente nuevo que posee alta estabilidad anódica y aceptable conductividad. Además su carácter es inerte y se conoce que tiene débiles propiedades de adsorción, lo que permite predecir que se trata de un electrodo inactivo ideal, en el que la oxidación de compuestos orgánicos tiene lugar por vía radical, a partir de la formación de radicales hidroxilo (Brillas *et al.*, 2011).

1.4.1.3 Mecanismo de reacción

En 2010 proponen un mecanismo para la oxidación de compuestos orgánicos relacionado con la evolución de oxígeno el cual indica que tanto la oxidación orgánica y la evolución de oxígeno toman lugar en la superficie del electrodo DDB vía la formación de radicales hidroxilo ecuación (1). La reacción de electrólisis que ocurre en el ánodo de DDB promueve la producción y adsorción del radical hidroxilo en la superficie del ánodo de DDB ($DDB \cdot OH$) el cual reacciona con la materia orgánica, indicándonos la oxidación que ocurre in situ en el medio ácido representada por $H^+ + e^-$.



La ecuación (3) está en competencia con la ecuación (4) que indica la oxidación del radical hidroxilo a oxígeno sin participación alguna de la superficie del ánodo. Los contaminantes orgánicos (R) son primordialmente destruidos por el radical hidroxilo ($\cdot OH$) electro

generado, que es la segunda especie de mayor poder oxidante conocida ($E^{\circ} = 2.80 \text{ V}$). La literatura propone que la oxidación electroquímica, con DDB, en la mayoría de los compuestos orgánicos permite primero la formación de ácidos carboxílicos y posteriormente la oxidación de estos ácidos orgánicos a bióxido de carbono (Comninellis y Chen 2010).

1.4.1.4 Variables de operación

Es importante seleccionar correctamente las variables de operación. Como por ejemplo pH, temperatura, densidad de corriente, tiempo de tratamiento entre otras variables de igual o mayor importancia. Las principales variables a considerar por ser las que más influencia ejercen en el proceso son: densidad de corriente generada (J) y el material anódico (Peralta *et al.*, 2011; Hassan *et al.*, 2012). El uso de elevados potenciales de oxidación favorece la aparición de oxidantes químicos inorgánicos, es decir favorece la oxidación indirecta, aunque trae asociada una disminución en el rendimiento electroquímico que favorece la evolución anódica del oxígeno.

El inconveniente que supone operar a alto voltaje o densidad de corriente reside en que los costos de un proceso electroquímico también se incrementan notablemente al operar a potenciales elevados o a densidades de corriente elevadas, ya que el consumo energético de una celda, es directamente proporcional al potencial aplicado, de acuerdo a la ecuación 4, donde W es el consumo energético, V es el potencial aplicado, J es la densidad de corriente y A es el área del electrodo:

$$W=J \cdot A \cdot V \quad (4).$$

1.4.2 Ozono

El ozono es un gas azulado. La molécula de ozono está formada por tres átomos de oxígeno. El potencial normal de reducción del ozono es 2.07 V, lo que le convierte en un potente oxidante que ha sido utilizado, desde principios del siglo XX, en el tratamiento de aguas de consumo y, desde 1960, en el tratamiento de aguas residuales.

La razón de sus particularidades radica en el hecho, de que las fuerzas de atracción entre átomos (enlace covalente) son muy pequeñas, lo cual hace a la molécula de ozono muy inestable. Dicha inestabilidad aumenta con el incremento de la temperatura y presión, llegando a su inestabilidad total por encima de los 200°C. Razón por la cual el ozono no puede ser almacenado y debe ser generado en el lugar de su aplicación. Su estado natural

es el gaseoso y se encuentra en el aire, cerca de la superficie de la tierra, en muy pequeñas cantidades.

El ozono es el segundo esterilizante más poderoso del mundo y su función es destruir las bacterias, los virus y los olores. La medición de ozono consiste en determinar la concentración (mg/L o g/m³) a la que se encuentra diluido en un gas o en un líquido. A la concentración de ozono disuelta en un líquido después de un proceso de ozonificación se le conoce como ozono residual. Investigaciones refieren alcanzar hasta el 98% de mineralización en compuestos químicos en medios acuosos cuando es acoplado con otros métodos como UV (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013).

Solubilidad de ozono en agua

La velocidad y grado de oxidación/mineralización de los contaminantes presentes en el agua dependen de la concentración de ozono disuelto, C_{O_3} , siendo el valor de C_{O_3} función de la solubilidad del ozono en agua $C^*_{O_3}$, del coeficiente volumétrico de transferencia del ozono $k_L a$, y de la velocidad de descomposición del ozono en agua $k_d C^n_{O_3}$. El balance de ozono en un elemento de volumen del reactor en un proceso isoterma tiene la expresión de la Eq. (1).

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_L a (C^*_{O_3} - C_{O_3}) - k_d C^n_{O_3} \quad (1)$$

La solubilidad del ozono en agua está condicionada por la presión parcial o la concentración que alcanza en el gas donde se encuentra.

El poder oxidante del ozono se ha utilizado para eliminar multitud de compuestos, sin embargo el tratamiento de aguas mediante ozonización presenta una serie de ventajas y desventajas resumidas en la Tabla 12.

Tabla 12. Ventajas y desventajas del proceso de oxidación con ozono.

Ventajas	Desventajas
Tecnología de reactores gas-líquido bien conocida.	Baja solubilidad del ozono en agua.
Flexibilidad para tratar distintos caudales y concentraciones.	Posible formación de bromatos.
Fácilmente automatizable	Costo de generación de ozono.
	Presencia de carbonatos, bicarbonatos y otros neutralizantes de radicales

Fuente: Rivera-Utrilla et al., 2013.

Cabe mencionar como ventaja también que en tratamientos de efluentes el ozono es generado dentro de la planta, existiendo así muy pocos problemas de seguridad industrial asociados con el envío y el transporte. En el siguiente apartado se describe como es generado a nivel experimental en laboratorio.

1.4.2.1 Generación de ozono

El ozono solo se puede producir en circunstancias extremas, que son recreadas en los generadores de ozono, las cuales lo producen a altos voltajes o bien lo producen con luz UV.

La forma más utilizada para obtener el ozono de forma artificial es por medio del generador de ozono, que pueden clasificarse de acuerdo a la frecuencia de operación de la fuente como sigue: generadores de baja frecuencia (50 a 60 Hz), mediana frecuencia (60 a 1000 Hz), y en alta frecuencia (más de 1000 Hz); dentro de estos son generadas descargas eléctricas de alto voltaje; y se hace pasar oxígeno a través de un campo eléctrico (generado entre un electrodo de media tensión diferencial de potencial de 10 a 20 kV y un electrodo de masa), de esta forma se generan diversas especies químicas excitadas o no (átomos, iones, radicales entre otros) que se recombinan para formar el ozono.

El ozono pasa del generador hacia la celda por medio de mangueras como se muestra en la Figura 8, por medio de un difusor el ozono se distribuye dentro de la celda, este dispositivo tiene en su superficie orificios del orden de las micras, por los cuales es liberado en forma de finas burbujas que entran en contacto con el agua.

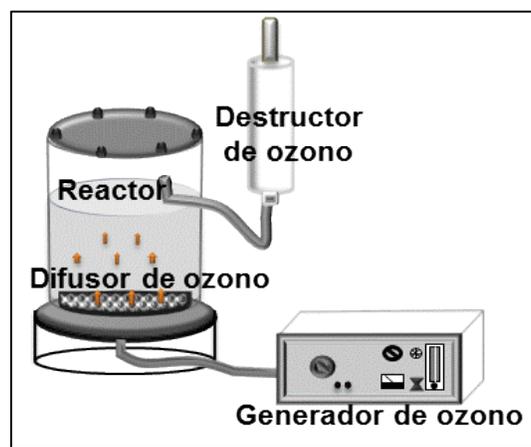
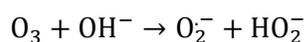


Figura 9. Partes del sistema de oxidación con ozono. *Fuente: Elaboración propia.*

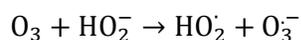
El destructor de ozono es un convertidor catalítico que regresa el gas de ozono al estado de oxígeno. El gas entra por la parte baja de la unidad de destrucción, pasa por un separador de neblina sigue por el equipo de calefacción para luego atravesar el catalizador. El catalizador se mantiene fijado por mallas que están ubicadas en las partes de arriba y abajo del dispositivo. Los tornillos que se encuentran en la entrada y salida de la unidad son de un conector tipo “Tri-Clamp” o FNPT. La unidad puede ser montada verticalmente en la pared, ocupando herramientas “unistrut” (de un solo soporte estructural) y requiere un mínimo de 1” de espacio libre. El destructor también puede ser montado directamente encima del tanque. El dispositivo destructor incluye un calefactor 110/220VAC. El calefactor opera constantemente y la temperatura máxima en la superficie de la unidad del destructor puede llegar hasta 150°F dependiendo de la temperatura ambiental.

1.4.2.2 Mecanismo de reacción

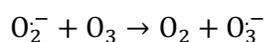
El ozono es muy inestable y le gusta dar marcha atrás en su forma original (O₂). Los compuestos orgánicos son oxidados mediante reacción directa con el ozono molecular o mediante reacciones indirectas con •OH produciendo la descomposición del ozono en condiciones alcalinas (Broséus *et al.*, 2009; Rokhina, y Virkutyte, 2010). La molécula de ozono reacciona selectivamente con compuestos que contienen enlaces C=C, ciertos grupos funcionales (por ejemplo, OH, CH₃, OCH₃) y aniones (los de N, P, O, S). Bajo condiciones alcalinas o en presencia de solutos que favorecen la generación de la reacción en cadena y formación del radical •OH, la reacción indirecta predomina debido a la naturaleza extremadamente rápida del •OH. Sin embargo debido a la presencia de varios tipos de radicales existentes en los efluentes como carbonatos y bicarbonatos, la oxidación por ozono molecular domina en bajas dosis (Umar *et al.*, 2013). La reacción entre el ion OH⁻ y el O₃ da como resultado el ion hidroperóxido, y considerada como la primera reacción del mecanismo.



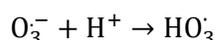
El ion HO₂⁻ entonces reacciona con O₃ da:

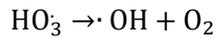
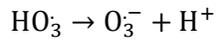


Además la descomposición del ozono se lleva a cabo debido a la reacción con O₂⁻ que nos lleva a la formación del ion O₃⁻



Por último el ion de ozono se descompone en la forma HO₃[·]. El cual se convierte en [·]OH.





Debido a su naturaleza electrófila (es afín con cargas negativas, por lo que tiene zonas deficientes de electrones), por lo general el ozono reacciona con anillo aromático por sustitución electrófila o de cicloadición 1,3-dipolar.

1.4.2.3 Variables de operación

Voltaje de alimentación.- permite obtener una mayor concentración de ozono. Este comportamiento, se debe a que se logra una mayor intensidad del campo eléctrico entre los electrodos de la celda, que a su vez proporciona un mayor estado de ionización del gas de alimentación y mayor número de reacciones químicas para la formación de las moléculas de ozono.

Gas de alimentación.- la formación de la molécula de ozono se realiza a partir del oxígeno.

Presión del gas de alimentación.- la concentración de ozono es inversamente proporcional a la presión del gas de alimentación. Al aumentar la presión del gas que se inyecta a la celda, sus moléculas se compactan cada vez más, lo cual limita la aceleración de los electrones que participan en la disociación de las moléculas de oxígeno. Lo anterior produce una débil ionización del gas de alimentación y como consecuencia una reducción en la concentración de ozono.

pH.- el ozono se descompone en valores de pH altos, dado que resulta más rápido porque los iones hidroxilo catalizan la descomposición de ozono para formar radicales hidroxilo, siendo oxidantes muy fuertes (Demeestere *et al.*, 2014).

Dosis de ozono.- Es un parámetro que varía mucho, según la calidad del efluente a tratar. Según la cantidad del efluente es importante considerar que se vaya a eliminar el O₃, por ello, se realiza en dosis relativamente muy pequeñas considerando el volumen a ser tratado (Gottschalk *et al.*, 2009).

Justificación



II. JUSTIFICACIÓN

A nivel mundial, la generación de lodos residuales es un problema que crece al mismo tiempo que el volumen de agua residual tratada se incrementa. Se estima que en Europa la producción de lodos asciende a 11.5 millones de toneladas por año, en los Estados Unidos es de alrededor de 6.5 millones de toneladas y en México cerca de 640 mil toneladas anuales (SEMARNAT 2008; LeBlanc *et al.*, 2009; Kelessidis *et al.*, 2012; Venkatesan *et al.*, 2014). Históricamente este subproducto del tratamiento se ha manejado al menor costo posible. Su principal uso en todo el mundo (más de 60%) es para fertilizar los campos agrícolas o áreas verdes. Esa práctica ayuda a los agricultores a reducir sus costos y mejora la fertilidad del suelo (Jiménez *et al.*, 2010). Los macronutrientes en los lodos residuales sirven como una buena fuente de nutrientes para las plantas y los componentes orgánicos ofrecen beneficios como acondicionadores del suelo (Singh *et al.*, 2008). Sin embargo, los lodos residuales tienden a concentrar potenciales contaminantes, como pesticidas, metales y otros compuestos. Entre ellos, los compuestos emergentes han desencadenado un gran interés en los últimos años (Martín de Vidales *et al.*, 2014).

Los compuestos emergentes incluyen a los denominados disruptores endócrinos (DE), los cuales alteran las funciones hormonales normales y el estado fisiológico de los seres humanos y la vida silvestre (Grover *et al.*, 2011). Como resultado de estos efectos se encuentran, la obesidad, cambios metabólicos, trastornos reproductivos y el desarrollo de cáncer (Schaffer *et al.*, 2014; Khalil *et al.*, 2014; Arrebola *et al.*, 2010; Dinwiddie *et al.*, 2014). Los EDC son extremadamente resistentes a los procesos de degradación biológica y por lo general escapan intactos en los efluentes y lodos de plantas de tratamiento convencionales (Klavarioti *et al.*, 2009).

Con base en lo anterior, se plantea un proceso de tratamiento que permita reutilizar los lodos residuales en aplicaciones benéficas que aprovechen sus nutrientes y minerales sin que ello represente un riesgo a la salud o al ambiente.

Hipótesis y objetivos



III. HIPOTESIS

La utilización de Procesos de Oxidación Avanzada, electro-oxidación con electrodos de diamante dopados con boro y oxidación con ozono permitirán, solos y acoplados disminuir la concentración de compuestos emergentes en particular Bisfenol A, Nonilfenol y Triclosán en lodos residuales.

IV. OBJETIVO

Disminuir la concentración de compuestos emergentes y la demanda química de oxígeno en lodos residuales, determinando las condiciones óptimas para la utilización de un tratamiento acoplado electro-oxidación y oxidación con ozono.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar las condiciones óptimas de electro-oxidación, con electrodos de diamante dopados con boro (DDB) en base en la demanda química de oxígeno en lodos de agua residual industrial y municipal.
- Evaluar la electro-oxidación en las condiciones óptimas (considerando pH, densidad de corriente). Considerando la disminución de concentración de compuestos emergentes en lodos de aguas residuales municipales e industriales.
- Determinar las condiciones óptimas de sistema acoplado electro-oxidación / ozono, en base en la demanda química de oxígeno.
- Evaluar el sistema acoplado en las condiciones óptimas (considerando pH y volumen de muestra). Considerando la disminución de concentración de compuestos emergentes, en lodos de aguas residuales industriales.

Metodología



V. METODOLOGIA

En este apartado es descrita la metodología a seguir en los sistemas experimentales llevados a cabo: En la Figura 9, el tratamiento de electro-oxidación a escala de laboratorio, está conformado por medio de una celda electroquímica con electrodos rectangulares de diamante dopado con boro soportado sobre silicio (DDB/Si) tipo bach con capacidad de 0.9L. La Figura 10 el sistema acoplado está conformado, con electrodos rectangulares de diamante dopado con boro soportado sobre silicio (DDB/Si) tipo bach y sistema de ozono generado por Pacific Ozone Technology modelo LAB21 que envía a la columna 5.24 g/h de ozono, con capacidad de 10L.

Figura 10. Diagrama de la metodología usado para tratar el lodo residual por medio de electro-oxidación.



Figura 11. Diagrama de la metodología usado para tratar el lodo residual sistema acoplado.



5.1 Materiales y métodos

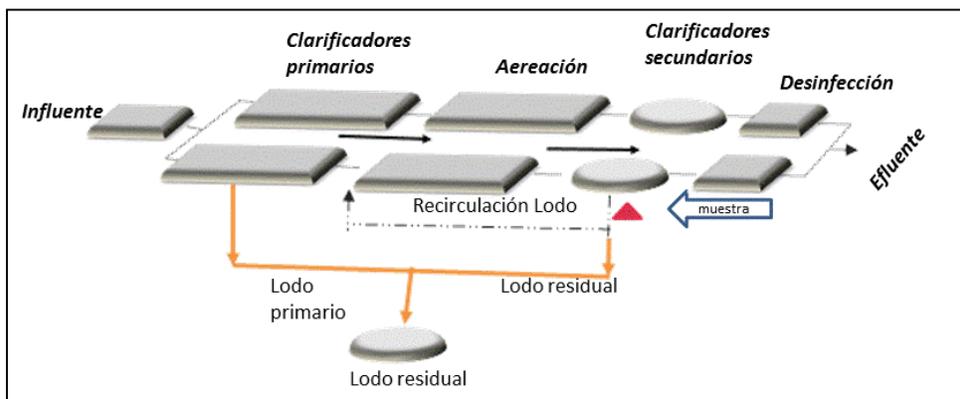
5.1.1 Toma de muestra

Las muestras de lodos residuales fueron obtenidas en la salida de los clarificadores secundarios de las plantas tratadoras de aguas (Figura 11 y 12).

Recordemos que el tiempo de retención hidráulico en el clarificador secundario del lodo residual suele ser mayor (4 - 6 horas aproximadamente), frente a (1 y 2 aproximadamente) horas del clarificador primario.

Si el flóculo decanta demasiado rápido en el clarificador, muchas partículas pequeñas permanecerán en la parte superior. Por otra parte, si el flóculo no decanta suficientemente rápido, los sólidos se escaparán por el efluente. De forma ideal, el flóculo debería englobar partículas más pequeñas y otros organismos a medida que el lodo decanta en el fondo del tanque. Razón por la cual el tratamiento secundario es el proceso más eficiente para separar materias orgánicas disueltas de las aguas residuales.

Figura 12. Diagrama de planta tratadora de aguas residuales por lodos activados



Fuente: Elaboración propia.

Las muestras de lodos municipales se obtuvieron de la PTAR Cerro de La Estrella. Esta planta trata una mezcla de agua residual doméstica, industrial hasta un nivel terciario con un caudal nominal de 2 m³/s (Figura 12). Las muestras de lodos residuales industriales fueron obtenidas de la PTAR Reciclagua ubicada en Lerma, Estado de México. Esta planta trata las aguas residuales de 165 empresas aproximadamente en el sector industrial con capacidad de 0.4 m³/s (Figura 13). El procedimiento para la toma de muestra se realizó de

acuerdo a la NMX-AA-003-1980. Las muestras para medir los compuestos emergentes fueron recolectadas en envases de vidrio, almacenadas a 4 ° C.

Figura 13. Cerro de La Estrella



Figura 14. Planta Reciclagua



Fuente: Elaboración propia.

5.1.2 Pruebas de electro-oxidación

El sistema experimental empleado en tratamientos realizados en este trabajo consistió en:

- Probeta de 1 litro de capacidad como reactor
- Ánodo y cátodo de diamante dopados de boro (DDB) soportados sobre una película de sustrato de niobio.
- Fuente de alimentación: aplicando intensidades de corriente de 0.5, 1.0 y 2 A.
- Electrolito (lodo residual), a distintos valores de pH; 7.5, 5 y 3. Ajustando el pH con una solución de ácido sulfúrico.
- Agitador magnético
- Imán

En la Figura 14 se muestra un esquema de los principales componentes que conformaron el sistema experimental de oxidación electroquímica en condiciones óptimas; Ánodo y cátodo de diamante dopados de boro (DDB) soportados sobre una película de sustrato de niobio, a un pH 3, intensidad de corriente de 2A, densidad de corriente de 20 mA/cm² con un volumen de 0.6L.



1. Fuente de poder,
2. Electrodo de diamante dopados de boro (DDB) área de 50cm^2 cada uno,
3. Agitador magnético,
4. Parilla.

Fuente: Elaboración propia.

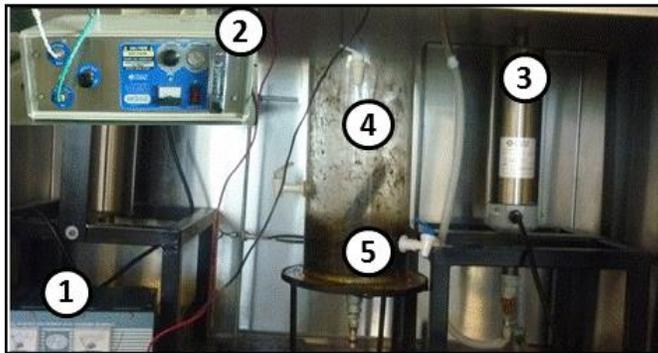
Figura 15. Componentes de la celda electroquímica.

5.1.3 Pruebas con ozono / electro-oxidación

El sistema experimental empleado en los distintos experimentos realizados en esta tesis consistió principalmente de los siguientes componentes:

- Reactor tipo batch utilizando 0.9 L Ánodo y cátodo de diamante dopados de boro (DDB) soportados sobre una película de sustrato de niobio.
- Fuente de alimentación
- Electrolito (lodo residual)
- Generador de ozono modelo Lab21
- Destructor de ozono modelo d4120z número de serie 1687

La Figura 15 muestra un esquema de los principales componentes que conforman el sistema ozono /electro-oxidación. En condiciones óptimas de electro-oxidación a un pH3, intensidad de corriente de 2A, densidad de corriente de 20 mA/cm^2 con un volumen de .6L. Por su parte el ozono generado a partir de aire utilizando un generador tipo corona de descarga marca Pacific Ozone Technology modelo LAB21 regulando el flujo de aire a 8 SCFH y un porcentaje de generación de ozono en la salida del 90%, señal enviada al generador de ozono de 3.8 V y presión del reactor 8-12 psi; el equipo provee 5.24 g/h de ozono. En un reactor tipo batch con un volumen de 0.9L de muestra.



1. Fuente de poder,
 2. Generador de ozono
 3. Destructor de ozono,
 4. Reactor / electrodos
 5. Difusor de ozono.
- Fuente: Elaboración propia.*

Figura 16. Componentes del reactor de ozono / electro-oxidación

5.1.4 Métodos analíticos

Existe una serie de parámetros generales comunes a todos los experimentos realizados, principalmente para la caracterización de efluentes a tratar en cada caso. Entre ellos se encuentran pH, sólidos totales disueltos (TDS), turbidez, color, etc. Por otra parte, se encuentran las variables específicas de cada proceso que han sido controladas a lo largo del tiempo de experimentación.

La Tabla 13 muestra los parámetros considerados en esta investigación.

Tabla 13. Técnicas y equipos utilizados.

Parámetro	Técnica o equipo
pH	Método Normalizado PHM210 Potenciómetro
DQO ST, SV	NMX-AA-030-SCFI-2001 (HachTotal COD). Métodos estándar 2540 G
Compuestos emergentes	HP 6890 cromatografía de gases, detector espectrometría de masas, (Durán et al., 2009).
Color- turbiedad	HACH DR/4000U 110
Espectroscopia UV-VIS	NMX-AA-044-SCFI-2001 (UV-Vis Perkin-Elmer 25)
Microscopia electrónica de barrido	JEOL JSM-6510LV a 15kV

Resultados y análisis de resultados



VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos son presentados a continuación:

En este apartado son presentados los resultados obtenidos, en primer instancia en lodos de aguas residuales industriales y municipales, posterior los del sistema acoplado electro-oxidación / ozono, el cual incluye el artículo obtenido de los mismos.

6.1 Tratamiento electro-oxidación.

Las variables de proceso fueron el pH y la densidad de corriente, en el caso del valor de pH se evaluó a 3, 5 y 7 (pH natural), mientras que la densidad de corriente fue de 5, 10 y 20 mA cm².

La figura 16 y 17 muestra los resultados en la disminución de la DQO en función del tiempo de tratamiento para lodos industriales así como para los lodos municipales. Como se puede observar en ambos casos hay una disminución en este parámetro, en el caso de los lodos residuales industriales a los 30 minutos de tratamiento se remueve el 42% de la DQO soluble, finalizando después de los 60 minutos con una reducción del 67%, mientras que en los lodos municipales la reducción es del 63 % en los primeros 30 minutos, para concluir con un 80% después de los 60 minutos. En ambos casos el valor del pH en el cual se obtuvieron mejores resultados fue de 3. Por ello, se tomó este valor como referencia para los siguientes experimentos.

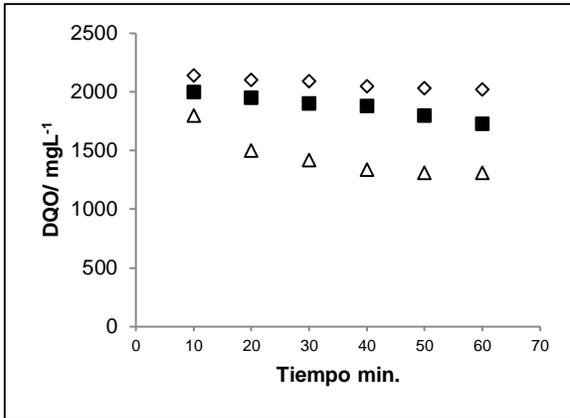


Figura 17. Variación de DQO durante la electrooxidación en lodos residuales **industriales** a diferentes valores de pH (◇) 7, (■) 5, (Δ) 3.

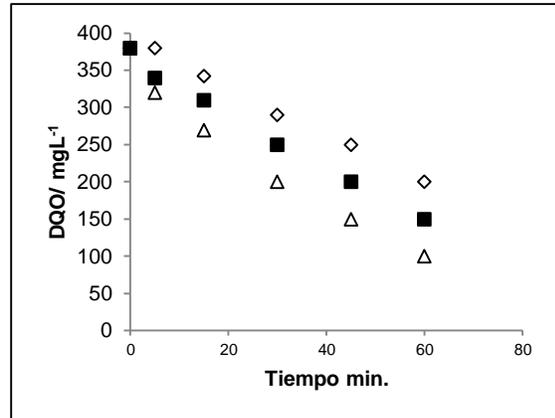


Figura 18. Variación de DQO durante la electrooxidación en lodos residuales **municipales** a diferentes valores de pH (◇) 7, (■) 5, (Δ) 3.

Se realizaron pruebas a distintos valores de densidad de corriente como se muestra en la figuras 18 y 19 siendo evaluados a un valor de pH 3, fueron probadas a valores de 5, 10 y 20 mA/cm². Mismos datos que corresponden a 0.5, 1 y 2 A de intensidad de corriente.

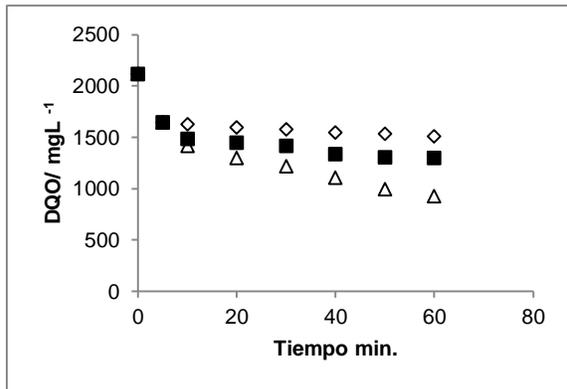


Figura 19. Variación de DQO durante la electrooxidación en lodos residuales industriales a diferentes valores densidad de corriente (◇) 5, (■) 10, (Δ) 20 mA/cm².

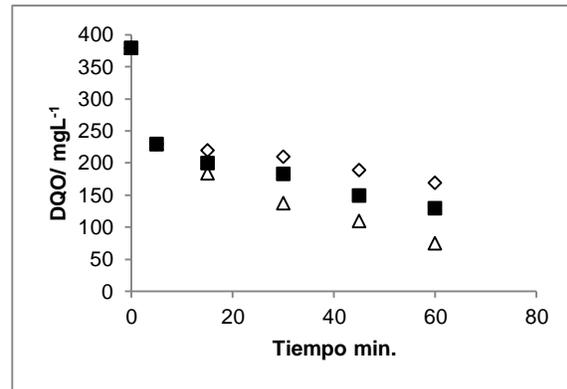


Figura 20. Variación de DQO durante la electro-oxidación en lodos residuales municipales a diferentes valores densidad de corriente (◇) 5, (■) 10, (Δ) 20 mA/cm².

Como se puede observar cuando se ajustó el valor del pH 3 observándose mejores resultados lo cual es atribuible y coincide con la reacción de los DDB + H₂O propuesta por Comninellis el cual indica que la oxidación ocurre in situ en el medio ácido representada por $H^+ + e^-$, como se representa en la ecuación (1)



Esto permitió obtener los parámetros óptimos para el tratamiento de los lodos como se indica en la Tabla 14.

Tabla 14. Condiciones óptimas de tratamientos

CONDICIONES DEL TRATAMIENTO:	
V = 600ml	∇DQO=67% y 80%
J = 20 uA/cm ²	I = 2 A
t= 60min.	Electrodos: DDB
BACH	pH=3

Una vez obtenidas las condiciones óptimas (Tabla 14) y observar la disminución de la DQO total de 67% y 80% en lodos industriales y municipales respectivamente, se procedió a realizar pruebas para poder tener muestra suficiente de lodos tratados; con la finalidad de ser cuantificados por GC-MS las concentraciones de bisfenol, nonilfenol y triclosán mismas que resultaron: (9, 61 y 28) para lodos industriales y de (63, 52 y 30) para lodos municipales, respectivamente.

Podemos notar que en los lodos municipales hubo mayor disminución de la DQO y a su vez mayor disminución en las concentraciones de los compuestos emergentes, en tan solo una hora de tratamiento adjudicándolo a la menor cantidad de materia orgánica y otros compuestos contenidos en este tipo de lodos a diferencia de los lodos industriales, aun sin alcanzar en ambos casos la degradación completa de los compuestos, lo podemos atribuir como reporta Muruganathan *et al.*, 2008 que en este tipo de compuestos les llevo la degradación completa 4hrs de tratamiento. Mientras que el valor de pH podría estar siendo una limitante para lograr la degradación dado que se favorece la mineralización de estos compuestos derivados del fenol a valor de pH neutros (Umar *et al.*, 2013; Ning *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2012), mientras que el valor del pH en estas pruebas oscilo en 3.

6.2 Tratamiento con ozono.

La pruebas realizadas con los lodos residuales con ozono fueron en un reactor tipo bach de 900ml, con un porcentaje de generación de ozono en la salida del 90%, señal enviada al generador de ozono de 3.8 V y presión del reactor 8-12 psi; el equipo provee 5.24 g/h de ozono.

Fueron realizadas pruebas a distintos valores de pH 3, 5 y 7.5 (pH natural). Con dosis constante de ozono, en un tiempo de 60 minutos. En la Figura 20 podemos observar el comportamiento de la DQO soluble durante el tratamiento con ozono a través del tiempo, cuando se trabaja con el valor de pH natural de 7.5 en los primeros minutos no reduce tanto

como cuando se usan valores de pH 3 o 5, la razón; el ácido sulfúrico utilizado para el ajuste del valor del pH 3 y 5 permite en minuto cero disminución de 8% en el valor de pH 5 y de un 13% en el caso de valor del pH 3, lo cual ayuda considerablemente al resultado final en ambos casos, pero sin superar el resultado obtenido con el valor del pH natural. Cuando se trabaja con el pH natural el resultado obtenido es mejor lo cual coincide con lo reportado por Anglada *et al.*, 2012; Umar *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2012, quienes obtuvieron mejores resultados a el valor del pH neutro en tratamientos con ozono.

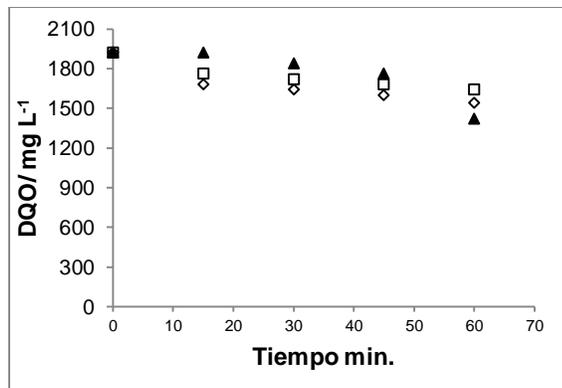


Figura 21. Variación de DQO durante tratamiento con ozono en lodos residuales industriales a diferentes valores de pH (▲) 7.5, (□) 5, (◇) 3.

De la muestra final se obtuvo los valores de la DQO de 26% al pH natural de 7.5, de 15% a un pH 5 y un 20% a pH 3; una ventaja que tiene el pH natural es que no es necesario un reactivo adicional para ajustar el valor del pH, razón por la cual fue considerado el mismo valor de pH para posteriores pruebas.

6.3 Tratamiento acoplado electro-oxidación/ ozono.

Considerando lo anterior, se llevó a cabo el tratamiento acoplado electro-oxidación y ozono en un reactor tipo bach de 900mL. La electro-oxidación fue realizada con los electrodos de diamante dopados con boro a una densidad de corriente de 20 mA/cm², por su parte el ozono de igual forma se aplicó con las mismas condiciones antes mencionadas de salida del 90%, señal enviada al generador de ozono de 3.8 V y presión del reactor 8-12 psi; el equipo provee 5.24 g/h de ozono. En un período de tiempo de 60 minutos. mg L⁻¹.

En la Figura 21, señala los resultados en la disminución de la DQO en función del tiempo de tratamiento para el tratamiento acoplado. El tratamiento acoplado en los primeros 30

minutos logra un 30% de disminución en la DQO, finalizando con un 62% acoplado ozono/DDB a los 60 minutos.

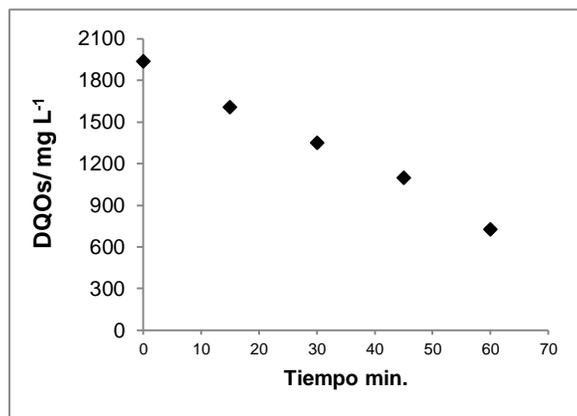


Figura 22. Variación de DQO durante tratamiento acoplado en lodos residuales industriales a valor de pH 7 y a 2ª de intensidad de corriente.

De esta forma fue como se obtuvieron las condiciones óptimas del tratamiento acoplado (Tabla 15).

Para continuar con la realización de pruebas y obtener la muestra suficiente y ser cuantificadas por GC-MS las concentraciones de bisfenol, nonilfenol y triclosán mismas que resultaron: 86, 68 y 67 ng g⁻¹ respectivamente. Los resultados obtenidos del tratamiento acoplado electro-oxidación/ozono en disminución de concentraciones de compuestos emergentes son mejores que las obtenidas en tratamiento solo de electro-oxidación.

Tabla 15. Condiciones óptimas de tratamiento acoplado.

CONDICIONES DEL TRATAMIENTO:	
V = 900ml	∇DQO= 62%
J = 20 uA/cm ²	I = 2 A
t= 60min.	Electrodos DDB/O ₃
BACH	pH=Natural 7.5
Ozono= 5.24 g/h	

6.4 Carta de envió.

Dear Dr. Carlos E. Barrera-Díaz,
Research Paper

Your submission entitled "A coupled ozonation-electrooxidation treatment for removal of bisphenol A, nonylphenol and triclosan from wastewater sludge" has been received by Journal of Hazardous Materials

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/hazmat/>.

Your username is: cbd0044@yahoo.com

If you can't remember your password please click the "Send Password" link on the Login page.

For guidelines on how to track your manuscript in EES please go the following address: http://help.elsevier.com/app/answers/detail/p/7923/a_id/89

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System
Journal of Hazardous Materials

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>

Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

6.5 Artículo

Journal of Hazardous Materials



Source Normalized Impact per Paper (SNIP): 2.411

SCImago Journal Rank (SJR): 1.868

Impact Factor: 4.331

5-Year Impact Factor: 5.123

A coupled ozonation-electrooxidation treatment for removal of bisphenol A, nonylphenol and triclosan from wastewater sludge

C. de Leon-Condes¹, C. Barrera-Díaz^{1*}, J. A. Barrios², E. Becerril² and H. Reyes-Pérez.³

¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco, Km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P 50200, Toluca, Estado de México, México.

²Treatment and Reuse Group, Instituto de Ingeniería UNAM. Circuito Escolar, Ciudad Universitaria. 04510. México, D.F.

³Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Avenida Paseo Toluca S/N, 50180 Toluca, Estado de México, México

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: cebarrerad@uaemex.mx

ABSTRACT

Some organic emerging micropollutants are persistent during the biological process used in sewage treatment plants and have the tendency to accumulate in the sludge. Since, a common method of final sludge disposal is the land application, there are potential risks associate with the presence of contaminants within the sludge. In this work the removal efficiency of endocrine-disrupting chemicals, namely bisphenol A, nonylphenol and triclosan from sludge was investigated using ozonation and electrooxidation using boron doped diamond electrodes. Both procedures were studied to determine the optimal conditions (pH, current density and ozone flow) for removing these chemicals in an hour. With the obtained

conditions, a coupled system electrocoagulation-ozonation was used with the goal to have a better pollutant elimination. Obtained results show that endocrine disrupter compounds could be effectively removed by the coupled system; the observed diminutions were, Bisphenol A 86%, nonylphenol 68% and triclosan 67%. Also improvements in the quality of aqueous phase were obtained, for instance, the chemical oxygen demand, color and turbidity, were abated in 62%, 61% and 66% respectively. Moreover, an additional advantage of the coupled system is that it did not generate any secondary pollution.

Keywords

Boron Doped Diamond Electrodes; Endocrine-disrupting chemicals; Antibiotics; Remediation; Ozone

1. Introduction

Wastewater treatment plants generate sludge as by-product of biological process in solid, semi-solid, and liquid forms [1]. As a result of the worldwide increasing of wastewater sanitation, there is a rising in sludge generation. Annual sludge production varies but available data indicates that the United States and Europe produce 6.5 and 11.5 million tons annually respectively [2–4]. On the other hand, Mexico produces an estimate of 640,000 tons per year [5]. The management of sludge in economical and environmentally acceptable forms has become in one of the most important issues in the wastewater treatment facilities, since the management, and final disposal of sludge could represent up to 60% of the operation costs of the treatment plant [6, 7]. Moreover, the most severe regulations on sludge disposal and the increasing public and media concern in environmental care, have converted to wastewater sludge in one of the most challenging problems in environmental sciences.

Sludge results from biological treatment in which the organic matter is the food supply; however, sludge contains original contaminants that resist the wastewater treatment process. Obviously, a sludge management is necessary for obtaining solids suitable for reuse or final disposal. Traditional sludge stabilization methods include the addition of alkalis (generally lime or quicklime), the use of biological processes and thermal treatment [8–10]. Land application of biosolids (sewage sludge) is the preferred option for its management, as it recycles nutrients and improves soil properties and fertility [11]. Also this use is recommended since it is the most economical sludge disposal method [1,12]. However, recent studies have indicated the presence of several emerging organic micropollutants such as endocrine- disrupting compounds (EDCs) in sewage sludge at concentrations ranging from nanograms to grams per kilogram. Among these pollutants, nonylphenol (NP), triclosan (TCS) and bisphenol A (BPA) are of primary environmental concern due to their high toxicological properties [13]. EDCs may alter the normal hormone functions and

physiological status in humans and wildlife [14]. Among these, obesity, metabolic changes and reproductive disorders are considered a risk factor for cancer development [15–18].

One of the major concerns of EDCs is that they are highly resistant to biological degradation processes and usually escape intact from conventional treatment plants, and also that due to its hydrophobic nature tend to accumulate in sludge [19]. Advanced Oxidation Processes (AOPs) have shown effectiveness in the degradation of numerous organic and inorganic compounds including pharmaceuticals from wastewater, based on the generation of radicals, mainly the $\bullet\text{OH}$ radical, with high oxidizing power [20].

A previous electrooxidation study using titanium anodes demonstrated that electrochemical treatment is effective in removing pathogens and unpleasant odors, induces particle agglomeration, and enhances the filterability of wastewater sludge during dewatering [8]. More recently, boron-doped diamond (BDD) anodes have been used in electrochemical technologies for wastewater treatment, since they have an inert surface, corrosion stability, and high O_2 -evolution overvoltage, which make it an excellent material for $\bullet\text{OH}$ generation [21]. On the other hand, ozone is currently a standard oxidizing agent for the advanced treatment of wastewater, and has been successfully applied in practice for sludge treatment in some European countries and Japan [22].

Most of the studies in removal of organic emergent micropollutants have mainly focused in its elimination from wastewater and drinking water. Nevertheless, as several studies have demonstrated that sewage sludge contains appreciable amounts of these dangerous chemicals, there is a concern for its impact in the environment. Therefore, it is necessary to develop suitable technologies for the sludge treatment that could eliminate or reduce at acceptable levels the amount of emergent pollutants. This management could also allow producing solids for land application, with high value for agriculture. Thus, the aim of this work is to apply of a coupled ozone-BDD electrooxidation treatment to reduce the amount of EDCs present in wastewater sludge as a promising alternative with cost-effective value.

2. Materials and methods

2.1 Collection of sludge samples.

Waste activated sludge was obtained from a wastewater treatment plant, which handles the discharges from 165 industrial facilities. The system consist of the following treatment operations: shredder, sand screen, oil and grease separator, primary sedimentation, two biological activated sludge reactors, secondary clarifiers and a disinfection tank. Samples were collected from the sludge purge of the secondary clarifier in glass containers and cooled down to 4 °C, then transported to the laboratory for analysis and treatment.

2.2 Water and sludge analysis.

In order to verify the efficiency of the electrooxidation, ozonation and coupled processes on the removal of emerging organic micropollutants, the following analyses were carried out:

Soluble COD. Samples were centrifuged to separate the solids from the liquid phase. The COD in the liquid phase was measured. This parameter was determined by the open reflux method according to the American Public Health Association (APHA). In this method, the sample is refluxed with potassium dichromate and sulfuric acid for 2 hour by the dichromate micro-digester, and then a colorimetric method is applied using commercially available digestion vials (Hach Total COD). [23].

Turbidity and color. The color and turbidity were monitored at 465 and 860 nm wavelengths, respectively using a HACH DR/4000U 110 spectrometer.

Total Solids and Volatile Solids. The total solids and volatile solids were determined gravimetrically [24]. Evaporating dishes and watch glasses were baked at 550 °C for 1 hour in a muffle furnace and cooled in a desiccator. For total solids the samples were heated to 105 °C and held for one hour, then weighed on an analytical balance which had been calibrated with 2 and 1000 mg class S weights. Volatile solids were determined by heating to 550 °C and holding for one hour.

pH. The pH measurements were carried out in a PHM210 Standard pH Meter. A calibration is performed to compensate for changes in potential within the measuring and reference electrodes.

Gas Chromatography. Gas chromatography samples were prepared with an accelerated solvent extraction followed by solid phase extraction with derivatization, since this technique reduces extraction time and volume, compared to Soxhlet systems, and it is adapted from a technique reported elsewhere [24]. Samples were analyzed with an HP 6890 gas chromatograph coupled to an HP 5973 selective mass detector. An HP5-MS capillary column was used (30 m x 0.25 mm, 0.25 µm). A 1 µL sample was injected at 250 °C and helium was used as carrier gas (1 mL/min). Oven ramp was set at 100 °C for 1 min, 20 °C/min up to 280 °C and hold for 10 min. Detector temperature was 230 °C while the quadrupole temperature was 150 °C. Single ion monitoring mode was applied for the qualitative analyses.

UV-Vis Spectroscopy. UV-Vis absorbance spectra of the raw and treated water phase of sludge were measured using a Perkin Elmer Lambda 25 UV/Vis spectrometer.

Scanning Electron Microscopy and EDX analyses. These analyses were performed using a JEOL JSM-6510LV microscope (for morphology) with an Oxford INCA pentaFETX3 EDX (for qualitative chemical analysis). SEM microphotographs were used to evaluate the morphology of sludge, while the EDS offers an *in situ* chemical elemental analysis

All the analyses were carried out following the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Procedures. [23]

2.3 Electrooxidation processes.

The experiments were performed using a sample of 0.9 L during 60 minutes. Samples for analysis were taken every 15 minutes. Electrooxidation took place in a batch cylindrical electrochemical reactor, containing 2 parallel monopolar Boron Diamond Doped (BDD) electrodes (film supported on a niobium substrate). Each electrode was 20.0 cm by 2.5 cm with a surface area of 50 cm². All together, the total anodic surface (A_a) was 100 cm². A direct-current power source supplied the system with 0.5, 1.0 and 2.0 amperes, corresponding to current densities of 5, 10, and 20 mA cm⁻², respectively. Electrooxidation was evaluated at different pH values (7.5, 5.0 and 3.0).

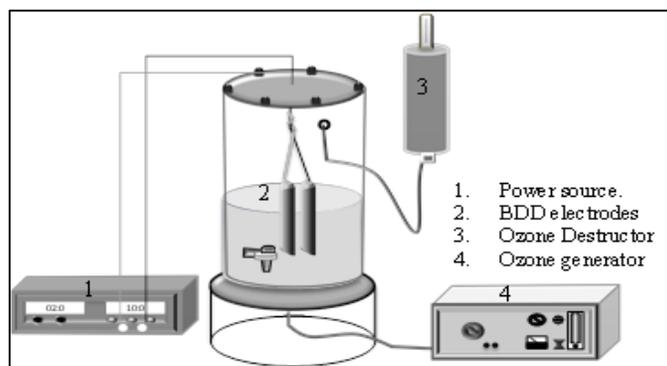
2.4 Ozone processes.

The experiments were performed using a sample of 0.9 L for 60 minutes. Samples for analysis were taken every 15 minutes. A batch cylindrical reactor was fed with ozone gas, supplied at the bottom of the reactor through a porous plate glass diffuser. The process of dissolving the ozone gas into solution was obtained by bubbling ozone gas through a column of water via diffusion by a porous plate glass diffuser. Ozone was produced by a Lab21 ozone generator, providing 5.2 g O₃ h⁻¹ using air (21% O₂) as feed to a flow of 0.283 Nm³ h⁻¹ and 1.4 kPa. Ozonation was performed at different pH values (7.5, 5.0 and 3.0). The upper part of the reactor was connected to an ozone destruction system (d4120z ozone decomposer, voltage 230(V), serial number 1687) to reduce potential release to the atmosphere.

2.5 Electrooxidation-ozone process.

The experiments were performed using a sample of 0.9 L for 60 minutes. Samples for analysis were taken every 15 minutes. Combining the optimal conditions obtained in the previous processes the tests were carried out. A batch cylindrical reactor was fed with ozone gas supplied at the bottom of the reactor through a porous plate glass diffuser. Inside the reactor the 2 parallel monopolar Boron Diamond Doped electrodes were inserted. All experiments were carried out by duplicate and the mean values are reported in all figures. Figure 1 shows the schematic diagram of the reactor used in the coupled process.

Fig. 1. Schematic diagram of the coupled electrooxidation-ozone process



3. Results and discussion

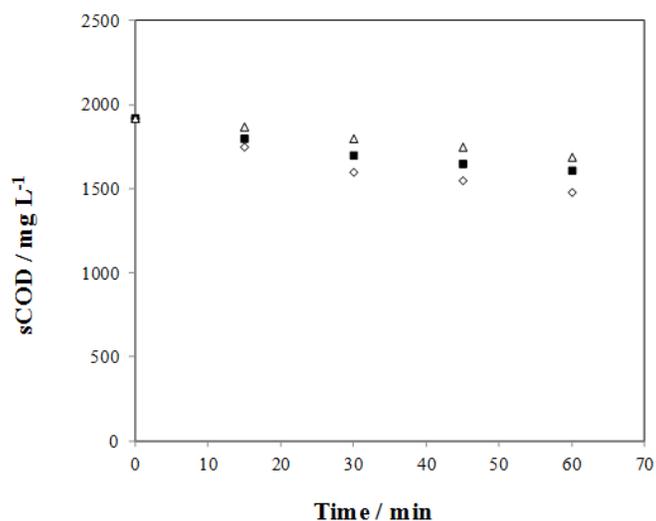
3.1. Optimization of electrooxidation and ozonation processes

The present investigation was divided in two stages. The first experimental phase was designed to achieve the best conditions for both, the electrooxidation and ozonation processes. The pH and the current density were the main variables for electrooxidation in an hour of treatment. In the case of ozonation the pH was the only studied variable. It is noteworthy to mention that the time of treatment was selected in base a previous studies in which this kind of technologies were applied to wastewater treatment, taking in account that longer treatment times increase dramatically the cost of the methodology making it cost prohibitive for real applications. The second stage constitutes the scope of the present investigation, in which the coupled methodology was tested.

3.1.1 Performance of electrooxidation process

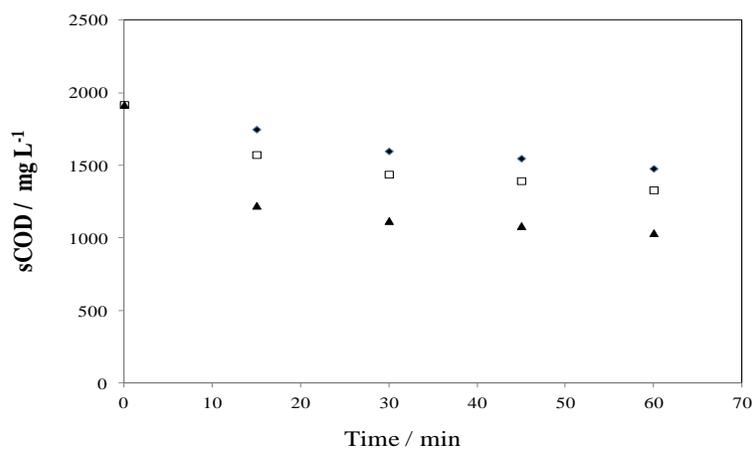
In order to optimize the operating condition for electrooxidation process a series the experiments were carried out using BDD electrodes at three different pH values and three different current densities. Chemical oxygen demand of the liquid phase (sCOD) was selected as main parameter to observe the effectiveness of the process. In the first experimental tests three samples of sludge were set at pH values of 7.5, 5 and 3 (Values of pH were adjusted using sulfuric acid) and submitted to electrooxidation for an hour using with a current density of 5 mA cm^{-2} . Figure 2 shows the variation of the sCOD as function of the treatment time for the three different pH values. The higher organic matter oxidation in the liquid phase was achieved under acidic conditions (23%), whereas the lowest oxidation was obtained at near neutral pH (12 %). These results agrees with previous investigations [8,25], in which was demonstrated that the generation of hydroxyl free radicals in electrochemical processes is highly enhanced at acidic pH, increasing the oxidation of organic pollutants, and improving the abatement of COD.

Fig. 2. Variation of soluble COD during electrooxidation of sludge at different pH values (Δ) 7.5, (\blacksquare) 5, (\diamond) 3. The current density applied was 5 mA cm^{-2}

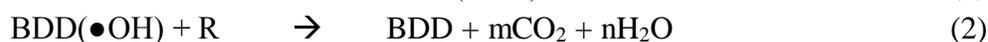


The effect of the current density on the sCOD removal was then analyzed. Since, the best results obtained in the previous experiments were at pH=3, this value was selected for the testing of the current density on the abatement of sCOD. The current density was varied using values of 5.0, 10.0 and 20.0 mA cm^{-2} . Figure 3 shows the effect of increasing the current density. It could be noticed that there is an enhanced in sCOD removal, reaching an extra 31% by an increase of 15 mA cm^{-2} in current density, reaching a maximum of 54 % in sCOD elimination.

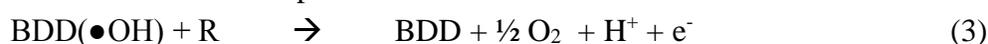
Fig. 3. Variation of sCOD during electrooxidation of sludge at different current densities (\blacklozenge) 5, (\square) 10, (\blacktriangle) 20 mA cm^{-2} . The initial pH value of the sludge was 3.0



The proposed a mechanism for the oxidation of organics assumes that both oxygen evolution and organic oxidation takes place on BDD electrodes, in which $\bullet\text{OH}$ radicals are generated as indicated in reactions 1-3. A kinetic model of electrochemical mineralization of organics (RH) on BDD anodes under electrolysis regime is presented, electrogenerated hydroxyl radicals (1) are the intermediates for both the main reaction of organics oxidation (2) and the side reaction for oxygen evolution (3). [26]



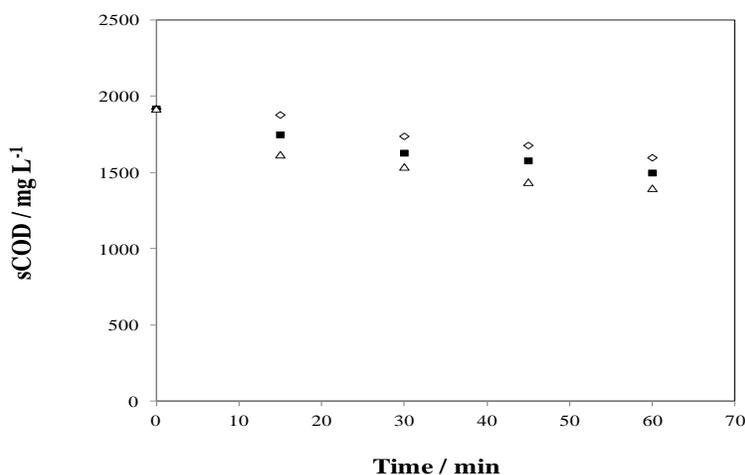
The later reaction competes with



3.1.2 Performance of ozonation process

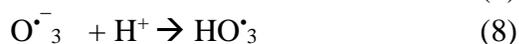
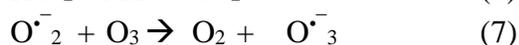
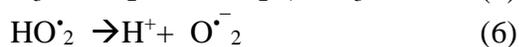
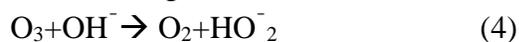
A study to optimize the sludge ozonation process to achieve a high efficiency in sCOD removal was carried out. Three different pH values were tested 7.5, 5 and 3 (pH values were adjusted with sulfuric acid). Removal of sCOD as function of time is presented in figure 4. The results show that ozonation is effective in removing sCOD in aqueous phase of sludge. The higher organic matter oxidation in the liquid phase was achieved under neutral conditions (27%), whereas the lowest oxidation was obtained at acidic pH (16 %).

Fig. 4. Variation of sCOD during ozonation of sludge at pH values of 3.0(\diamond), 5.0(\blacksquare), and 7.5(\triangle).



There are two different ways in which the ozone oxidizes the organic pollutants. The first one is the direct reaction of ozone itself with some particular organic functional groups present in the molecules, such as, amino, phenols and double bonds. The second and most important one is the indirect reaction of oxidant OH^\bullet free radical, which is formed by the

decomposition of ozone. This radical is highly reactive and oxidizes organic chemicals in very unspecific form. The decay of ozone in water to form hydroxyl radicals occurs through the following mechanism [27-29], where hydroxide ions initiate the reaction (Eq. 4-9).

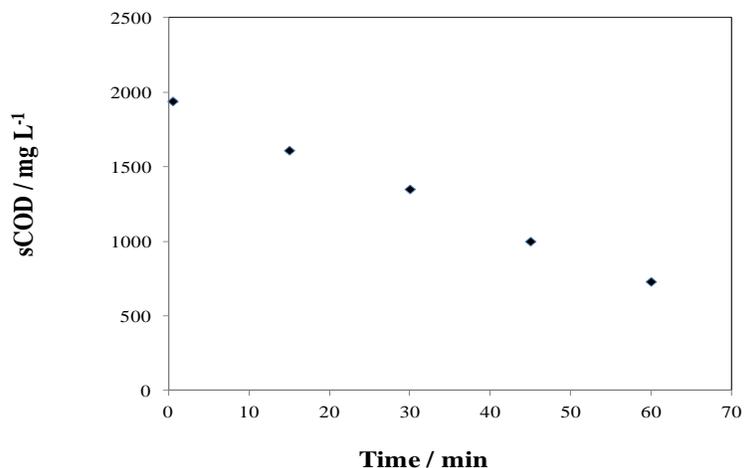


According to reactions (4) and (5), the initiation of ozone decomposition can be catalyzed by increasing the pH value, giving a rise in the production of hydroxyl radicals, and therefore incrementing the oxidation power of the process.

3.2 Performance of coupled Ozone-electrochemical process

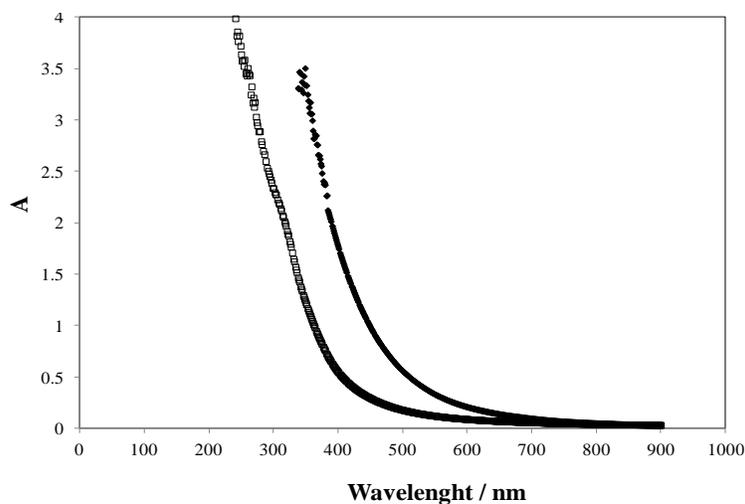
The synergistic combination of processes to enhance the oxidation of organic pollutants has been successfully applied in wastewater treatment using AOPs [30]. Nevertheless, these kinds of coupled process have not been tested extensively in the removal of emergent contaminants from sludge. The results obtained in the first stage of this research seem to be a contradictory for performance of both methodologies at different pH values, but since the objective of this work is to have the best oxidation power. The pH of 7.5 and a current density of 20 mA cm⁻² conditions were selected for the coupled system. The sCOD removal reached a maximum of 62% as is observed in figure 5, which represents a significant improvement for the combined procedure. This result agrees with recent reports in which the use of ozone for the degradation of EDCS has its best performance under neutral pH [28-31]. The combined synergistic generation of hydroxyl radicals obtained for both the ozone decomposition and electrochemical production gives to these experimental conditions a powerful oxidant power allowing the great oxidation of organic pollutants.

Fig. 5. Variation of soluble COD during coupled ozone-electrochemical treatment of sludge at a current density 20 mA cm⁻² and pH 7.5.



Since some typical organic pollutants have a strong absorption in the UV-vis range, a decreasing in absorption in this region could be used as an indicative of contaminants removal. Treated and raw samples of aqueous phase of sludge were analyzed in a UV-Vis range of 200-900 nm, as is shown in Figure 5 shows. As can be observed there is a decrease in absorbance of the treated sludge, which indicates that the treated sludge contains less pollutants.

Fig 6. UV-Vis spectra of the treated (\square) and raw (\blacklozenge) sludge under the combined ozone-electrochemical conditions



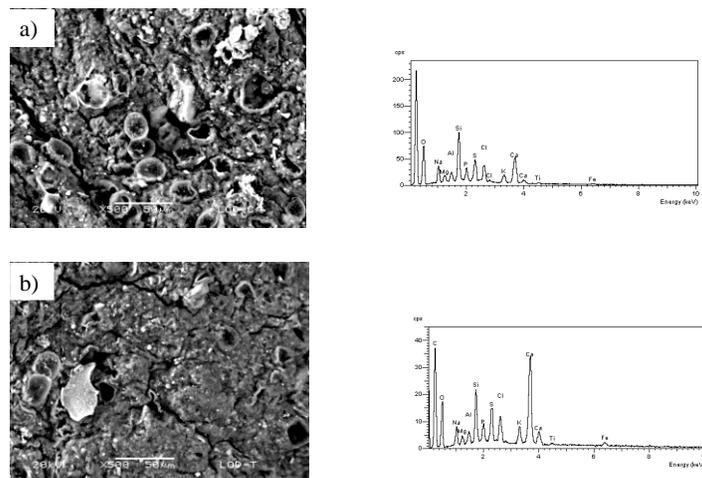
Under these conditions the removal representative EDC's was studied, the presence of bisphenol A, nonylphenol, and triclosan in raw sludge was first determined using the GC-MS analysis, then this same analysis was carried out in the treated sludge. In table, the removal reached for these dangerous chemicals for the coupled electrooxidation-ozonation process is shown. As it is possible to observe, there is good performance of selected method in the elimination of EDC, in particular for bisphenol A, for which an 86% of elimination was obtained, for nonylphenol and triclosan there is a 67% and 68% of diminishing respectively was achieved. As is possible to observe in the table, there is also an increment in the quality of the aqueous phase of sludge that was produced for the proposed treatment. Moreover, the amount of sludge was also abated as is shown in the change of values of total solid before and after of the treatment.

Table 1. Initial and final properties of untreated and treated sludge.

Parameter	Untreated	Treated	Units	Removal %
pH	7.81	8.38		
Color	4860	2180	Pt-Co	61
Turbidity	271	201	FAU	66
Total solids, %	1.25	0.71	mg L ⁻¹	43
Volatile solids, % of total solids	55.65	40.39	mg L ⁻¹	27
COD (total)	11900	4850	mg L ⁻¹	59
sCOD	1940	730	mg L ⁻¹	62
Nonylphenol	937	308	ng g ⁻¹ dw	68
Bisphenol A	5299	736	ng g ⁻¹ dw	86
Triclosan	195	34	ng g ⁻¹ dw	67

The wastewater sludge contains a lot of microbial cells. In a previous report [21], it was demonstrated that ozone could break down the membrane of such cells to release the intracellular content. The micrographs obtained by scanning electron microscopy are shown in Figure 7, and they are direct and visual evidence that in the case of the studied coupled procedure, the bacterial cells are almost totally destroyed. As it is observed only few microbial cells remained intact in the sludge after the treatment. Elemental analyses for raw and treated sludge are quite similar, as is shown in Figures 7a and 7b. It is possible in the case of the chemical analysis the spectra presented is quite similar, indicating that the sludge particles remain almost unaltered after the coupled treatment.

Fig. 7. Scanning electron micrographs and EDS elemental analysis of the raw (a) and treated (b) sludge. The micron marker is 50 μm .



4. Conclusion.

This study demonstrated the suitability of the coupled electrooxidation-ozonation system for the removal of representative EDCs. Therefore, the presence of such contaminants was significantly reduced in the analyzed sludge. But also, some other undesirable characteristics of the sludge were also reduced, including the amount of producing sludge, without any generation of secondary pollutants. The proposed methodology has the potential for degrading other emergent contaminants present in wastewater sludge.

5. Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the support and financial support from CONACYT in project 153828 is greatly appreciated.

References

- [1] R. P. Singh and M. Agrawal, Potential benefits and risks of land application of sewage sludge, *Waste Manag.*, 28, (2008) 347–358.
- [2] SEMANART, “National Program to Integrally Manage Residues,” 2008.
- [3] R. P. (Eds.). LeBlanc, R. J., Matthews, P., & Richard, “Global atlas of excreta, wastewater sludge, and biosolids management: moving forward the sustainable and welcome uses of a global resource. UN-HABITAT.,” *UN-HABITAT.*, 2009.
- [4] A. Kelessidis, A. S. Stasinakis, Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries., *Waste Manag.*, 32 (2012) 1186–1195.
- [5] A. K. Venkatesan, H. Y. Done, R. U. Halden, United States National Sewage Sludge Repository at Arizona State University-a new resource and research tool for environmental scientists, engineers, and epidemiologists., *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, (12) 2014, 115-120.
- [6] D. O. Tas, “Respirometric assessment of aerobic sludge stabilization, *Bioresour. Technol.*, 101 (2010) 2592–2599.
- [7] V. K. Tyagi, S.-L. Lo, L. Appels, and R. Dewil, Ultrasonic Treatment of Waste Sludge: A Review on Mechanisms and Applications, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 44 (2014) 1220–1288.
- [8] S. Curteanu, K. Godini, C. G. Piuleac, G. Azarian, A. R. Rahmani, C. Butnariu, Electro-Oxidation Method Applied for Activated Sludge Treatment: Experiment and Simulation Based on Supervised Machine Learning Methods, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 4902–4912.
- [9] S. Werle and R. K. Wilk, A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective, *Renew. Energy*, 35 (2010) 1914–1919.
- [10] P. Samaras, C. Papadimitriou, I. Haritou, I. Zouboulis, Investigation of sewage sludge stabilization potential by the addition of fly ash and lime, *J. Hazard. Mater.*, 154 (2009) 1052–1059.

- [11] B. O. Clarke, S. R. Smith, Review of ‘emerging’ organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids, *Environ. Int.*, 37 (2011) 226–247.
- [12] A. Zuloaga, O. Navarro, P. Bizkarguenaga, E. Iparraguirre, A. Vallejo, A. Olivares, M. Prieto, Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: a review, *Anal. Chim.*, 736 (2012) 7–29.
- [13] V. G. Samaras, A. S. Stasinakis, N. S. Thomaidis, D. Mamais, T. D. Lekkas, Fate of selected emerging micropollutants during mesophilic, thermophilic and temperature co-phased anaerobic digestion of sewage sludge, *Bioresour. Technol.*, 162 (2014) 365–372.
- [14] J. L. Grover, D. P. Balaam, J. Pacitto, S. Readman, J. W. White, S. Zhou, Endocrine disrupting activities in sewage effluent and river water determined by chemical analysis and in vitro assay in the context of granular activated carbon upgrade., *Chemosphere*, 84 (2011) 1512–1520.
- [15] T. Schiffer, C. Müller, A. Egeberg, D. L. Alvarez, L. Brenker, C. Rehfeld, A. Strünker, Direct action of endocrine disrupting chemicals on human sper, *EMBO reports*, 2014.
- [16] N. Khalil, J. R. Ebert, L. Wang, S. Belcher, M. Lee, S. Czerwinski, K. Kannan, Bisphenol A and cardiometabolic risk factors in obese children, *Sci. Total Environ.*, 470 (2014) 726–732.
- [17] A. Jp, F. Mf, M. Jm, C. Freire, M. Fernández, E. Amaya, R. Ramos, N. Navea, S. Jm, O. Ocón, I. Calvente, and N. Olea, Exposición humana a compuestos con actividad disruptora endocrina en la población española Human Exposure to endocrine disrupting chemicals in the Spanish population, pp. 811–822, 2010.
- [18] J. Dinwiddie, M. T. Terry, P. D. Chen, Recent Evidence Regarding Triclosan and Cancer Risk., *Int. J. Environ. Res. public Heal.*, 11(2014) 2209–2217.
- [19] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environ. Int.*, 35 (2009) 402–417.

- [20] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere*, 93 (2013)1268–1287.
- [21] Z. Qiang, Y. Nie, W. Ben, J. Qu, H. Zhang, Degradation of endocrine-disrupting chemicals during activated sludge reduction by ozone, *Chemosphere*, 91 (2013) 366–373.
- [22] A. El-Ghenemy, P. L. Cabot, F. Centellas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, C. Arias, E. Brillas, Electrochemical incineration of the antimicrobial sulfamethazine at a boron-doped diamond anode, *Electrochim. Acta*, 90 (2013) 254–264.
- [23] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Procedures (APHA, AWWA and WPCF), 1989.
- [24] J. C. Durán-Alvarez, E. Becerril-Bravo, V. S. Castro, B. Jiménez, R. Gibson, The analysis of a group of acidic pharmaceuticals, carbamazepine, and potential endocrine disrupting compounds in wastewater irrigated soils by gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*, 78 (2009) 1159–1166.
- [25] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chem. Eng. J.*, 183 (2012) 1–9.
- [26] C. Cominellis, Christos, Guohua, *Electrochemistry for the environment*, Springer, New York. 2010 .
- [27] B. Ning, N. Graham, Y. Zhang, Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone–Part I: Direct reaction, *Chemosphere*, 68 (2007)1163–1172.
- [28] J. M. Anglada, M. Torrent-sucarrat, M. F. Ruiz-lopez, Is the HO 4 Å Anion a Key Species in the Aqueous-Phase Decomposition of, (2012) 13435–13445.
- [29] M. Umar, F. Roddick, L. Fan, H. A. Aziz, Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater - A review, *Chemosphere*, 90 (2013) 2197–2207.
- [30] L.A Bernal-Martinez.; C. Barrera-Díaz, C. Sólis-Morelos, R. Natividad-Rangel, Synergy of electrochemical and ozonation processes in industrial wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 71-77.

- [31] Q. Wu, H. Shi, C. D. Adams, T. Timmons, Y. Ma, Oxidative removal of selected endocrine-disruptors and pharmaceuticals in drinking water treatment systems, and identification of degradation products of triclosan, *Sci. Total Environ.*, 439 (2012), 18–25.

Discusión de resultados

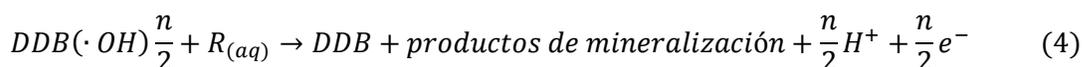
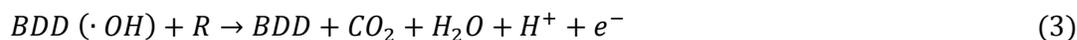


VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1 Mecanismos involucrados

Los siguientes son los mecanismos propuestos de acuerdo a la literatura en la cual son explicadas las posibles reacciones que ocurren tanto en tratamientos de electro-oxidación y de ozono en medio acuoso; así como en la degradación de compuestos orgánicos:

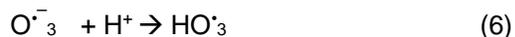
Electro-oxidación con los DDB, la reacción de electrólisis propuesta por (Comninellis y Chen 2010) menciona que en el ánodo de DDB se promueve la producción y adsorción del radical hidroxilo en la superficie del ánodo de DDB ($DDB \cdot OH$) el cual reacciona con la materia orgánica, como se muestra en las siguientes ecuaciones:



La ecuación (3) está en competencia con la ecuación (4) que indica la oxidación del radical hidroxilo a oxígeno sin participación alguna de la superficie del ánodo. Los contaminantes orgánicos (R) son primordialmente destruidos por el radical hidroxilo ($\cdot OH$) electro generado, que es la segunda especie de mayor poder oxidante conocida ($E^\circ = 2.80 \text{ V}$). La literatura propone que la oxidación electroquímica, con DDB, de la mayoría de los compuestos orgánicos permite primero la formación de ácidos carboxílicos y posteriormente la oxidación de estos ácidos orgánicos a bióxido de carbono.

Ozono. Son diversas las investigaciones que hacen referencia a que existen dos formas en las que el ozono oxida los compuestos orgánicos. El primero es la reacción directa de ozono en sí con algunos grupos funcionales orgánicos particulares presentes en las moléculas, tales como, amino, fenoles y dobles enlaces. El segundo y más importante es la reacción indirecta de oxidante $\cdot OH$ radicales libres, que se forma al descomponerse el ozono. Este radical es altamente reactivo y oxida las sustancias químicas orgánicas en forma muy inespecífica. La forma en que se descompone el ozono en el agua es formando radicales hidroxilo y esto sucede a través del siguiente mecanismo ecuaciones (2-7) (Ning

et al., 2007; Anglada *et al.*, 2012; Umar *et al.*, 2013 Anglada *et al.*, 2012; Umar *et al.*, 2013), donde los iones de hidróxido inician la reacción como sigue:



De acuerdo con las reacciones (2) y (3), el inicio de cómo se descompone el ozono se catalizada por el aumento del valor pH, dando un aumento en la producción de radicales hidroxilo, y por lo tanto incrementar el poder de oxidación del proceso.

Mediante modelos numéricos y teniendo en cuenta variables como difusión de radicales en la solución, así como la velocidad de reacción. Es posible saber cómo actúan los radicales en la superficie del electrodo, o qué tanto el radical ($\bullet\text{OH}$) se dispersa en la solución o es posible predecir cuantitativamente cómo dos sustancias orgánicas presentes simultáneamente en la solución compiten en la reacción con radicales hidroxilo. Sin embargo estos modelos matemáticos hasta ahora, están basados en la mineralización de soluciones que contienen un único compuesto (Iniesta *et al.*, 2001; Cañizares *et al.*, 2004; Mascia *et al.*, 2007; Kapalka *et al.*, 2009).

Debe ser considerado que la composición de los efluentes residuales es mucho más compleja. Por lo tanto, será conveniente expresar los cambios que se producen en ese tipo de compuestos con las variaciones de los parámetros globales, tales como la demanda química de oxígeno o carbono orgánico total.

Aun de esta forma, podemos esperar variaciones en la concentración de varios compuestos. Por ejemplo algunos datos experimentales tienen diferencias significativas entre la velocidad de oxidación entre dos especies que están contenidas en una solución durante la electrolisis. (Groenen-Serrano *et al.*, 2013).

Considerando lo anterior podemos mencionar los mecanismos de degradación propuestos por autores y realizados con un único compuesto para observar lo ocurrido en los lodos por ejemplo: el bisfenol, nonilfenol y el triclosán todos derivados del fenol sus mecanismos de degradación en la electro-oxidación han sido propuestos por (Muruganathan *et al.*, 2008;

Martín de Vidales *et al.*, 2012; Solana 2013; Da Silva *et al.*, 2015), en los que en presencia de cloruro como electrolito soporte, establecen que es muy probable aparezcan compuestos como cloro libre y clorato, que por una parte contribuye a la degradación de materia orgánica y por otra forman compuestos intermedios que presentan una mineralización más lenta, es decir se forman compuestos clorados más difíciles de degradar. Durante los primeros 15 minutos de electro-oxidación también se forman compuestos monoclorados y diclorados.

A tiempos mayores de oxidación estos compuestos tienden a desaparecer y aparecen compuestos con tres cloros en la molécula. Después de 1 hora de tratamiento los compuestos identificados en disolución son Fenol, 2, 3,6-tricloro; Benzofurano, 5,7-dicloro-2,3-dihidro-2-metil; Hidroquinona, 2,5-dicloro, que en principio son considerados como los responsables en los valores de disminución de DQO (Solana 2013).

En ausencia de compuestos clorados el bisfenol A puede ser atacado por el radical hidroxilo para formar compuestos hidroxilados de un único anillo derivados del bisfenol A tales como hidroquina y benzoquinona. Ácidos carboxílicos de cadena corta también han sido identificados en la degradación de este tipo de compuestos. En cambio, la presencia de cloro libre durante el tratamiento permite la cloración de los compuestos aromáticos en las posiciones activas del anillo dando lugar a la formación de compuestos clorados (Solana 2013; Muruganathan *et al.*, 2008).

Esto nos indica como las estructuras complejas de este tipo de compuestos comparados con la amplia variedad de compuestos contenidos en lodos residuales hacen que se formen una serie de subproductos propuestos que también van interviniendo en la reacción en los primeros minutos, lo que puede ser relacionado con lo ocurrido en estos 60 minutos del tratamiento realizado en esta investigación.

Mientras que para un tratamiento acoplado O₃-DDB en la degradación de compuestos fenólicos (Amado 2015) propone que; lo que prevalece es la oxidación directa en los DDB porque el ozono solo tiene poder oxidante más limitado que los radicales hidroxilo generados en la superficie de los electrodos así mismo menciona que durante la degradación de éste, se propone que los radicales hidroxilo se añaden en el anillo de benceno lo cual conduce a la formación de catecol e hidroquinona. El catecol e hidroquinona se convierten lo más probable a benzoquinona. Los anteriores compuestos fueron detectados através de HPLC en el que observaron principalmente subproductos aromáticos

contenidos como el catecol, hidroquinona, benzoquinona y subproductos alifáticos así como los ácidos maleico, fumarico, formico y oxálico.

Lo anterior es porque las especies intermedias de los aromáticos todas fueron convertidas a los ácidos alifáticos que se convirtieron además a dióxido de carbono y agua. Estos resultados coinciden con los resultados reportados por (Iniesta *et al.*, 2001) y (Yang *et al.*, 2009).

Lo antes mencionado coincide con los mecanismos propuestos en tratamientos por separado electro-oxidación y ozono para los compuestos derivados del fenol (Amado 2015).

Conclusiones y perspectivas



VIII. CONCLUSIONES

- ❖ Las condiciones óptimas halladas en la electro-oxidación con electrodos de diamante dopados con boro (DDB) en lodos de aguas residuales municipales e industriales obtenidas fueron de: volumen de celda 600 mL, densidad de corriente de 20 mA cm², a un valor de pH de 3, en un tiempo de tratamiento de 60 minutos.
- ❖ Aplicando las anteriores condiciones en el tratamiento de electro-oxidación se obtuvo la remoción de la DQO de 67%, y de un 80% en lodos de agua residual industrial y municipal respectivamente.
- ❖ En las muestras mediante cromatografía de gases se confirma la presencia de compuestos emergentes, de los llamados disruptores endocrinos DE (Bisfenol A, Nonilfenos y Triclosan) en ambos tipos de lodos de aguas residuales municipal e industrial.
- ❖ Disminución después del tratamiento de electro-oxidación; en concentraciones de Bisfenol A, Nonilfenol y Triclosán a un porcentaje del: (9, 61 y 28) en lodos de agua residual industrial y del (63, 52 y 30) respectivamente, en lodos de agua residual municipal.
- ❖ Las condiciones óptimas halladas en sistema acoplado electro-oxidación/ozono con electrodos de diamante dopados con boro (DDB) en lodos residuales industriales obtenidas fueron de: 900 mL como volumen de celda, a una densidad de corriente de 20 mA cm², a un valor de pH 7.5 (natural), con una concentración de ozono de 5.24 g/h, en un tiempo de tratamiento de 60 minutos.
- ❖ Aplicando las anteriores condiciones en el tratamiento acoplado se obtuvo la remoción en base a la DQO del 62% en lodos de agua residual industrial.
- ❖ Disminución después del tratamiento acoplado; en concentraciones de Bisfenol A, Nonilfenol y Triclosán a un porcentaje del: (86, 68 y 67) respectivamente, en lodos de agua residual industrial.

IX.- PERSPECTIVAS

- ❖ Hoy en día los compuestos emergentes siguen siendo ignorados a pesar de la abundante información acerca de sus efectos adversos en la flora, fauna y salud humana, por ello se ha promovido sus posibles opciones de remoción con nuevos sistemas de tratamiento. Estos compuestos orgánicos por sus propiedades físico-químicas, resulta muy fácil su acumulación en los lodos residuales generados en las PTAR.
- ❖ Considerando que estos lodos representan grandes costos en las PTAR una alternativa de aprovechamiento alrededor del mundo ha sido la agricultura, por lo cual su estabilización resulta importante con la finalidad de reducir los riesgos a la salud, los tratamientos como la electro-oxidación y la oxidación con ozono muestran potencial para la remoción de estos contaminantes obteniendo importantes porcentajes de degradación con el tratamiento acoplado de electro-oxidación /ozono, en una hora de tratamiento, por lo cual los convierte en una opción para la estabilización de lodos residuales. Una área de oportunidad, en este tipo de tratamientos es el análisis de probables subproductos que aparecen durante y después del tratamiento.
- ❖ Queda como reto la optimización de este tipo de tratamientos para obtener los mejores beneficios posibles, el desarrollo de nuevos procesos de estabilización y búsqueda de otras formas de aprovechamiento en los lodos.
- ❖ Muy importante el considerar el tratamiento de los lodos de aguas residuales como prioridad para el diseño de nuevas PTAR.

Anexos



X. ANEXOS

Participación congreso de Ciencias Ambientales y Simposium de Ciencias Ambientales en Tecnológico de Jocotitlán



Estancia de investigación:



Departamento de Ingenierías Químicas
y Biomoleculares
Avda. Los Castros, s/n.
39005 Santander

COMISIÓN ACADÉMICA DE LA MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

Le Informo que la **C. Cristina Arely De León Condés** con número de cuenta 9510887, estudiante de la Maestría en Ciencias Ambientales impartida en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado De México, ha finalizado la estancia en el Departamento de Ingeniería Química y Biomolecular en la Universidad De Cantabria, realizando pruebas con tratamiento electroquímico, durante el periodo comprendido del 01 de Febrero al 01 de Mayo del 2015.

Cumpliendo satisfactoriamente las pruebas con diferentes celdas, de materiales anódicos distintos entre ellos DDB, Pt-Ti y Ti-RuO₂ y cátodos de Ti. Obteniendo resultados acerca de la mineralización y degradación del Bisfenol A. Alcanzando la degradación del 100% del Bisfenol A y mineralización arriba del 40% en cuatro horas de tratamiento.

Sin más por el momento y a los efectos que convenga al interesado, firmo la presente. CONSTANCIA DE ESTANCIA.

En Santander Cantabria, España a 27 de Abril del 2015



(Handwritten signature)

Dra. Inmaculada Ortiz Uribe
Directora del Dpto. Ingeniería Química y Biomolecular
Universidad de Cantabria
Av. Los Castros s/n
39005 Santander Cantabria.

(Handwritten signature)
Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz
Tutor Académico Facultad de Química UAEM

Reporte de estancia de investigación:

1. Resumen

Las posibles y controvertidas consecuencias de la presencia del bisfenol A (BPA) en el medio ambiente han sido ampliamente discutidas en los últimos años y muchos efectos sobre la salud se han atribuido a la presencia de BPA en el cuerpo, tales como los efectos reproductivos, algunos tipos de cáncer y mutagénicos (Soto *et al.*, 2010). Este compuesto se utiliza ampliamente en la industria química, principalmente en la producción de resinas y plásticos de policarbonato (Cui *et al.*, 2009), que son utilizadas en la fabricación de muchos utensilios de plástico para el hogar. Debido a que el BPA se utiliza mucho en procesos industriales y también está presente en productos domésticos, sus principales fuentes en el medio ambiente son efluentes industriales y elución de los productos que contienen BPA. El bisfenol A es fabricado a una tasa de 3.1 millones de toneladas/año; la exposición a este compuesto está presente en muchas partes (aire, agua, alimentos etc.) en cantidades suficientes que los métodos analíticos actuales ultratraza (ng/L) lo detecten. Su posible impacto en la salud humana se refleja en la legislación reguladora mundial reciente. Por ejemplo, las autoridades canadienses, seguidas por la Unión Europea, han prohibido recientemente el uso de BPA en los biberones, un movimiento sin precedentes para salvaguardar la salud de los lactantes y la población en general (Cabaton *et al.*, 2013). El BPA es resistente a los métodos de tratamiento convencionales (Pereira *et al.*, 2012). Este trabajo se realizó pruebas con distintas celdas de diferente material anódico con la finalidad de degradar el Bisfenol A. Al mismo tiempo una evaluación comparativa de la influencia del electrolito Na₂SO₄ y NaCl.

Palabras clave: electro-oxidación, Bisfenol A, Electrolito NaCl, Electrolito Na₂SO₄, Anodo Diamante dopado con Boro (DDB), Anodo TiPt, Anodo RuO₂.

2. Introducción

El bisfenol A (BPA) (4-hidroxifenil) propano, es un monómero para la producción de diversos materiales poliméricos, aditivos para un gran número de productos de consumo. (Kusvuran *et al.*, 2013). La concentración de BPA se encuentra en las fuentes de agua (generalmente en mg / L), L en los lixiviados de los rellenos sanitarios que contienen residuos de plástico. (Olmez-Hanci *et al.*, 2013). El BPA debido a la actividad como disruptor endocrino, es capaz de presentar efectos tóxicos multidireccionales en animales y posiblemente en seres humanos. Se ha demostrado que el BPA altera la función de varias hormonas, incluyendo las hormonas sexuales, la leptina, insulina y tiroxina y causa efectos hepatotóxicos, inmunotóxicos, mutagénicos y carcinogénicos. (Michałowicz J. 2014). BPA pertenece a un grupo de los fenoles, que tienen residuos de hidroxilo que directamente limita al anillo aromático. La presencia de grupos hidroxilo en BPA determina su buena reactividad. De manera similar a otros fenoles, BPA se puede degradar a éteres, ésteres y sales. (Flint *et al.*, 2014).

La eliminación de BPA no es fácil durante los procesos de tratamiento convencionales para eliminar el BPA se ha fomentado el desarrollo y la investigación de los procesos de oxidación avanzada (POAs) procesos que implican la generación de radicales hidroxilo •OH en cantidad suficiente para interactuar con los contaminantes del medio Foto-Fenton (Pérez Moya M *et al.*, 2014.); Oxidación Fenton (Rivero M. J *et al.*, 2014), H₂O₂/UV (Zhang *et al.*, 2011), radiación ultrasónica (Young *et al.*, 2013), y estudios de electro-oxidación en los cuales de se han utilizado diferentes ánodos: Pt, Ti / Sb-SnO₂, Ti / RuO₂, y Ti / DDB , mientras que uno de los más prometedores y eficaz ha sido el ánodo de DDB. (Cui *et al.*, 2009).

Se han utilizaron electrodos de grafito, sin alcanzar la remoción por completo de BPA. (Govindaraj *et al.*, 2013). Se apoyan la eficacia de POAs en la eliminación de BPA. (Olmez-Hanci, *et al.*, 2013). En esta investigación se llevaron a cabo pruebas con celdas electroquímicas con distinto material anódico como DDB, TiPt y RuO₂, con finalidad de observar su comportamiento con electrolitos como NaCl y Na₂SO₄ al analizar la remoción del BPA con cada uno.

3. Materiales y métodos

Bisfenol A (99%, BPA) fue suministrada por Sigma-Aldrich Co. LLC (EE.UU.) y las soluciones se prepararon en agua desionizada, fue producido utilizando una unidad de purificación de agua Lilli-Q (EMD Millipore Corp. EE.UU.).

Cloro Libre. - Colorímetro portátil DR / 890 (Hach). El método de análisis se basa en la DPD 8021.

ClO₃ y Cl⁻. - Cromatógrafo iónico DX-120 de la Dionex. Se ha utilizado la columna AS9-HC, eluyendo con una solución de carbonato de sodio 9 mM.

Bifenol A. - HPLC Waters 2690 Diodo detector Array (PDA 996) y Agilent serie 1100. Se utilizó misma Gemini C-18 la columna de longitud 150 mm y 3 mm de diámetro con un diámetro de partículas de 5 micras de relleno. La columna pasa por un horno a 30 ° C. Como fase móvil se utiliza una mezcla de acetonitrilo y agua. El eluyente que fluye a una velocidad de flujo constante de 1 ml / minutos. La muestra El volumen de inyección se seleccionaron 20 µ L. longitudes de onda de 214nm y 221nm en el detector para la medición de los diversos compuestos, coincidiendo con los respectivos espectros de absorción máxima.

pH. - medición se realiza con un pH-metro pH portátil 25 + (Crison), calibrado con soluciones estándar de pH 4, 7 y 9, y sonda de temperatura.

Conductividad. - HACH sensor de conductividad-5 (Hach).

Carbono Orgánico Total (COT). - analizador automático de Carbono TOC-V CPH (Shimadzu) con muestreador ASI y detector infrarrojo no dispersivo (NDIR). De Acuerdo a la norma UNE-EN internacional norma la 1484: 1997

Celdas electroquímica. - Con electrodos rectangulares de material anódico diferente, DDB, TiPt y RuO₂. Un tanque de alimentación, una fuente de poder, una bomba de recirculación y un baño de refrigeración (Figura 1). Una fuente de energía de corriente continua suministra el sistema con: 1.8 amperios. Correspondiente a densidades de corriente de 100 A/m². Volumen de celda electroquímica era 1L. BPA concentración de 100 mg/L y; los electrolitos de soporte utilizados fueron NaCl y Na₂SO₄ a un valor de pH 6,7.

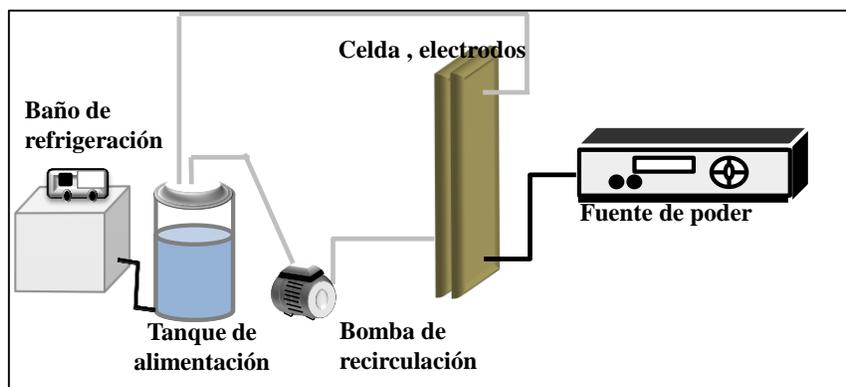


Figura 1. Representación gráfica de la celda electroquímica y sus componentes.

4. Resultados

Las condiciones para las pruebas realizadas con distintos materiales anódicos, y diferentes electrolitos soporte, fueron ajustadas para ser las mismas y poder compararlas (Tabla 1). Los resultados obtenidos son los siguientes en cuanto a la degradación del Bisfenol A y su mineralización, así como los productos del Cloro y ácidos orgánicos presentes a continuación se muestran en las gráficas.

Temperatura	20°C
Amperaje	0.35
Volts	4
pH inicial	6.7
Conductividad (mS/cm)	6.2
[Cl ⁻] ₀ (mg/L)	2000
[Na ₂ SO ₄] ₀ (mg/L)	4000

Tabla 1. Condiciones utilizadas en las pruebas de electro-oxidación.

Degradación del Bisfenol A. - Se muestra la comparación de la remoción del Bisfenol A con los distintos materiales anódicos en la Figura 2 y 3, en el cual observamos la capacidad de el anodo de DDB con respecto a PtTi y RuO₂ para degradar el compuesto a pesar de su estructura compleja; usando como electrolito el NaCl mejora su eficiencia que con Na₂SO₄, ya que en menos de 15min. Sucede la degradación con los anodos de DDB y RuO₂.

5. Referencias

- Cui, Y. H., Li, X. Y., & Chen, G. (2009). Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water research*, *43*(7), 1968-1976.
- Flint, S., Markle, T., Thompson, S., & Wallace, E. (2012). Bisphenol A exposure, effects, and policy: a wildlife perspective. *Journal of environmental management*, *104*, 19-34.
- Govindaraj, M., Rathinam, R., Sukumar, C., Uthayasankar, M., & Pattabhi, S. (2013). Electrochemical oxidation of bisphenol-A from aqueous solution using graphite electrodes. *Environmental technology*, *34*(4), 503-511.
- Kondrakov, A. O., Ignatev, A. N., Frimmel, F. H., Bräse, S., Horn, H., & Revelsky, A. I. (2014). Formation of genotoxic quinones during bisphenol A degradation by TiO₂ photocatalysis and UV photolysis: A comparative study. *Applied Catalysis B: Environmental*, *160*, 106-114.
- Michałowicz, J. (2014). Bisphenol A—Sources, toxicity and biotransformation. *Environmental toxicology and pharmacology*, *37*(2), 738-758.
- Murugananthan, M., Yoshihara, S., Rakuma, T., & Shirakashi, T. (2008). Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode. *Journal of Hazardous Materials*, *154*(1), 213-220.
- Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., & Genc, B. (2013). Bisphenol A treatment by the hot persulfate process: Oxidation products and acute toxicity. *Journal of hazardous materials*, *263*, 283-290.
- Pereira, G. F., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., & Biaggio, S. R. (2012). Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Chemical Engineering Journal*, *198*, 282-288.
- Pérez Moya, M., Navarro Jordà, M., Mansilla, H. D., & Graells Sobré, M. (2014). Bisphenol A degradation and mineralization by the Fenton and the Photo-Fenton process.
- Rivero, M. J., Alonso, E., Dominguez, S., Ribao, P., Ibañez, R., Ortiz, I., & Irabien, A. (2014). Kinetic analysis and biodegradability of the Fenton mineralization of bisphenol A. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *89*(8), 1228-1234.
- Young, T., Geng, M., Lin, L., & Thagard, S. M. (2013). Oxidative degradation of Bisphenol A: A comparison between Fenton reagent, UV, UV/H₂O₂ and ultrasound. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, *16*(1), 89-101.
- Yüksel, S., Kabay, N., & Yüksel, M. (2013). Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes. *Journal of hazardous materials*, *263*, 307-310.
- Yoshihara, S., & Murugananthan, M. (2009). Decomposition of various endocrine-disrupting chemicals at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, *54*(7), 2031-2038.
- Zaviska, F., Drogui, P., Blais, J. F., & Mercier, G. (2012). Electrochemical treatment of bisphenol-A using response surface methodology. *Journal of Applied Electrochemistry*, *42*(2), 95-109.
- Zhang, K., Gao, N., Deng, Y., Lin, T. F., Ma, Y., Li, L., & Sui, M. (2011). Degradation of bisphenol-A using ultrasonic irradiation assisted by low-concentration hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Sciences*, *23*(1), 31-36.

6. Anexos

Fotografías de la Universidad de Cantabria.



Universidad de Cantabria



Celda electroquímica utilizada para experimentar.



Material de laboratorio utilizado para los experimentos



Laboratorio de Ingeniería Química Biomolecular de la Universidad de Cantabria.

Referencias



XI. REFERENCIAS

- Acquisto, B. A., Reimers, R. S., Smith, J. E., & Pillai, S. D. (2006). Factors affecting disinfection and stabilization of sewage sludge. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2006(7), 5345-5361.
- Amado Piña, D. (2015). Degradación del fenol mediante un tratamiento electroquímico combinado con: ozono y electrodos de diamante dopados con boro (DDB). Tesis Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México
- Anglada, A., Urtiaga, A., & Ortiz, I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 84(12), 1747-1755.
- Anglada, J. M., Torrent-Sucarrat, M., Ruiz-Lopez, M. F., & Martins-Costa, M. (2012). Is the HO₄- Anion a Key Species in the Aqueous-Phase Decomposition of Ozone?. *Chemistry-A European Journal*, 18(42), 13435-13445.
- Arrebola Moreno, J. P., Fernández Cabrera, M. F., Molina-Molina, J. M., Freire Warden, C., Fernández, M., Amaya, E., ... & Olea, N. (2010). Exposición humana a compuestos con actividad disruptora endocrina en la población española.
- Asimakopoulos, A. G., Bletsou, A. A., & Thomaidis, N. S. (2012). Emerging contaminants: a tutorial mini-review. *Global NEST Journal*, (14), 72-79.
- Azizi, Shohreh, et al. "Performance evaluation of the electrolysis process for waste sludge stabilization in decentralization practices." *Desalination and Water Treatment ahead-of-print* (2014): 1-8.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2012). Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 183, 1-9.
- Barceló, D., & LÓPEZ, M. J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Jornadas de presentación de resultados: el estado ecológico de las masas de agua. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas, Sevilla*.
- Bergman, Å., Heindel, J. J., Jobling, S., Kidd, K. A., Zoeller, R. T., & Jobling, S. K. (2013). State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012: an assessment of the state of the science of endocrine disruptors prepared by a group of experts for the United Nations Environment Programme and World Health Organization. World Health Organization.

- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., Rana, D., Matsuura, T., & Tabe-Mohammadi, A. (2010). Negatively charged polyethersulfone hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of bisphenol A from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 73(2), 92-99.
- Brillas, E., & Huitle, C. A. M. (Eds.). (2011). *Synthetic diamond films: preparation, electrochemistry, characterization and applications* (Vol. 8). John Wiley & Sons.
- Broséus, R., Vincent, S., Aboufadi, K., Daneshvar, A., Sauvé, S., Barbeau, B., & Prévost, M. (2009). Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research*, 43(18), 4707-4717.
- Bureau, Marc-André, et al. "Municipal wastewater sludge stabilization and treatment using electrochemical oxidation technique." *Journal of Environmental Engineering* 138.7 (2012): 743-751.
- Cabaton, N. J., Canlet, C., Wadia, P. R., Tremblay-Franco, M., Gautier, R., Molina, J. & Zalko, D. (2013). Effects of low doses of bisphenol A on the metabolome of perinatally exposed CD-1 mice. *Environmental health perspectives*, 121(5), 586.
- Campos, J. L., Otero, L., Franco, A., Mosquera-Corral, A., & Roca, E. (2009). Ozonation strategies to reduce sludge production of a seafood industry WWTP. *Bioresource technology*, 100(3), 1069-1073.
- Cañizares, P., Rodrigo, M., Sáez, C., Lacasa, A., Pérez, A., Vallaseñor, J., Ortiz, I., Ibañez, R., Urtiaga, A. *Tecnologías de tratamiento Programa Consolider Tragua de aguas para su reutilización*. 2010. Ministerio de ciencia e innovación, gobierno de España, consolider-tragua.com. pp. 129-154.
- Cañizares, P., García-Gómez, J., Lobato, J., & Rodrigo, M. A. (2004). Modeling of wastewater electro-oxidation processes part I. General description and application to inactive electrodes. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(9), 1915-1922.
- Carrillo, J. F. B. (2009). Determinación de concentraciones de triclosán (disruptor del sistema endocrino) en lodos del alcantarillado de Bogotá y en agua cruda y biosólido de la ptar El Salitre (Doctoral dissertation, Uniandes).
- Cho, H. U., Park, S. K., Ha, J. H., & Park, J. M. (2013). An innovative sewage sludge reduction by using a combined mesophilic anaerobic and thermophilic aerobic process with thermal-alkaline treatment and sludge recirculation. *Journal of environmental management*, 129, 274-282.
- Clarke, R. M., & Cummins, E. (2014). Evaluation of "Classic" and Emerging Contaminants Resulting from the Application of Biosolids to Agricultural Lands: A Review. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, (just-accepted), 00-00.
- Comisión Europea (2012) Proposal for a Directive amending the WFD and EQSD (COM (2011) 876).
- Comninellis, Ch.; Chen, G. (2010); *Electrochemistry for the environment*. Springer, New York, N.Y.
- Cui, Y. H., Li, X. Y., & Chen, G. (2009). Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water research*, 43(7), 1968-1976.

- Curteanu, S., Godini, K., Piuleac, C. G., Azarian, G., Rahmani, A. R., & Butnariu, C. (2014). Electro-oxidation method applied for activated sludge treatment: experiment and simulation based on supervised machine learning methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(12), 4902-4912.
- Da Silva, S. W., Bordignon, G. L., Viegas, C., Rodrigues, M. A. S., Arenzon, A., & Bernardes, A. M. (2015). Treatment of solutions containing nonylphenol ethoxylate by photoelectrooxidation. *Chemosphere*, 119, S101-S108.
- Demeestere, K., Gago-Ferrero, P., Van Langenhove, H., Díaz-Cruz, M. S., & Barceló, D. (2014). Ozonation as an Advanced Treatment Technique for the Degradation of Personal Care Products in Water.
- Diario Oficial de la Unión Europea. DIRECTIVA 2013/39/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas
- Díaz-Cruz, M. S., García-Galán, M. J., Guerra, P., Jelic, A., Postigo, C., Eljarrat, E., & Barceló, D. (2009). Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(11), 1263-1275.
- Dimitriou, I., & Rosenqvist, H. (2011). Sewage sludge and wastewater fertilisation of Short Rotation Coppice (SRC) for increased bioenergy production—biological and economic potential. *Biomass and bioenergy*, 35(2), 835-842.
- Dinwiddie, M. T., Terry, P. D., & Chen, J. (2014). Recent Evidence Regarding Triclosan and Cancer Risk. *International journal of environmental research and public health*, 11(2), 2209-2217.
- Douglas A. Skoog; m. 2002. West. Introducción a la Química Analítica. 5ª edición. Editorial Reverte.
- Drogui, Patrick, et al. "Effectiveness of Electrooxidation Process for Stabilizing and Conditioning of Urban and Industrial Wastewater Sludge." *Water Environment Research* 85.1 (2013): 35-43.
- Durán-Álvarez, J. C., Prado, B., Ferroud, A., Juayerk, N., & Jiménez-Cisneros, B. (2014). Sorption, desorption and displacement of ibuprofen, estrone, and 17 β estradiol in wastewater irrigated and rainfed agricultural soils. *Science of the Total Environment*, 473, 189-198.
- Elobeid, M. A., Almarhoon, Z. M., Virk, P., Hassan, Z. K., Omer, S. A., ElAmin, M., & AlOlayan, E. M. (2012). Bisphenol A Detection in Various Brands of Drinking Bottled Water in Riyadh, Saudi Arabia Using Gas Chromatography/Mass Spectrometer. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 11(3), 455-459.
- Erden, Gulbin, and Ayse Filibeli. "Effects of Fenton Pre-Treatment on Waste Activated Sludge Properties." *CLEAN—Soil, Air, Water* 39.7 (2011): 626-632.
- European Commission, DG Environment Follow-up study on the implementation of Directive 1999/31/EC on the landfill of waste in EU- Final Report - Findings of the Study 2007.

- Fatih Demirbas, M., Balat, M., & Balat, H. (2011). Biowastes-to-biofuels. *Energy Conversion and Management*, 52(4), 1815-1828.
- Feng, L., van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. A., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*, 228, 944-964.
- Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2009). *Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications*. John Wiley & Sons.
- Groenen-Serrano, K., Weiss-Hortala, E., Savall, A., & Spiteri, P. (2013). Role of hydroxyl radicals during the competitive electrooxidation of organic compounds on a boron-doped diamond anode. *Electrocatalysis*, 4(4), 346-352.
- Grover, D. P., Balaam, J., Pacitto, S., Readman, J. W., White, S., & Zhou, J. L. (2011). Endocrine disrupting activities in sewage effluent and river water determined by chemical analysis and in vitro assay in the context of granular activated carbon upgrade. *Chemosphere*, 84(10), 1512-1520.
- Guzmán-Duque, F. L., Palma-Goyes, R. E., González, I., Peñuela, G., & Torres-Palma, R. A. (2014). Relationship between anode material, supporting electrolyte and current density during electrochemical degradation of organic compounds in water. *Journal of Hazardous Materials*.
- Haidar, M., Dirany, A., Sirés, I., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2013). Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode. *Chemosphere*, 91(9), 1304-1309.
- Hassan, M. A., & El Jamal, M. M. (2012). Kinetic Study of the Electrochemical Oxidation of Methylene Blue with Pt Electrode. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 30(5), 351-359.
- Ibáñez, M., Gracia-Lor, E., Bijlsma, L., Morales, E., Pastor, L., & Hernández, F. (2013). Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. *Journal of hazardous materials*, 260, 389-398.
- Ince, N. H., Gültekin, I., & Tezcanli-Güyer, G. (2009). Sonochemical destruction of nonylphenol: Effects of pH and hydroxyl radical scavengers. *Journal of hazardous materials*, 172(2), 739-743.
- Inglezakis, V. J., Zorpas, A. A., Karagiannidis, A., Samaras, P., Voukkali, I., & Sklari, S. (2012). European Union legislation on sewage sludge management. Romania, SC European Focus Consulting srl Aristotle University of Thessaloniki, 475-480.
- Iniesta, J., Michaud, P. A., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A., & Comninellis, C. (2001). Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 46(23), 3573-3578.
- Jiménez, B., Drechsel, P., Koné, D., Bahri, A., Raschid-Sally, L., & Qadir, M. (2010). Wastewater, sludge and excreta use in developing countries: an overview. *astewater Irrigation*, 1.

- Kapałka, A., Fóti, G., & Comninellis, C. (2009). The importance of electrode material in environmental electrochemistry: formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, 54(7), 2018-2023.
- Kelessidis, A., & Stasinakis, A. S. (2012). Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste management*, 32(6), 1186-1195.
- Khalil, N., Ebert, J. R., Wang, L., Belcher, S., Lee, M., Czerwinski, S. A., & Kannan, K. (2014). Bisphenol A and cardiometabolic risk factors in obese children. *Science of the Total Environment*, 470, 726-732.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international*, 35(2), 402-417.
- Kuramitz, H., Saitoh, J., Hattori, T., & Tanaka, S. (2002). Electrochemical removal of p-nonylphenol from dilute solutions using a carbon fiber anode. *Water research*, 36(13), 3323-3329.
- Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., & Ward, R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163, 287-303.
- LeBlanc, R. J., Matthews, P., & Richard, R. P. (Eds.). (2009). *Global atlas of excreta, wastewater sludge, and biosolids management: moving forward the sustainable and welcome uses of a global resource*. UN-HABITAT.
- Lopez-Lopez A., Pic J. S., Debellefontaine H., "Ozonation of Azo Dye in a Semibatch reactor: A Determination of the Molecular and Radical Contributions". *Chemosphere*. Vol. 66. (2007). pp. 2120-2126.
- Ma, H., Zhang, S., Lu, X., Xi, B., Guo, X., Wang, H., & Duan, J. (2012). Excess sludge reduction using pilot-scale lysis-cryptic growth system integrated ultrasonic/alkaline disintegration and hydrolysis/acidogenesis pretreatment. *Bioresource technology*, 116, 441-447.
- Macías, J. G. L., & Guadalajara, J. (2013). Los Lodos de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales, ¿ Problema o Recurso?.
- Mahmoud, A., Olivier, J., Vaxelaire, J., & Hoadley, A. F. (2011). Electro-dewatering of wastewater sludge: influence of the operating conditions and their interactions effects. *Water research*, 45(9), 2795-2810.
- Manterola, G., Uriarte, I., & Sancho, L. (2008). The effect of operational parameters of the process of sludge ozonation on the solubilisation of organic and nitrogenous compounds. *Water research*, 42(12), 3191-3197.
- Marselli B., Garcia J., Michaud P.A., Electrogeneration of hydroxyl radicals on borondoped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 3 (2003) D79M.

- Martín de Vidales, M. J., Sáez, C., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2013). Removal of triclosan by conductive-diamond electrolysis and sonoelectrolysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88(5), 823-828.
- Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2014). Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting. *Science of The Total Environment*.
- Mascia, M., Vacca, A., Palmas, S., & Polcaro, A. M. (2007). Kinetics of the electrochemical oxidation of organic compounds at BDD anodes: modelling of surface reactions. *Journal of applied electrochemistry*, 37(1), 71-76.
- Maya, C., Torner-Morales, F. J., Lucario, E. S., Hernández, E., & Jiménez, B. (2012). Viability of six species of larval and non-larval helminth eggs for different conditions of temperature, pH and dryness. *Water research*, 46(15), 4770-4782.
- Metcalf, E., Eddy, H. P., & Tchobanoglous, G. (1991). Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse. *Water Resources and Environmental Engineering*.
- Mills, N., Pearce, P., Farrow, J., Thorpe, R. B., & Kirkby, N. F. (2014). Environmental & economic life cycle assessment of current & future sewage sludge to energy technologies. *Waste management*, 34(1), 185-195.
- Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2011). Concomitant degradation of bisphenol A during ultrasonication and Fenton oxidation and production of biofertilizer from wastewater sludge. *Ultrasonics sonochemistry*, 18(5), 1018-1027.
- Mozo, D. R. (2013). Prevención de la exposición a alteradores endocrinos en España. Parálisis por análisis ¿Hasta cuándo? *Revista de Salud Ambiental*, 13, 80-82.
- Murray, A., & Örmeci, B. (2012). Application of molecularly imprinted and non-imprinted polymers for removal of emerging contaminants in water and wastewater treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(9), 3820-3830.
- Murugananthan, M., et al. "Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode." *Journal of Hazardous Materials* 154.1 (2008): 213-220.
- Muz, M., Ak, M. S., Komesli, O. T., & Gökçay, C. F. (2013). An ozone assisted process for treatment of EDC's in biological sludge. *Chemical Engineering Journal*, 217, 273-280.
- Ning, B., Graham, N. J., & Zhang, Y. (2007). Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone—Part I: Direct reaction. *Chemosphere*, 68(6), 1163-1172.
- Ning, B., Graham, N., Zhang, Y., Nakonechny, M., & Gamal El-Din, M. (2007). Degradation of endocrine disrupting chemicals by ozone/AOPs. *Ozone: Science and Engineering*, 29(3), 153-176.
- OMS 2013. The State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals 2012.
- Panizza, M., Kapalka, A., & Comninellis, C. (2008). Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochimica Acta*, 53(5), 2289-2295.

- Peralta-Hernández, J. M., Méndez-Tovar, M., Guerra-Sánchez, R., Martínez-Huitle, C. A., & Nava, J. L. (2011). A brief review on environmental application of boron doped diamond electrodes as a new way for electrochemical incineration of synthetic dyes. *International Journal of Electrochemistry*, 2012.
- Pereira, G. F., Andrade, L. S., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., & Biaggio, S. R. (2012). Electrochemical determination of bisphenol A using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 82, 3-8.
- Pérez García, G. (2012). Nuevas tecnologías en la regeneración de aguas basadas en la eliminación electroquímica de contaminantes. Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria, España.
- Qiang, Zhimin, et al. "Degradation of endocrine-disrupting chemicals during activated sludge reduction by ozone." *Chemosphere* 91.3 (2013): 366-373.
- Rahmani, Ali Reza, et al. "Electrochemical oxidation of activated sludge by using direct and indirect anodic oxidation." *Desalination and Water Treatment* ahead-of-print (2014): 1-12.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287.
- Roccaro, P., & Vagliasindi, F. G. (2014). Risk Assessment of the Use of Biosolids Containing Emerging Organic Contaminants in Agriculture. *CHEMICAL ENGINEERING*, 37.
- Rokhina, E. V., & Virkutyte, J. (2010). Environmental application of catalytic processes: heterogeneous liquid phase oxidation of phenol with hydrogen peroxide. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41(2), 125-167.
- Saktaywin, W., Tsuno, H., Nagare, H., Soyama, T., & Weerapakkaron, J. (2005). Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery. *Water research*, 39(5), 902-910.
- Samaras, P., Papadimitriou, C. A., Haritou, I., & Zouboulis, A. I. (2008). Investigation of sewage sludge stabilization potential by the addition of fly ash and lime. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1), 1052-1059.
- Samaras, V. G., Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Mamais, D., & Lekkas, T. D. (2014). Fate of selected emerging micropollutants during mesophilic, thermophilic and temperature co-phased anaerobic digestion of sewage sludge. *Bioresource technology*, 162, 365-372.
- Samolada, M. C., & Zabaniotou, A. A. (2014). Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. *Waste management*, 34(2), 411-420.
- Schaffer, C., Müller, A., Iceberg, D. L., Alvarez, L., Brinker, C., Reeled, A., & Striker, T. (2014). Direct action of endocrine disrupting chemicals on human sperm. *EMBO reports*.
- SEMANART, "National Program to Integrally Manage Residues," 2008.
- Singh, R. P., & Agrawal, M. (2008). Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management*, 28(2), 347-358.

- Solana, E. A. (2013). Contribución al tratamiento de lixiviados de vertedero de residuos sólidos urbanos mediante procesos de oxidación avanzada (Doctoral dissertation, Universidad de Cantabria).
- Soto, A. M., & Sonnenschein, C. (2010). Environmental causes of cancer: endocrine disruptors as carcinogens. *Nature Reviews Endocrinology*, 6(7), 363-370.
- Tas, D. O. Respiriometric assessment of aerobic sludge stabilization. (2010). *Bioresour. Technol.* 101, 2592.
- Turovskiy, I. S., & Mathai, P. K. (2006). *Wastewater sludge processing*. John Wiley & Sons.
- Tyagi, V. K., & Lo, S. L. (2013). Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 708-728.
- Tyagi, V. K., Lo, S. L., Appels, L., & Dewil, R. (2014). Ultrasonic treatment of waste sludge: a review on mechanisms and applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(11), 1220-1288.
- Umar, M., Roddick, F., Fan, L., & Aziz, H. A. (2013). Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater—a review. *Chemosphere*, 90(8), 2197-2207.
- Venkatesan, A. K., Done, H. Y., & Halden, R. U. (2014). United States National Sewage Sludge Repository at Arizona State University—a new resource and research tool for environmental scientists, engineers, and epidemiologists. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-10
- Werle, S., & Wilk, R. K. (2010). A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective. *Renewable Energy*, 35(9), 1914-1919.
- WHO/UNEP. State of the science of endocrine disrupting chemicals – 2012. An assessment of the state of the science of endocrine alteradors prepared by a group of experts for the United Nations Environment Programme (UNEP) and WHO. Geneva: United Nations Environment Programme and the World Health Organization, 2013.
- Wu, Q., Shi, H., Adams, C. D., Timmons, T., & Ma, Y. (2012). Oxidative removal of selected endocrine-disruptors and pharmaceuticals in drinking water treatment systems, and identification of degradation products of triclosan. *Science of the Total Environment*, 439, 18-25.
- Xu, E. G., Liu, S., Ying, G. G., Zheng, G. J., Lee, J. H., & Leung, K. M. (2014). The occurrence and ecological risks of endocrine disrupting chemicals in sewage effluents from three different sewage treatment plants, and in natural seawater from a marine reserve of Hong Kong. *Marine pollution bulletin*.
- Xu, G., Chen, S., Shi, J., Wang, S., & Zhu, G. (2010). Combination treatment of ultrasound and ozone for improving solubilization and anaerobic biodegradability of waste activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1), 340-346.
- Yan, S. T., Chu, L. B., Xing, X. H., Yu, A. F., Sun, X. L., & Jurcik, B. (2009). Analysis of the mechanism of sludge ozonation by a combination of biological and chemical approaches. *Water research*, 43(1), 195-203.

- Yang, X., Zou, R., Huo, F., Cai, D., & Xiao, D. (2009). Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Nb₂O₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 367-373.
- Zhou, M., Liu, L., Jiao, Y., Wang, Q., & Tan, Q. (2011). Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes. *Desalination*, 277(1), 201-206.
- Zuloaga, O., Navarro, P., Bizkarguenaga, E., Iparraguirre, A., Vallejo, A., Olivares, M., & Prieto, A. (2012). Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: a review. *Analytica chimica acta*, 736, 7-29.