



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UN SISTEMA
ELECTROQUÍMICO PARA LA ELIMINACIÓN DE
CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS
ASISTIDO POR LUZ SOLAR**

RÓBINSON AGUDELO LÓPEZ

Universidad de Antioquia

Facultad de ingeniería.

Medellín, Colombia

2018



DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UN SISTEMA ELECTROQUÍMICO PARA LA
ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS ASISTIDO POR
LUZ SOLAR

RÓBINSON AGUDELO LÓPEZ

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Ambiental

Asesores:

Ph.D. Ricardo Antonio Torres Palma

Ph.D. Javier Silva Agredo

Línea de Investigación:

Remediación ambiental y procesos avanzados de oxidación

Grupo de Investigación:

Grupo de investigación en remediación ambiental y biocatálisis (GIRAB)

Universidad de Antioquia

Facultad de ingeniería.

Medellín, Colombia

2018.

*A mi madre y mi novia, mis dos grandes pilares en este proceso,
A mi hermana y pequeños sobrinos para servir como guía en sus vidas,
Son mi aliento para seguir todos los días... Los amo!*

Agradecimientos

Mi familia y mi novia por estar siempre pendientes de mí, de mi salud, de mi cuidado y ser un soporte incondicional.

Profesor Javier Silva Agredo por ser más que un maestro, por ser un amigo.

Profesor Ricardo Antonio Torres Palma por su apoyo, paciencia, dedicación y creer en mí.

Ricardo Palma y Efraím Serna por su apoyo y asesoría en momentos cruciales.

La Universidad de Antioquia por permitirme llevar a cabo mis estudios de maestría.

Grupo de investigación en Remediación Ambiental y Biocatálisis (GIRAB) de la Universidad de Antioquia por brindarme soporte.

Resumen

En la presente investigación se llevó a cabo la construcción del reactor piloto GRB-01 para la eliminación de contaminantes orgánicos; el principio de degradación está basado en el uso de dos procesos de remoción. El primero es un proceso físico llevado a cabo mediante la implementación de una fase de electrocoagulación. El segundo consiste en una degradación química empleando métodos de oxidación avanzada. En la evaluación de su eficacia se utilizaron Cristal Violeta y Glifosato en una matriz de agua sintética y agua residual hospitalaria proveniente del Hospital San Andrés de Tumaco (Nariño – Colombia). Con el fin de realizar seguimiento a la eficacia del reactor GRB-01 se utilizaron métodos de espectrofotometría UV-vis, HPLC y TOC para determinar la concentración de los contaminantes; también se evaluó la toxicidad de los efluentes luego de cada tratamiento, realizando una serie de cultivos in vitro con semillas de *Raphanus sativus* (Rábano) y *Cichorium endivia* (Lechuga escarola). Además se verificó la versatilidad del reactor GRB-01 al acoplarlo a un sistema de alimentación eléctrico fotovoltaico.

Como resultado se obtuvo una remoción superior al 99% para el Cristal violeta; para el caso del glifosato se obtuvo una degradación del TOC cercana al 80%, mientras que para las aguas residuales hospitalarias se obtuvo más del 50% de degradación en la sumatoria de sus contaminantes. Adicionalmente se consiguió disminuir la toxicidad que presentaban las muestras iniciales.

Palabras clave: Reactor, electroquímica, Foelectro-Fenton, oxidación avanzada, contaminantes emergentes, electrocoagulación.

Tabla de contenido

Resumen	iv
Lista de figuras	vii
Lista de tablas	x
Glosario	xii
1. Capítulo 1.....	1
1.1. Introducción	1
1.2. Planteamiento del problema	3
1.3. Estado del arte	4
1.4. Objetivos.....	11
2. Capítulo 2.....	12
2.1. Metodología.....	12
2.1.1. Reactivos	12
2.1.2. Análisis.....	12
2.1.3. Cuantificación de Glifosato	12
2.1.4. Cuantificación de materia orgánica eliminada por electrocoagulación. 13	
2.1.5. Carbono orgánico total (Total Organic Carbon-TOC)	13
2.1.6. Prueba de fitotoxicidad	13
2.2. Marco teórico.....	14
2.2.1. Remoción física (Electrocoagulación).....	15
2.2.2. Remoción química (oxidación avanzada)	17
3. Capítulo 3.....	23
3.1. Diseño del reactor GRB-01	23
3.1.1. Fase remoción física	24
3.1.2. Fase remoción química	28
3.1.3. Instalación eléctrica.....	32
4. Capítulo 4.....	36
Remoción de Cristal Violeta.....	36
4.1. Introducción	36
4.2. Parámetros de operación.....	37
4.3. Resultados y discusión	38

4.3.1.	Eliminación del contaminante.....	38
4.3.2.	Análisis a espuma y sedimento generados en la electrocoagulación	41
4.3.3.	Pruebas de fitotoxicidad	43
4.4.	Conclusiones	46
5.	Capítulo 5.....	47
	Remoción de Glifosato en el reactor GRB-01	47
5.1.	Introducción.....	47
5.2.	Parámetros de operación.....	49
5.3.	Resultados y discusión	50
5.3.1.	Eliminación del contaminante.....	50
5.3.2.	Análisis a espuma y sedimento generados en la electrocoagulación	54
5.3.3.	Pruebas de fitotoxicidad	57
5.4.	Conclusiones	62
6.	Capítulo 6.....	63
	Remoción de contaminantes en aguas hospitalarias en el reactor GRB-01	63
6.1.	Introducción	63
6.2.	Parámetros de operación.....	65
6.3.	Resultados y discusión	66
6.3.1.	Eliminación del contaminante.....	66
6.3.2.	Análisis a espuma y sedimento generados en la electrocoagulación	70
6.3.3.	Pruebas de fitotoxicidad	71
6.4.	Conclusiones	74
	Referencias	75
	Anexos	88

Lista de figuras

Figura 1. Selección del tratamiento según el COD propuesto por Sirés et al. (2014) [28]	14
Figura 2. Esquema electrocoagulación con ánodo de hierro o aluminio. Brillas et al (2015) [82]	15
Figura 3. Diagrama de solubilidad de especies de hierro, <i>Moreno-Casillas</i> et al. (2007) [85]	17
Figura 4. Especies de cloro activo en función del pH. Martínez-Huitle et al (2015) [95]	22
Figura 5. Esquemización del reactor GRB-01.	23
Figura 6. Distribución espacial entre (A) ánodos y (B) cátodos.	24
Figura 7. Diagrama de Pareto para variables evaluadas en electrocoagulador.	26
Figura 8. Gráfica de efectos principales para variables evaluadas en electrocoagulador	27
Figura 9. Gráfica de interacción entre variables evaluadas en electrocoagulador .	27
Figura 10. a) Reactor FM01 LC. b) Esquema de recirculación EQ.	28
Figura 11. Diagrama de Pareto para generación de oxidantes	30
Figura 12. Grafica de efectos principales para generación de oxidantes.	31
Figura 13. Interacción entre variables para generación de oxidantes	31
Figura 14. Generación de oxidantes. (Rojo) NaCl. (Azul) Na ₂ SO ₄	32
Figura 15. Distribución eléctrica reactor GRB-01.	33
Figura 16. Reactor GRB-01	35
Figura 17. Estructura química del Cristal Violeta	36
Figura 18. GRB-01 puntos de muestreo	38
Figura 19. Espectro de absorción para el CV en las diferentes etapas del reactor GRB-01. (violeta) 1, (amarillo) 2, (azul) 3/ON, (negro) 3/OFF, (rojo) H ₂ O + Hipoclorito, (naranja) H ₂ O + NaCl	40

Figura 20. Remoción del color y TOC de CV en cada una de las etapas 1, 2, 3/ON, 3/OFF del GRB-01. (Azul) color, (Naranja) TOC. (Insertos: coloración de la solución en cada una de las etapas).....	40
Figura 21. Espuma y sedimento resultante del proceso de electrocoagulación con CV. Residuos inorgánicos resultantes de la calcinación de A) espuma y B) sedimento.	42
Figura 22. Semillas de lechuga (A) y Rábano (B) luego de 48 horas de cultivo con soluciones de CV en diferentes puntos de muestreo: 1, 3/ON y 3 OFF.	44
Figura 23. Crecimiento del hipocotilo para semillas de rábano en CV.....	45
Figura 24. Crecimiento de la raíz para las semillas de rábano en CV.	45
Figura 25. Estructura química del glifosato y su metabolito AMPA.	47
Figura 26. Rutas de degradación propuestas por Tzaskos (et. al, 2012). (a) Ácido acético, (b) ácido fosfórico, (c) metilamina, (d) ácido fórmico, (e) glicina.	48
Figura 27. Degradación de GLY y TOC en cada una de las etapas 1, 2, 3/ON, 3/OFF del GRB-01. (Azul) [GLY], (Naranja) TOC.....	51
Figura 28. Degradación de GLY en cada una de las etapas 1, 2, 3/ON, 3/OFF del GRB-01.	53
Figura 29. Efecto de la remoción de GLY en presencia y ausencia de electrolito soporte.	54
Figura 30. Espuma generada en el proceso de electrocoagulación.	55
Figura 31. Materia orgánica removida – electrocoagulación del glifosato (rojo) presencia electrolito soporte. (Azul) ausencia de electrolito soporte.	57
Figura 32. Semillas de lechuga y rábano luego de 48 horas de cultivo – GLY. Etapas 1, 3/ON y 3/OFF.	58
Figura 33. Crecimiento de semillas de lechuga (A) y rábano (B) luego de 72 horas.	59
Figura 34. Semillas de lechuga (A) y rábano (B) luego de 48 horas de cultivo. Etapas 1, 3/ON y 3/OFF.	60
Figura 35. Crecimiento de semillas de lechuga (A) y rábano (B) luego de 72 horas.	61

Figura 36. Ubicación geográfica de San Andrés de Tumaco.	64
Figura 37. Cromatograma general leído a 254nm – aguas hospitalarias. (Negro) 1, (azul) 2, (morado) 3/ON, (café) 3/OFF.....	67
Figura 38. Cromatograma general leído a 300nm – aguas hospitalarias. (Negro) 1, (azul) 2, (morado) 3/ON, (café) 3/OFF.....	68
Figura 39. Cromatograma general leído a 365nm – aguas hospitalarias. (Negro) 1, (azul) 2, (morado) 3/ON, (café) 3/OFF.....	69
Figura 40. Contaminantes (azul) y TOC (Naranja) de aguas hospitalarias a través del reactor GRB-01.....	70
Figura 41. Espuma generada en el proceso de electrocoagulación – Aguas hospitalarias	71
Figura 42. Semillas de lechuga (A) y Rábano (B) luego de 48 horas de cultivo con soluciones de aguas residuales hospitalarias en diferentes puntos de muestreo: 1, 3/ON y 3 OFF.	72
Figura 43. Crecimiento del hipocotilo en semillas de rábano luego de 72 horas de cultivo – Aguas hospitalarias.	73

Lista de tablas

Tabla 1. Estado del arte.....	5
Tabla 2. Potencial de oxidación de agentes oxidantes, Barrera-Díaz et al (2014) [86]	18
Tabla 3. Poder de oxidación y potencial de oxidación de diferentes materiales de ánodos. Martínez-Huitle et al (2011) [93].	21
Tabla 4. Condiciones para análisis de varianza electrocoagulador	25
Tabla 5. Análisis de Varianza para % Decoloración índigo carmín (10 min -1)	26
Tabla 6. Variables usadas en el análisis de varianza – generación de oxidantes .	29
Tabla 7. Análisis de Varianza para Oxidantes.....	30
Tabla 8. Componentes sistema de alimentación fotovoltaico.	34
Tabla 9. Información toxicológica CV	37
Tabla 10. Tiempos de residencia en las distintas fases del GRB-01.....	37
Tabla 11. Seguimiento pH y conductividad.	39
Tabla 12. Porcentajes de remoción de CV para cada fase del reactor GRB-01....	41
Tabla 13. Cuantificación de sólidos resultantes del proceso de electrocoagulación.	43
Tabla 14. Tiempos de residencia en las distintas fases del reactor, caudal 100 mL/min, aire 0,4/L/min - Glifosato.	49
Tabla 15. Condiciones operativas GRB-01 en presencia de glifosato sin y con electrolito soporte.	49
Tabla 16. Monitoreo del pH y conductividad en las etapas del reactor GRB-01	50
Tabla 17. Degradación del GLY en las diferentes etapas del reactor GRB-01	51
Tabla 18. Monitoreo del pH y conductividad en las etapas del reactor GRB-01 [NaCl 0,15M].	52
Tabla 19. Degradación del glifosato en las diferentes etapas del reactor GRB-01 en presencia de electrolito soporte.	52
Tabla 20. Materia orgánica e inorgánica removida en el proceso de electrocoagulación.....	55

Tabla 21. Materia orgánica e inorgánica removida en el proceso de electrocoagulación.....	56
Tabla 22. Fármacos detectados en las aguas residuales hospitalarias de Tumaco, tomado de <i>Botero-Coy</i> (et, al. 2018).....	64
Tabla 23. Condiciones operativas GRB-01	65
Tabla 24. Tiempos de residencia en las distintas fases del reactor, caudal 100 mL/min – aguas hospitalarias	65
Tabla 25. Seguimiento a pH y conductividad.	66
Tabla 26. Disminución en unidades de área para cromatograma a 254nm de longitud de onda – aguas hospitalarias	67
Tabla 27. Disminución en unidades de área para cromatograma a 300nm de longitud de onda – aguas hospitalarias	68
Tabla 28. Disminución en unidades de área para cromatograma a 365nm de longitud de onda – aguas hospitalarias	69
Tabla 29. Materia orgánica e inorgánica removida en el proceso de electrocoagulación – Aguas hospitalarias	71

Glosario

CV Cristal Violeta

EC electrocoagulación

EQ Electroquímica

UV₂₅₄ Luz ultra violeta 254 nm

HPLC high performance liquid chromatography

TOC Total organic carbon (Carbono Orgánico Total)

DSA Dimensionally Stable Anode (Ánodo Dimensionalmente Estable)

SBR sequencing batch reactor

Ppm partes por millón

mg miligramo

ms mili siemens

µs micro siemens

L Litro

min minuto

ml mililitro

V voltio

A amperio

cm centímetro

W watt

nm nanómetro

µL micro litro

µm micrómetro

vl volumen

g gramo

IC índigo carmín

Kg kilogramo

ST sólidos totales

SO sólidos orgánicos

SI sólidos inorgánicos

1. Capítulo 1

1.1. Introducción

El agua es una de las sustancias más abundantes en el planeta, responsable del clima y procesos biológicos fundamentales en el sostenimiento y reproducción de la vida.

La contaminación del agua y su escasez plantean amenazas para la salud humana y la calidad de vida, pero su incidencia ecológica es más general. El libre flujo de un agua no contaminada resulta clave para el sostenimiento de los ecosistemas que dependen del agua. La escasez de agua de buena calidad perjudica al medio acuático, húmedo y terrestre, sometiendo a una presión todavía mayor a la flora y la fauna, que padecen ya las repercusiones de la urbanización y el cambio climático [1].

Los suministros de agua y disposición de aguas servidas desde las diferentes fuentes de forma inadecuada o inexistente presentan un riesgo de salud pública exponiéndonos a riesgos pronosticables para la salud. En especial la disposición no apropiada de las aguas residuales urbanas, industriales y agrícolas ponen en riesgo el agua que consumen millones de personas al verse peligrosa e irresponsablemente infectada con microorganismos o contaminada con productos químicos, propios de las actividades antropogénicas.

Enfermedades como la disentería, hepatitis A y fiebre tifoidea, diarreas y poliomielitis están asociadas con un manejo inapropiado de aguas servidas particularmente de centros de salud y hospitales [2, 3]. Por otra parte la contaminación con productos químicos regulados y aquellos no regulados denominados contaminantes emergentes asociados a farmacéuticos, plaguicidas, insecticidas, fertilizantes, surfactantes, aditivos, etc, son compuestos que se vierten en el agua y viene asociados a problemas endocrinos, cáncer, etc. [3].

En la actualidad los denominados contaminantes emergentes [4, 5] han centrado los esfuerzos de científicos e investigadores por desarrollar y optimizar métodos de tratamiento y eliminación. La baja o nula eficiencia de remoción de este tipo de contaminantes que tienen las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales sumado al actual aumento en las actividades industriales y el incremento en la población mundial resultan en un mayor consumo de los productos precursores de estos *Geissen* (et. al; 2015) [4] clasifica los contaminantes emergentes en tres grupos según su origen. Primero los urbanos, desechos hospitalarios, productos de aseo y cuidado personal. Segundo los provenientes de la agricultura principalmente los plaguicidas e insecticidas; Y tercero los contaminantes de la industria [6]. Múltiples investigaciones se han centrado en el desarrollo de tecnologías que permitan la eliminación de los contaminantes emergentes en aguas residuales [7], tal es el caso de los sistemas de membranas desarrolladas y probadas en el aguas residuales municipales [8, 9], otro caso de desarrollo de nuevas técnicas en la implementación de la oxidación avanzada fue el estudio realizado por *Abdel-Maksoud* (et. al; 2017) [10] en la implementación de fotocátalisis con TiO_2 para construir un reactor piloto. Sin embargo, mejores resultados se han obtenido al combinar diferentes tipos de procesos como los biológicos y químicos [11-18].

Por lo anterior, la presente investigación está direccionada al diseño, construcción y acople de un reactor que hace uso de un sistema de electrocoagulación el cual ha demostrado gran potencial [19, 20]; y un sistema de degradación química basado en procesos de oxidación avanzada que complementen la remoción de los contaminantes emergentes presentes en aguas residuales.

Como objeto de estudio de la eficacia del reactor se han elegido 3 diferentes matrices con contaminantes. En la primera matriz, de agua sintética, se utilizó Cristal Violeta con la finalidad de ser usado en la industria textilera presente en la ciudad de Medellín. En la segunda matriz, también de agua sintética, se usó Glifosato en presentación comercial debido al gran impacto que este herbicida tiene actualmente en la sociedad colombiana [21, 22]. Como tercera matriz se empleó agua residual hospitalaria, buscando una posible solución a los problemas de salud pública que estas significan. Estos 3 tipos de matrices se eligieron para representar cada grupo propuesto por *Geissen* (et. al; 2015) [4].

1.2. Planteamiento del problema

El agua es de las sustancias más abundantes en la tierra y sustento de la vida en esta. Sin embargo, su disponibilidad se reduce al 1% del agua dulce disponible haciendo de esta un recurso vital, su escasez y mal uso está asociada a la pobreza, problemas geopolíticos, transmisión de enfermedades y futuros enfrentamientos [23, 24].

Las aguas servidas de las diferentes actividades socioeconómicas son un tema de interés prioritario debido a la detección de sustancias orgánicas en concentraciones muy bajas (ppm, ppb y ppt) sin regulación y con consecuencias muy graves a nivel biológico. Desequilibrio en la población de peces, desordenes endocrinos, cáncer etc, son asociados cada vez a la presencia de contaminantes orgánicos presentes aguas [2, 3].

En la actualidad, los tratamientos convencionales para aguas residuales como la filtración, coagulación y tratamiento biológico [25, 26] son ineficientes o inútiles frente al creciente número de contaminantes emergentes y fuentes que los producen convirtiéndolos en un problema de salud pública.

Por lo anterior, recientemente, algunas técnicas de oxidación húmeda han tenido gran relevancia en la degradación de este tipo de contaminantes, destacándose entre ellas los procesos de oxidación avanzada (POAs).

Los POAs se caracterizan por emplear el alto poder oxidante (2.8 eV) y poca selectividad del radical hidroxilo OH. Métodos como; sonoquímicos [27], electroquímicos [28] y químicos [29] son empleados en la producción del radical hidroxilo.

Los POAs han demostrado una gran versatilidad a la hora de implementar la degradación de contaminantes emergentes [28, 29], no obstante, la mayoría de estos aún están a nivel de laboratorio y su puesta en marcha a nivel industrial son escasos [30-33] y es necesario la interdisciplinariedad de saberes para poder escalar estos procesos, de igual manera se hace necesaria la implementación de combinaciones de los POAs que permitan flexibilizar y optimizar la complejidad de matrices donde se presentan estos contaminantes emergentes.

En este proyecto se busca tomar las ventajas que poseen algunos POAs Foelectro-Fenton, UV/H₂O₂, oxidación anódica con ánodos dimensionalmente estables (DSA) y mejorar o eliminar las desventajas que estos métodos puedan poseer para la implementación a escala piloto.

Actualmente el proceso Fenton es una de las técnicas más utilizadas para la eliminación de contaminantes emergentes a nivel de laboratorio [34], los elevados gastos económicos en la utilización de sus reactivos, siendo el H_2O_2 el más costoso de ellos, junto con su baja eficiencia en matrices con alta concentración de contaminantes ha hecho que su uso a escalas mayores a las de laboratorio se vea poco atractivo, adicional a esto se tiene el inconveniente del transporte de los reactivos en caso de querer implementar este proceso en lugares apartados.

Por lo anterior, se desarrolló de un reactor con las siguientes características:

Proceso de electrocoagulación el cual tendrá como objetivo disminuir la carga de contaminantes que reciban los procesos electroquímicos.

Proceso electroquímico de generación *in situ* de los reactivos requeridos en el Fotoelectro-fenton, eliminando el obstáculo económico y logístico que esto conlleva la compra, transporte y almacenamiento de reactivos.

Proceso Fotoelectro-fenton que genera *in situ* las especies requeridas en la degradación de los contaminantes emergentes.

Sistema de panel solar con autonomía de la red eléctrica y ampliando su empleo en comunidades aisladas.

De esta manera, el reactor tendrá como principal atractivo su autonomía, simpleza, economía y adaptación para diferentes POAs en el tratamiento de los contaminantes emergentes.

1.3. Estado del arte

Los múltiples avances que se han realizado en el campo de la oxidación avanzada se han logrado implementar para reactores a escala de laboratorio; sin embargo su escalado y paso a etapa piloto se dificulta por los gastos que ello implica además de las complicaciones reológicas y de transporte de materia propias del aumento de tamaño de los reactores. A continuación en la tabla 1 se muestran los últimos avances relacionados con el tratamiento de contaminantes emergentes en aguas y las diferentes técnicas de tratamiento utilizadas.

Tabla 1. Estado del arte

Estado del arte			
Año de publicación	Título	Aporte de la investigación	Referencia
1999	Un primer curso de ingeniería electroquímica.	Bases para la construcción de un reactor electroquímico	35
2009	Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry.	Review sobre proceso Fenton y todas sus posibles variables y usos más frecuentes en contaminantes.	36
2011	Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review	Estrategias para la selección entre tratamiento biológico y POAs o posible uso combinado.	37
2013	Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H ₂ O ₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant	Reactor piloto (37 L de capacidad), evaluación bajo matriz compuesta por múltiples fármacos.	38
2014	Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review	Generalidades en el uso de la electrocoagulación para tratamiento de aguas.	39
2014	Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse	Tecnologías usadas para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la producción de fármacos	40
2015	Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach	Diseño y construcción de un reactor solar foto catalítico, uso de TiO ₂	41

2015	Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review	Review sobre arreglo de electrodos en reactores (2D, 3D), reactores comerciales.	42
2015	Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review	Review acerca del acople de membranas de filtración con POAs, múltiples casos ejemplificantes.	43
2016	Use of a carbon felt-iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of malachite green dye by heterogeneous electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton processes	Uso de cátodo con fieltro de carbono con y sin radiación UV.	44
2016	Progress in the biological and chemical treatment technologies foremerging contaminant removal from wastewater: A critical review	Review sobre múltiples casos de eliminación de contaminantes mediante procesos biológicos y POAs	45
2017	Electrocatalytic oxidative treatment of real textile wastewater in continuous reactor: Degradation pathway and disposability study	Optimización de reactor de oxidación anódica para aguas industriales.	46
2017	Integrated advanced oxidation process, ozonation-electrodegradation treatments, for nonylphenol removal in batch and continuous reactor	Reactor a escala piloto, combinación de EQ y ozono.	47
2017	Bioelectro-Fenton: evaluation of a combined	Bioelectro-Fenton en la degradación de fármacos.	

	biological—advanced oxidation treatment for pharmaceutical wastewater		48
2017	Wastewater Treatment by Heterogeneous Fenton-Like Processes in Continuous Reactors	Análisis de las variables operativas en reactores (continuo, batch, temperatura, concentraciones de oxidantes, etc.)	49
2017	Integrated electro-Fenton process enabled by a rotating Fe ₃ O ₄ /gas diffusion cathode for simultaneous generation and activation of H ₂ O ₂	Efectos de la utilización de un electrodo giratorio.	50
2018	Phosphorus removal from domestic wastewater in electrocoagulation reactor using aluminium and iron plate hybrid anodes	EC con electrodos combinados entre hierro, aluminio y titanio	51
2018	Heterogeneous fluidized-bed Fenton process: Factors affecting iron removal and tertiary treatment application	Reactor fenton con columna de arena empaquetada para remoción de hierro	52
2018	Combined use of coagulation (M. oleifera) and electrochemical techniques in the treatment of industrial paint wastewater for reuse and/or disposal	Uso combinado de técnicas de coagulación y EQ para aguas residuales de industria de pinturas	53
2018	Bio-Electro-Fenton processes for wastewater treatment: advances and prospects	Avances en el proceso Bio-electro-Fenton	54
2018	Crystal violet and toxicity removal by adsorption and simultaneous	Reactor irradiado con LED's	55

	photocatalysis in a continuous flow micro-reactor		
2018	Pollutants removal from synthetic wastewater by the combined electrochemical, adsorption and sequencing batch reactor (SBR)	Reactor EQ y de adsorción en batch.	56
2018	Electrochemical remediation of chicken processing plant wastewater	Comparativa de dos configuraciones de reactor EC en agua residual industrial	57
2018	Studies of Autocatalytic Electrocoagulation Reactor for Lead Removal from Simulated Wastewater	Reactor EC para la remoción de metales pesados.	58
2018	New batch electro-coagulation process for treatment and recovery of high organic load and low volume egg processing industry wastewater	Diseño de celda EC tipo batch, comparativa en uso de electrodos de aluminio y hierro.	59
2018	Electrooxidation as post treatment of ultrafiltration effluent in a landfill leachate MBR treatment plant: Effects of BDD, Pt and DSA anode types	Evaluación de distintos electrodos como post-tratamiento.	60
2018	Optimization of electrocoagulation process and combination of anaerobic digestion for the treatment of pistachio processing wastewater	Combinación de EC con método biológico de remoción para agua residual industrial	61
2018	Implementation of fluidized-bed Fenton as pre-treatment to reduce chemical		62

	oxygen demand of wastewater from screw manufacture: Influence of reagents feeding mode	Reactor Fenton con columna empaquetada de SiO ₂	
2018	Solar pilot plant scale hydrogen generation by irradiation of Cu/TiO ₂ composites in presence of sacrificial electron donors	Reactor fotocatalisis TiO ₂ con precursor de Cu	63
2018	Optimization of solar-driven photo-electro-Fenton process for the treatment of textile industrial wastewater	Reactor Fotoelectro-fenton alimentado por luz solar.	64
2018	Optimization of sequencing batch reactor for wastewater treatment using chemically enhanced primary treatment as a pre-treatment	Análisis de variables operativas en un SBR, optimización de parámetros, evaluación y comparación de costos operativos.	65
2018	Combined biological and advance oxidation processes for paper and pulp effluent treatment	Proceso Fenton y biológico para tratamiento de agua residual industrial.	66
2018	Electrochemical technology for the treatment of real washing machine effluent at pre-pilot plant scale by using active and nonactive anodes	Reactor piloto con electrodos circulares paralelos.	67
2018	Electrochemical degradation of textile dyes in a flow reactor: effect of operating conditions and dyes chemical structure	Evaluación de variables en la degradación de múltiples colorantes en reactor BDD	68
2018	Evaluation of color and COD removal by Fenton from	Tratamiento biológico combinado con proceso fenton en la degradación de agua residual industrial.	69

	biologically (SBR) pre-treated pulp and paper wastewater		
2018	Photo-Fenton processes in raceway reactors: Technical, economic, and environmental implications during treatment of colored wastewaters	Análisis operativo en reactor Fotoelectro-fenton en agua residual industrial.	70
2019	Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review	Tratamientos biológicos para contaminantes emergentes (lodos activados, biomembranas, reactores con lecho biológico, etc)	71
2019	Comparison of different detoxification pilot plants for the treatment of industrial wastewater by solar photo-Fenton: Are raceway pond reactors a feasible option?	Comparación de dos configuraciones de reactores foto-electro fenton	72
2019	Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds	Uso de EC en agua residual municipal	73
2019	A new type of continuous-flow heterogeneous electro-Fenton reactor for Tartrazine degradation	Reactor con columna empaquetada de esferas de hierro y carbono	74
2019	Comparative study of electrochemical hybrid systems for the treatment of real wastewaters from agri-food activities	Efecto del orden en el uso de un Sistema de EC y uno EQ	75

1.4. Objetivos

Objetivo general

- Desarrollar un sistema Fotoelectro-Fenton piloto completamente asistido por luz solar para la eliminación de contaminantes en agua.

Objetivos secundarios

- Construir un sistema Fotoelectro-Fenton piloto para la eliminación de contaminantes en agua.
- Determinar el desempeño del dispositivo para diferentes contaminantes orgánicos.
- Evaluar la eficiencia del dispositivo a diferentes caudales.
- Encontrar la más eficiente correlación entre el radio del dispositivo y el número y distribución de los electrodos.
- Estimar el total de corriente eléctrica requerida por el dispositivo.
- Hallar la eficiencia del dispositivo a diferentes concentraciones de electrolito.

2. Capítulo 2

2.1. Metodología

2.1.1. Reactivos

El cristal violeta ($C_{24}H_{28}N_3Cl$) fue suministrado por Sigma Aldrich; el cloruro de sodio (NaCl), sulfato de sodio (Na_2SO_4), índigo carmín ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$), ninhydrina ($C_9H_6O_4$) y molibdato de sodio (Na_2MoO_4) fueron provistos por Merck, el glifosato provisto por Yaser S.A.S en presentación comercial con concentración de 480g/l. Todas las muestras fueron preparadas en agua destilada.

2.1.2. Análisis

La concentración de cristal violeta (CV) (Anexo figuras 1 y 2) y Glifosato (Anexo figura 3) fueron monitoreadas por espectroscopia UV-Vis en un espectrofotómetro METTLER TOLEDO UV5 a 590nm y 570nm respectivamente. Por otra parte, dada la complejidad de las aguas residuales hospitalarias, el cromatograma general de las aguas hospitalarias del municipio de Tumaco - Nariño se siguió a través de un HPLC Ultimate 3000 Diode array detector Thermo scientifics, Lichrospher RP-18 (5 μ m), 50:50 ACN/ H_2O , 0,5 mL/min.

2.1.3. Cuantificación de Glifosato

El seguimiento de la concentración de glifosato en el reactor se emplea la metodología propuesta por *Tzaskos* (et. al, 2012) [76], para lo cual se construyó una curva de calibración tomando volúmenes desde 20 hasta 140 μ L de una solución previamente preparada con una concentración de 500 mg/L de glifosato, a estos volúmenes se le adicionaron 500 μ L de ninhydrina al 5% y 500 μ L de molibdato de sodio al 5%, posteriormente se llevan a un baño maría por 10 minutos, se dejan enfriar a temperatura ambiente y se completa con agua destilada a un volumen de 5 ml, la lectura de estas muestras corresponden a concentraciones de 2 a 14 mg/L respectivamente. Para las muestras tomadas de los experimentos se utilizaron 100 μ L y se repitió el mismo procedimiento usado para la construcción de la curva de calibración.

2.1.4. Cuantificación de materia orgánica eliminada por electrocoagulación.

La electrocoagulación genera como subproducto espuma y lodos que retienen materia orgánica (hidróxidos de hierro) [77]; la cantidad de materia orgánica que estos subproductos retienen se evalúa mediante calcinación [78]; muestras de espuma y sedimento se llevan a un horno a 95°C hasta peso constante, se registra el peso de los sólidos deshidratados; paso siguiente los sólidos son calcinados a 850°C durante 120 minutos en presencia de oxígeno, posteriormente se pesa y se resta la masa entre los dos sólidos, esta diferencia corresponde a la materia orgánica retenida por los hidróxidos de hierro formados.

2.1.5. Carbono orgánico total (Total Organic Carbon-TOC)

El carbono orgánico total de las aguas residuales se determina mediante un equipo Shimadzu TOC-L. 10mL de muestra es acidificada y desgacificada, 1.00 mL de muestra es inyectada en el reactor con catalizador de platino y calentado a 650 °C luego de la combustión el CO₂ formado se cuantifica mediante detector IR, los valores de TOC son reportados en función de la curva de calibración.

2.1.6. Prueba de fitotoxicidad

La prueba de fitotoxicidad de las aguas residuales y tratadas mediante los procesos propuestos se realizan con semillas de *Raphanus sativus* (Rábano) y de *Cichorium endivia* (Lechuga escarola). Placas de Petri acondicionadas con papel de filtro y protegidas de la luz fueron humedecidas con 5 mL del agua residual a evaluar y 10 semillas de cada uno de los vegetales. Luego de 72 horas se contó las semillas germinadas y midió sus raíces e hipocotíleos. Los valores de control obtenidos en un cultivo en agua destilada se pueden encontrar en el anexo tablas 1 - 10. Para descartar los valores atípicos se usa el siguiente criterio.

Valor límite superior = Promedio crecimiento + desviación estándar. (1)

Valor límite inferior = Promedio crecimiento – desviación estándar. (2)

Se considera un dato atípico todo aquel que no se encuentre en el rango entre “Valor límite inferior” y “Valor límite superior”.

2.2. Marco teórico

El reactor GRB-01 fue pensado como una aplicación para las técnicas de oxidación avanzada en el tratamiento de aguas residuales no obstante, estas nuevas técnicas resultan ineficientes para cargas de contaminantes elevadas, es así como Sirés et al. (2014) [28] propone una serie de métodos de tratamiento de aguas residuales todo en función de la demanda química de oxígeno (Chemical Oxygen Demand, COD) presente, figura 1. Por tal razón el reactor GRB-01 dispone de dos etapas de tratamiento; la primera en donde un pre-tratamiento de remoción física basado en la electrocoagulación tiene como finalidad disminuir la concentración de contaminantes que ingresan a la segunda fase de tratamiento en donde tienen lugar una serie de procesos químicos fundamentados en métodos de oxidación avanzada.

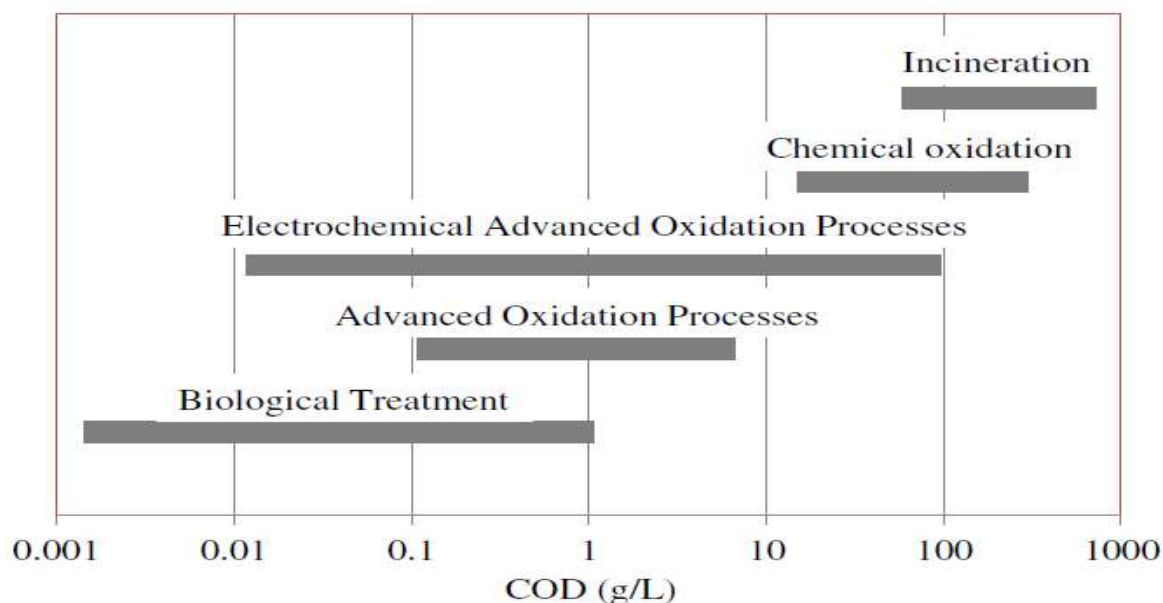


Figura 1. Selección del tratamiento según el COD propuesto por Sirés et al. (2014) [28]

2.2.1. Remoción física (Electrocoagulación)

La coagulación física consiste en adicionar la sal del metal a las aguas a tratar, los hidróxidos insolubles son responsables de atraer y arrastrar los contaminantes disueltos en esta y son ampliamente empleados en acueductos para clarificación y tratamiento de aguas residuales en la disminución de la COD. La diferencia con la electrocoagulación, el electrodo del metal seleccionado se sumerge en la solución a tratar y cierra el circuito con un contra-electrodo, el paso de corriente permite la disolución del metal en el agua, haciendo el proceso más práctico y económico (figura 2).

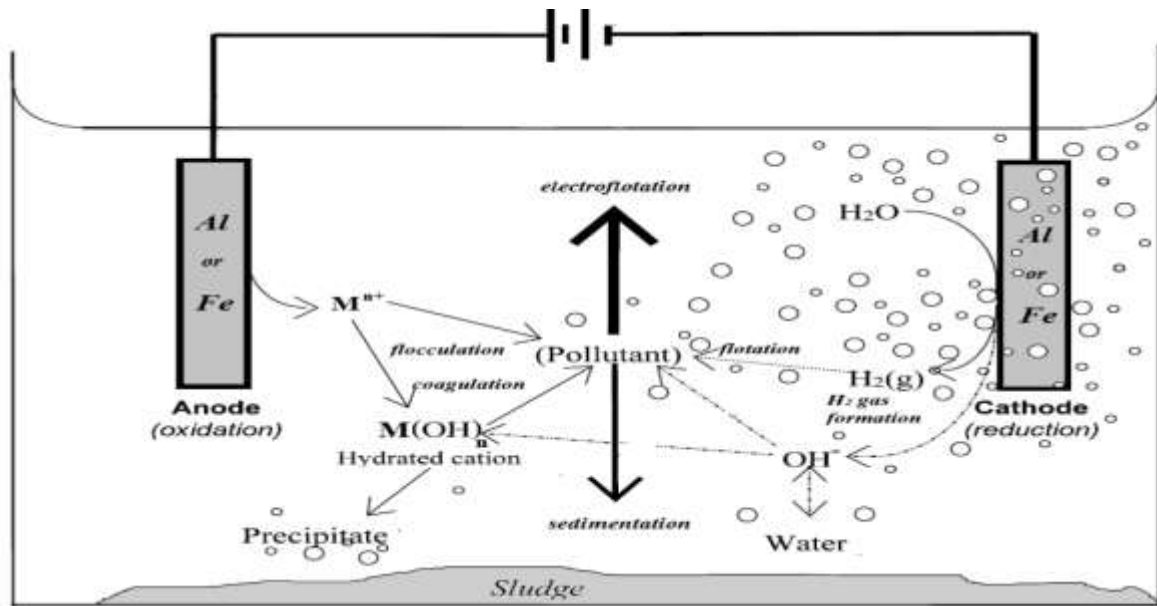


Figura 2. Esquema electrocoagulación con ánodo de hierro o aluminio. Brillas et al (2015) [82]

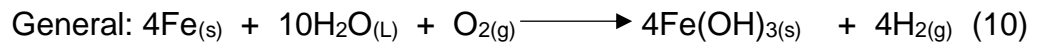
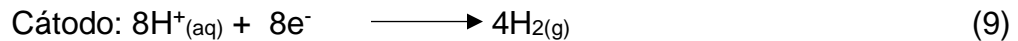
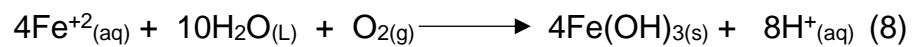
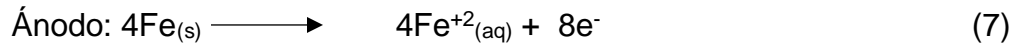
Los electrodos de Fe fueron seleccionados con el fin de llevar a cabo el proceso y aprovechar los iones Fe^{+2} en otra etapa del reactor, [79] la reacción Fenton. De igual manera los procesos de electrocoagulación realizados con Hierro han demostrado ser más eficientes y más económicos frente a otros metales utilizados como el Aluminio y el Cobre [80, 81].

Daneshvar et al (2007) [83] propone dos mecanismos por los cuales los colorantes orgánicos presentes en aguas residuales pueden ser removidos mediante la electrocoagulación, estas dos vías por las cuales los hidróxidos de hierro remueven los colorantes también son propuestas por *Danial et al (2015) [84]* para la sustracción del colorante CV, estos mecanismos son presentados a continuación en las ecuaciones 3 a 14.

- Mecanismo 1



- Mecanismo 2



Los hidróxidos generados se mantienen de manera insoluble debido al pH alcalino del medio (figura 3) [79, 85], estos hidróxidos remueven los colorantes por medio de complejación de superficie o atracción electrostática [82] mediante dos mecanismos, adsorción y precipitación [83]:

Precipitación:

- Colorante + Fe monomérico \longrightarrow [Colorante_Fe_monomérico]_s (11)
- Colorante + Fe polimérico \longrightarrow [Colorante_Fe_polimérico]_s (12)

Adsorción:

- Colorante + Fe(OH)_{n(s)} \longrightarrow [Lodo] (13)
- [Colorante_Fe polimérico]_s + Fe(OH)_{n(s)} \longrightarrow [Lodo] (14)

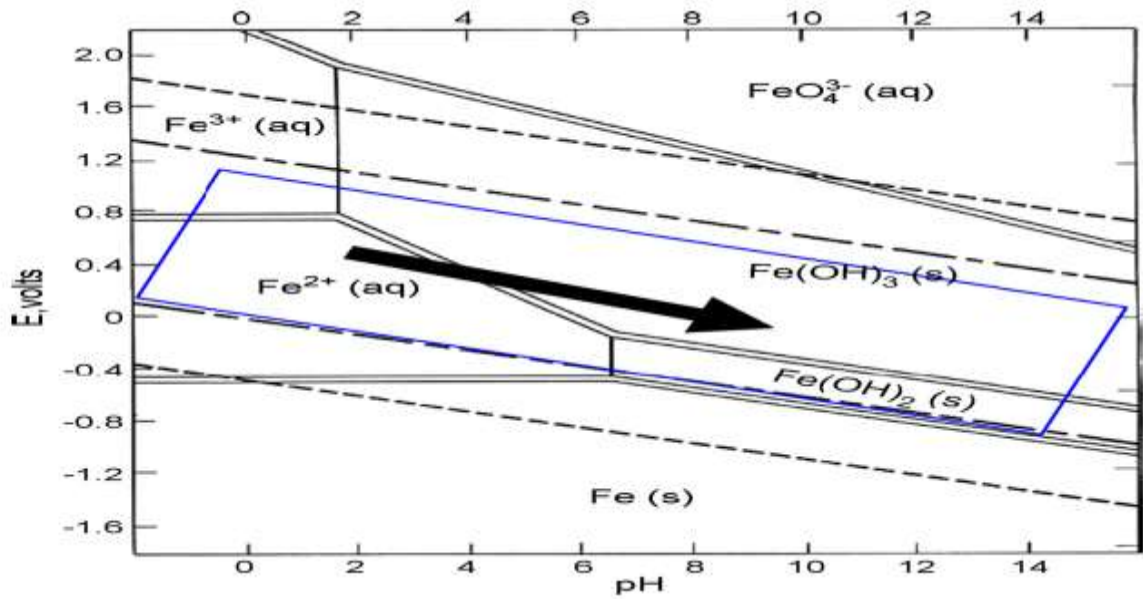


Figura 3. Diagrama de solubilidad de especies de hierro, *Moreno-Casillas et al. (2007) [85]*

2.2.2. Remoción química (oxidación avanzada)

La remoción química de contaminantes en aguas se realiza mediante la reacción química de los reactivos y los contaminantes en fase homogénea. Sin embargo, los reactivos son variados, algunas veces costosos, de difícil almacenaje y reactividad. Por lo anterior, estrategias deben ser implementadas para solventar estos inconvenientes.

El reactor GRB-01 fue construido de tal forma que ocurren diferentes procesos de oxidación avanzada y tienen como finalidad la generación de agentes oxidantes como el radical hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) y especies de cloro activo. En la tabla 2 se listan algunos agentes oxidantes y su potencial de oxidación. Para la generación de estos agentes oxidantes el reactor GRB-01 dispone de distintos métodos como lo son UV/ H_2O_2 , oxidación anódica, cloración y foto Fenton, cada uno de estos procesos se explica a continuación:

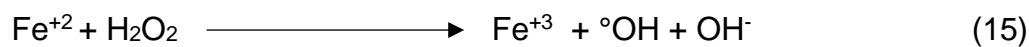
Tabla 2. Potencial de oxidación de agentes oxidantes, Barrera-Díaz et al (2014) [86]

Oxidizing Agent	Oxidation Potential (V)
Fluorine	3.06
Hydroxyl radical	2.80
Oxygen (atomic)	2.42
Ozone	2.08
Hypochlorite	1.49
Chlorine	1.36
Hydrogen peroxide	1.78
Chlorine dioxide	1.27
Oxygen (molecular)	1.23

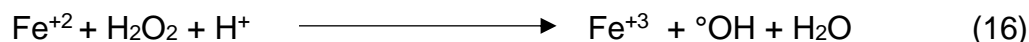
2.2.2.1. Foto-fenton

La reacción Fenton hace parte importante de los procesos de oxidación avanzada, la reacción fue descubierta en 1894 por el químico Henry John Horstman Fenton, y se emplea ampliamente en la remediación de aguas servidas en tratamientos terciarios. El empleo de luz o Foto-Fenton ha mostrado un gran incremento de la efectividad del método.

La reacción Fenton genera como subproducto el radical hidroxilo °OH con alto poder oxidante y responsable de la degradación de la materia orgánica. El Fe^{+2} en solución que cataliza la reacción Fenton proviene de los ánodos de sacrificio de la fase de electrocoagulación (ecuación 3), a su vez, el H_2O_2 es electro-generado por medio de un cátodo de difusión de gas (ecuaciones 21 y 22) dispuesto en el reactor FM-01, la reconversión del Fe^{+3} a Fe^{+2} ocurre por la irradiación UV_{254} que proporciona el tanque de recirculación del reactor FM-01. A continuación en las ecuaciones 15 y 16 se presenta la reacción fenton [36]:



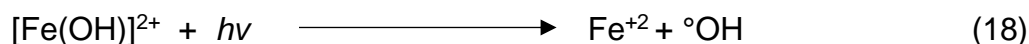
Sin embargo, el pH de la matriz es fundamental para la optimización del proceso, siendo 3 el pH de la solución con mayor cantidad de iones Fe en la solución [79], ecuación 16.



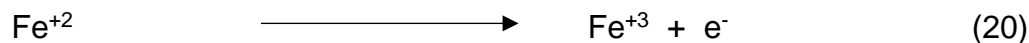
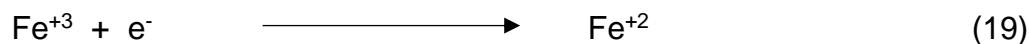
No obstante una concentración elevada de Fe^{+2} en el medio puede promover un efecto adverso (ecuación 17), el consumo no deseado de los radicales hidroxilos generados en la ecuación 15, esto se debe a que este radical es extremadamente oxidante y no selectivo.



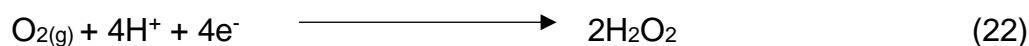
Por otra parte, la utilización de una fuente de luz UV promueve la regeneración de los complejos de hierro formados en la reacción 15, no obstante esto solo ocurre en un rango de pH de 2,8 a 3 [28], como resultado de esta regeneración se obtiene un extra de radicales hidroxilo, la reacción 18 muestra lo planteado.



Además del mecanismo mostrado en la ecuación 18, el Fe^{+3} también puede ser regenerado a Fe^{+2} en los cátodos del sistema bajo la reacción 19, sin embargo el efecto contrario se presenta en los ánodos en donde ocurre una baja oxidación del Fe^{+2} , reacción 20 [87].



El mecanismo de electro-generación del peróxido de hidrogeno H_2O_2 requerido en las reacciones 15 y 16 se muestra en las ecuaciones 21 y 22.



2.2.2.2. UV/H₂O₂

El peróxido de hidrogeno es uno de los reactivos importantes en la reacción de Fenton y, es electro-generado en la etapa FM-01.

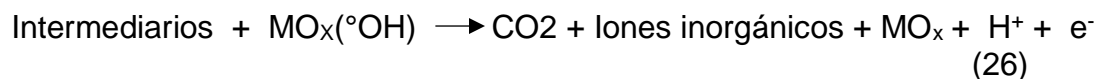
La foto-descomposición del H₂O₂ [88, 89] producida en las ecuaciones 21 y 22 a través de la irradiación UV₂₅₄ da como resultado un aporte en la producción de radicales °OH vía reacción 23 [82, 90]



2.2.2.3. Oxidación anódica (ánodo DSA)

Los ánodos dimensionalmente estables (DSA) son aquellos que están contruidos sobre una base de Titanio con un recubrimiento de una mezcla de diferentes óxidos de metales como Pb, Ru, Ti, Sb, Ir y Sn en diferentes proporciones [82], tienen la particularidad de generar radicales hidroxilo en su superficie de manera fisisorbida y/o quimisorbida (ecuación 24).

La tabla 3 muestra las cualidades de adsorción y de poder de oxidación de cada material utilizado en estos ánodos. En las ecuaciones 24-26 se presentan las reacciones que ocurren durante la degradación de los contaminantes (R) [91, 92].



No obstante esta técnica de degradación posee una reacción parasita que desfavorece la eficiencia al competir por los radicales hidroxilos generados. La evolución de oxígeno se puede presentar de dos maneras dependiendo de la naturaleza y configuración del electrodo [91], en las ecuaciones 27- 29 se describen estas dos vías de reacción.

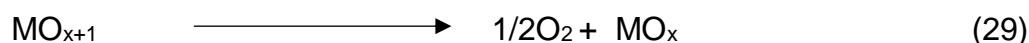


Tabla 3. Poder de oxidación y potencial de oxidación de diferentes materiales de ánodos. Martínez-Huitle et al (2011) [93].

Electrode	Oxidation potential (V)	Overpotential of OER (V)	Adsorption enthalpy of M-OH	Oxidation power of anode
RuO ₂ - TiO ₂ (DSA [®] - Cl ₂)	1.4-1.7	0.18	Chemisorption of OH radical	Lower
IrO ₂ - Ta ₂ O ₅ (DSA [®] - O ₂)	1.5-1.8	0.25	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑ ↓ ↓
Ti/Pt	1.7-1.9	0.3		
Ti/PbO ₂	1.8-2.0	0.5		
Ti/SnO ₂ - Sb ₂ O ₃	1.9-2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2-2.6	1.3		

2.2.2.4. Cloración

La presencia del electrolito soporte NaCl produce sobre el electrodo DSA (Sb_2O_5 -dopado con $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$) [94] especies de cloro activo en función del pH (figura 4) y, la electro-generación de especies de cloro activo se puede observar en las ecuaciones 30 - 32 [95].

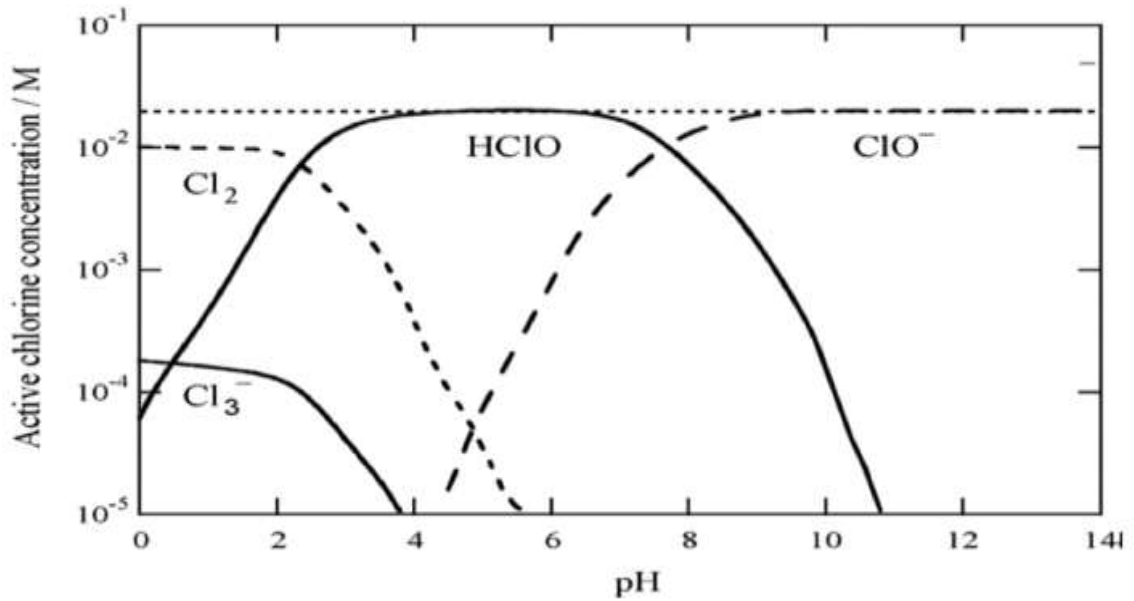
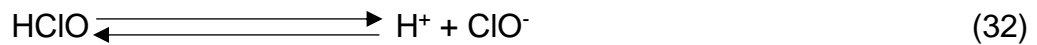
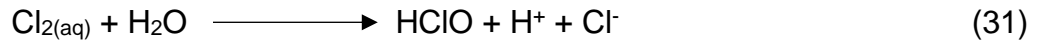
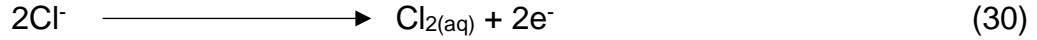


Figura 4. Especies de cloro activo en función del pH. Martínez-Huitle et al (2015) [95]

3. Capítulo 3

3.1. Diseño del reactor GRB-01

El reactor GRB-01 surge como una propuesta del grupo de investigación en remediación ambiental y biocatálisis de la universidad de Antioquia GIRAB, con el fin de implementar un dispositivo a escala piloto que utilizara los procesos de oxidación avanzada foto-electro-Fenton, oxidación anódica (ánodo DSA), UV/H₂O₂, y cloración; procesos asistidos por un tratamiento previo de remoción física, electrocoagulación. Este reactor piloto tiene la versatilidad de poder ser alimentado tanto de la red eléctrica domiciliaria (110 V) como también de un sistema de energía solar fotovoltaica.

Las fases de tratamiento en el reactor GRB-01 se presentan en la figura 5. Primero, la fase de remoción física, la cual consta de un tratamiento de electrocoagulación con electrodos de Fe como alternativa de disminución de la carga orgánica en el efluente y segundo, la fase de remoción química que corresponde a los tratamientos de oxidación avanzada y generación de cloro activo, asistidos electroquímicamente.

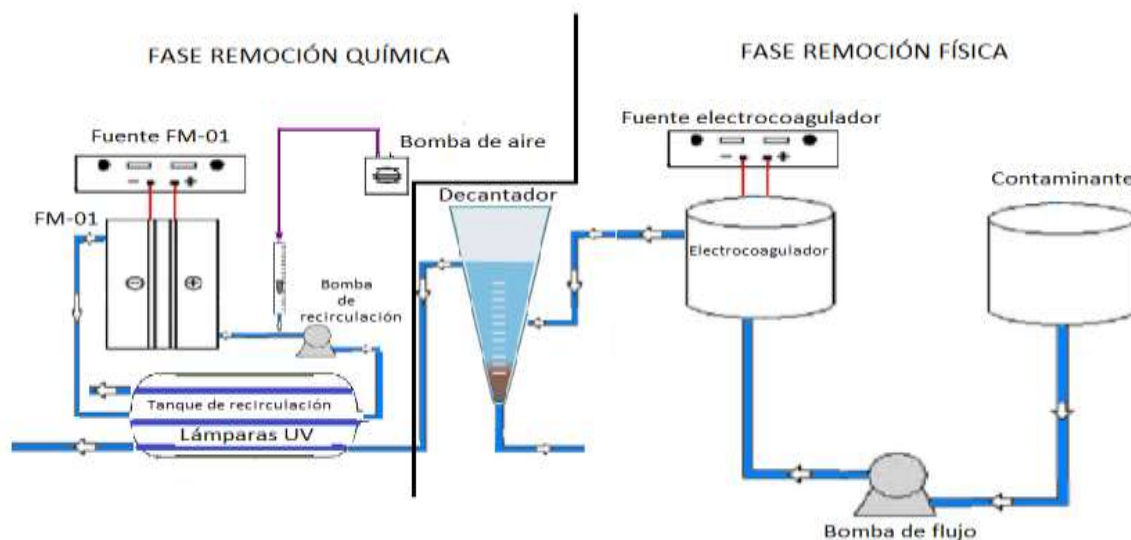


Figura 5. Esquematización del reactor GRB-01.

3.1.1. Fase remoción física

La elevada carga de materia orgánica presente en algunos efluentes industriales, domésticos o farmacéuticos, hace poco eficiente el empleo de procesos de oxidación avanzada. Una alternativa a este problema consiste en una primera etapa con un arreglo de electrodos que permite una disminución de la carga orgánica mediante electrocoagulación.

La primera estación está constituida por 4 cátodos de acero inoxidable y 4 ánodos de hierro, cada cara con una superficie de trabajo de 9,5 cm de largo y 4,2 cm de ancho para un total de 319,2 cm² de superficie de trabajo en los cátodos y en los ánodos. La figura 6 ilustra la disposición espacial que tienen los electrodos en esta estación.

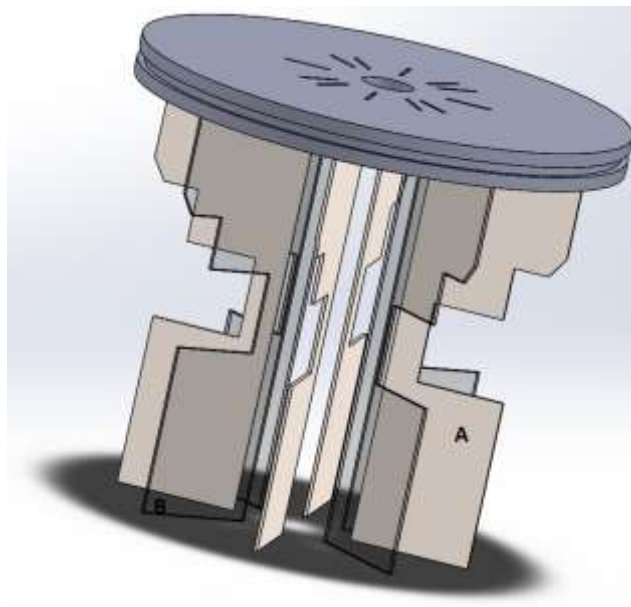


Figura 6. Distribución espacial entre (A) ánodos y (B) cátodos.

La fase de remoción física ocurre por el desprendimiento de Fe^{+2} y Fe^{+3} que conforman los hidróxidos de hierro insolubles causantes de la formación de los coágulos que remueven los contaminantes [79]. En la siguiente sección se acondiciona con un decantador en forma de cono para sedimentar los hidróxidos de hierro formados anteriormente. Además, imanes de neodimio son acondicionados a la salida del decantador para terminar de atrapar lodos no sedimentables evitando así el paso de los coágulos de hierro a la fase química.

Las variables asociadas al desempeño del reactor deben ser estudiadas para conocer y optimizar el reactor GRB-01. La etapa de electrocoagulación variables como la corriente empleada, el arreglo de electrodos, tamaño, material, electrolito soporte, concentración, pH etc., son factibles de optimizar.

En esta fase, tres variables de diseño fueron evaluadas con el fin de hallar el punto de mayor eficiencia. Primero, la cantidad de corriente, este parámetro me permite controlar la cantidad de material desprendido al seno de la solución. Segundo, el arreglo y número de electrodos, una mayor o menor separación de estos será significativo para el proceso. Por último, se evaluó el efecto del movimiento de los electrodos, el movimiento giratorio de estos ayudara o no con la transferencia de masa.

Para la evaluación de estas variables se usó como contaminante índigo carmín con una concentración de 200 ppm y 0,15M de NaCl como electrolito soporte y un tiempo de reacción por prueba de 10 minutos; se realizó un diseño de experimentos bajo las condiciones mostradas en la tabla 4 con su respectiva ANOVA mostrada en la tabla 5.

Tabla 4. Condiciones para análisis de varianza electrocoagulador

Movimiento electrodos	Corriente (Amp)	Número de electrodos
No	0,6	4
Si	0,6	4
No	2,3	4
Si	2,3	4
No	0,6	8
Si	0,6	8
No	2,3	8
Si	2,3	8
No	0,6	4
Si	0,6	4
No	2,3	4
Si	2,3	4
No	0,6	8
Si	0,6	8
No	2,3	8
Si	2,3	8

Tabla 5. Análisis de Varianza para % Decoloración índigo carmín (10 min -1)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Giros	0,200256	1	0,200256	29,94	0,0006
B:Corriente	0,581406	1	0,581406	86,94	0,0000
C:Número electrodos	0,00140625	1	0,00140625	0,21	0,6587
AB	0,00140625	1	0,00140625	0,21	0,6587
AC	0,00275625	1	0,00275625	0,41	0,5388
BC	0,00075625	1	0,00075625	0,11	0,7453
bloques	0,00050625	1	0,00050625	0,08	0,7902
Error total	0,0535	8	0,0066875		
Total (corr.)	0,841994	15			

R-cuadrada = 93,646 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 88,0863 por ciento

Error estándar del est. = 0,0817771

Error absoluto medio = 0,04625

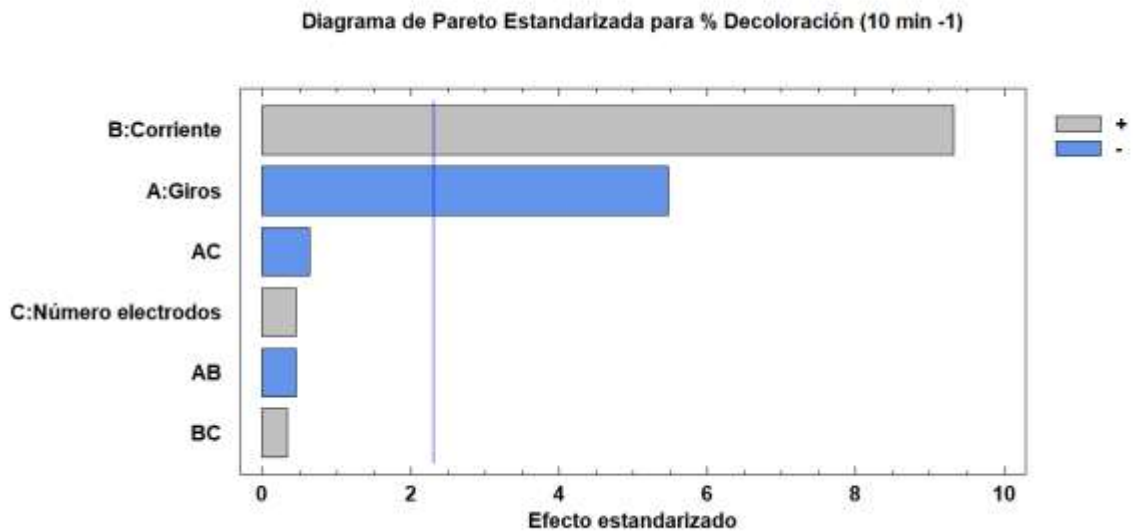


Figura 7. Diagrama de Pareto para variables evaluadas en electrocoagulador

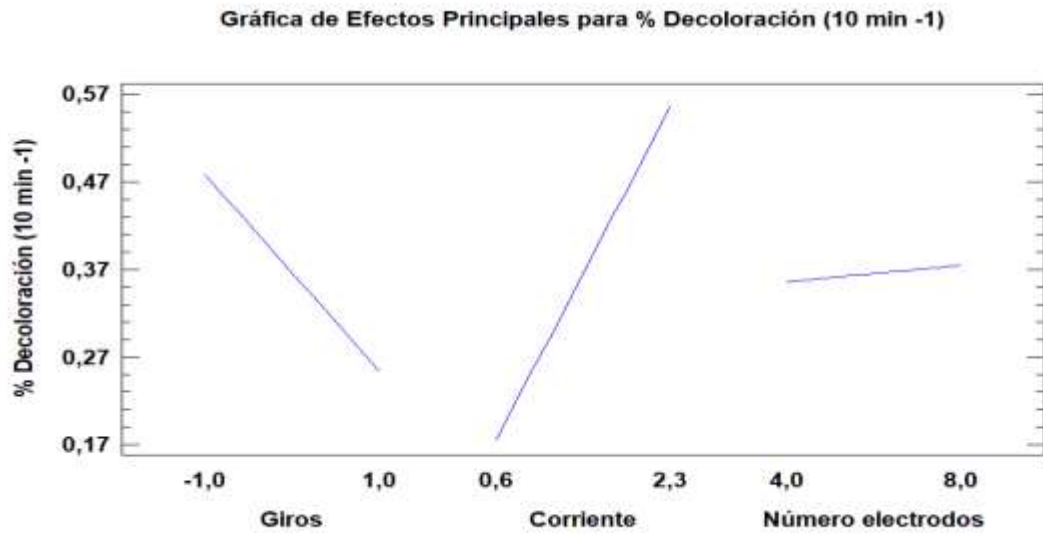


Figura 8. Gráfica de efectos principales para variables evaluadas en electrocoagulador

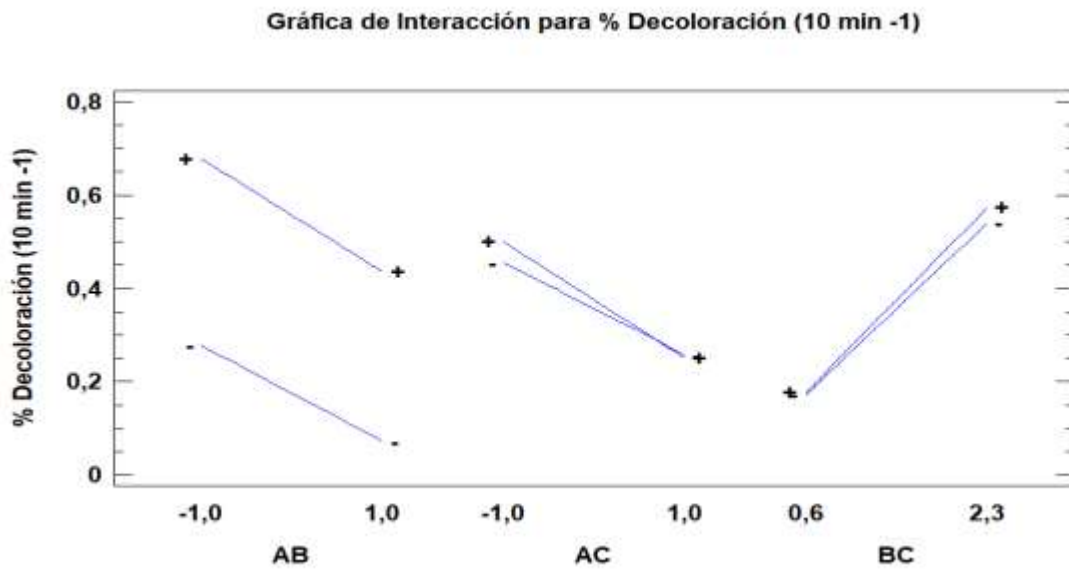


Figura 9. Gráfica de interacción entre variables evaluadas en electrocoagulador

De las figuras 7- 9 además de la ANOVA presentada en la tabla 5 se puede concluir varios aspectos interesantes siendo el primero de ellos y el más significativo el efecto negativo que genera el movimiento de los electrodos, se evidenció que el movimiento giratorio de los electrodos destruye los coágulos formados, liberando nuevamente el contaminante en la solución. El segundo aspecto relevante lo constituye la cantidad de corriente suministrada y corrobora lo planteado por Durango-Usuga (*et. al*, 2010) [96] quien plantea que una mayor cantidad de corriente suministrada mayor remoción del contaminante. Como tercer aspecto se puede observar que el número de electrodos no tiene influencia en el resultado dado que sólo se afecta el área de trabajo y por ende se afecta la densidad de corriente viéndose reflejado este efecto en la variable anteriormente estudiada.

3.1.2. Fase remoción química

En esta sección se efectúan los procesos de oxidación avanzada que tienen lugar en el reactor GRB-01 a través del uso de un reactor FM01 LC [97, 98] con un ánodo dimensionalmente estable (DSA) (Sb_2O_5 -dopado con $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$) [94] con un área de trabajo de 64 cm^2 , el cátodo por su parte posee un recubrimiento con un fieltro de grafito con el fin de generar H_2O_2 [99, 100] gracias al constante suministro de oxígeno a través de una bomba de aire ubicada en la entrada del reactor FM01 LC. La salida del FM01 LC está conectada a un tanque de recirculación fabricado en acero inoxidable en donde se encuentran ubicadas 3 lámparas UVC (254 nm) de 8 Watts, en la figura 10 se muestra una representación del reactor FM01 LC y el esquema de recirculación que compone la sección de degradación química. El comportamiento al interior del reactor FM01 LC no será objeto de estudio en esta investigación dado que su respuesta hidrodinámica, transporte de masa y tiempos de residencia ya han sido ampliamente estudiados [101-104].

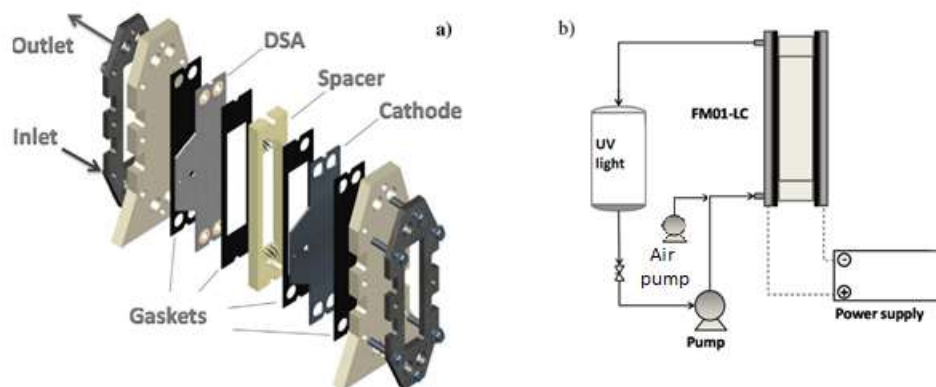


Figura 10. a) Reactor FM01 LC. b) Esquema de recirculación EQ

Para la generación de oxidantes en el reactor FM01 LC se realizó un diseño de experimentos con el fin de determinar que variables de trabajo afectan la generación de H₂O₂, para ello se utilizó solución de Na₂SO₄ en agua destilada como electrolito soporte y así, eliminar interferencias con la generación de cloro activo. En la tabla 6 se muestran los valores de las variables con las que se realizó el diseño experimental. La tabla 7 presenta el análisis ANOVA en donde se puede apreciar el efecto negativo que tiene el exceso de corriente y el caudal de la matriz, estos experimentos se realizaron en continuo por lo que la acumulación de oxidantes no es posible y el valor obtenido corresponde a una única interacción. Por otro lado, este análisis ayuda a fijar el caudal de aire de inyección en su valor más bajo ya que su aporte no es significativo para el proceso. En las figuras 11- 13 se presentan el diagrama de Pareto junto con el diagrama de interacciones entre variables, las cuales no presentan ninguna correlación entre sí.

Tabla 6. Variables usadas en el análisis de varianza – generación de oxidantes

Corriente (Amp)	Caudal aire (lt/min)	Caudal matriz (% potencia de la bomba)
0,525	3	50
0,05	1	20
1	1	20
0,05	5	20
1	5	20
0,05	1	80
1	1	80
0,05	5	80
1	5	80
0,525	3	50
0,525	3	50
0,05	1	20
1	1	20
0,05	5	20
1	5	20
0,05	1	80
1	1	80
0,05	5	80
1	5	80
0,525	3	50

Tabla 7. Análisis de Varianza para Oxidantes

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Corriente	2,08056	1	2,08056	28,11	0,0002
B:Caudal aire	0,119724	1	0,119724	1,62	0,2275
C:Caudal matriz	1,40978	1	1,40978	19,05	0,0009
AB	0,0328859	1	0,0328859	0,44	0,5176
AC	0,320098	1	0,320098	4,33	0,0597
BC	0,00190762	1	0,00190762	0,03	0,8751
bloques	0,0863152	1	0,0863152	1,17	0,3014
Error total	0,888117	12	0,0740097		
Total (corr.)	4,93939	19			

R-cuadrada = 82,0197 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 71,5312 por ciento

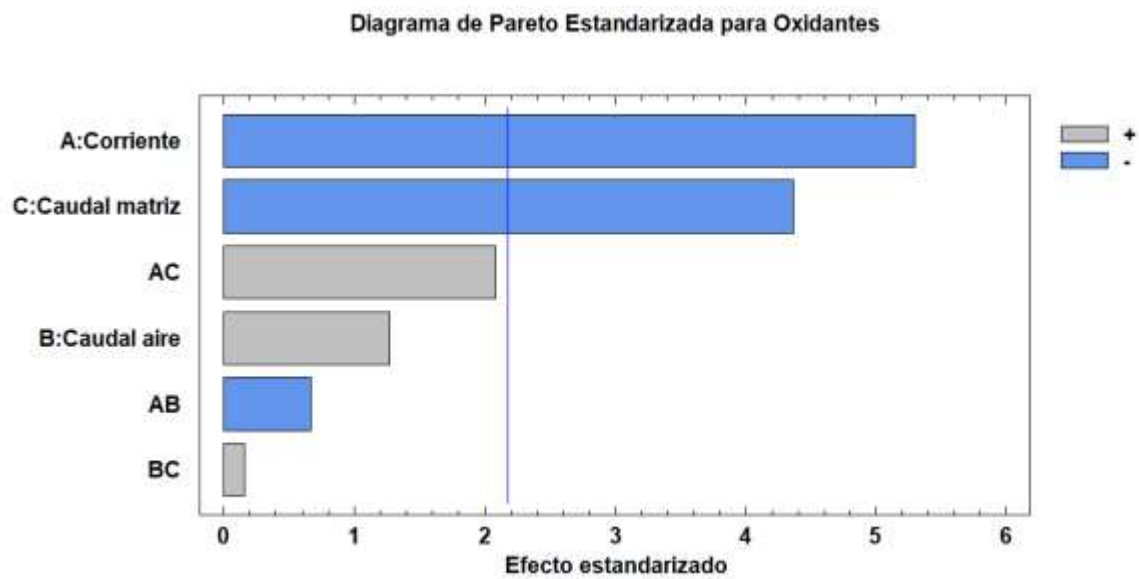


Figura 11. Diagrama de Pareto para generación de oxidantes

Gráfica de Efectos Principales para Oxidantes

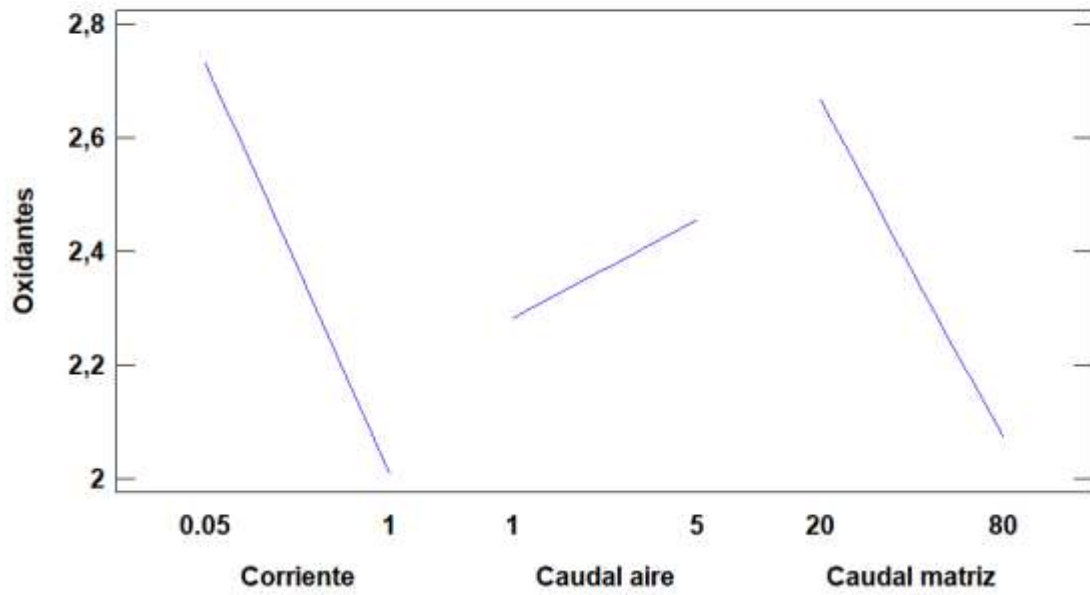


Figura 12. Grafica de efectos principales para generación de oxidantes.

Gráfica de Interacción para Oxidantes

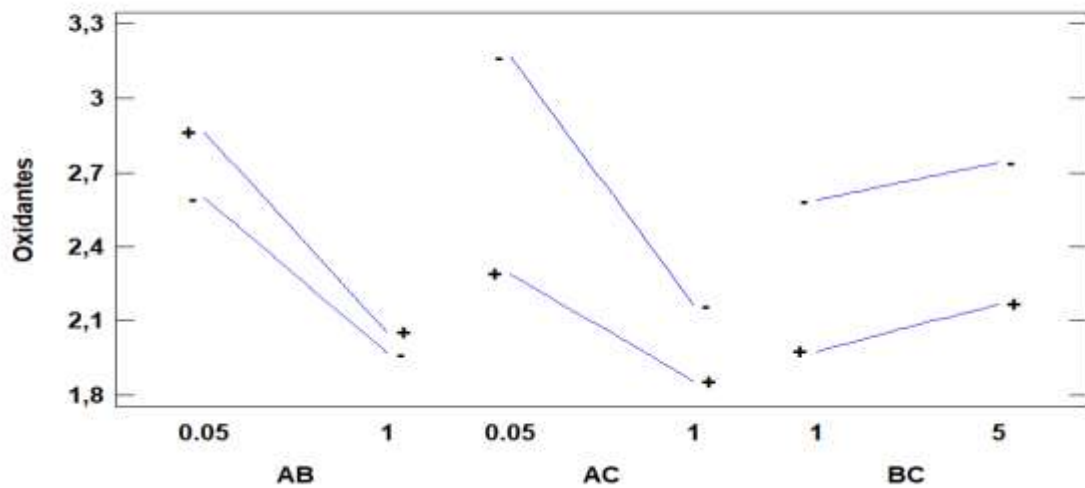


Figura 13. Interacción entre variables para generación de oxidantes

Finalmente, el efecto de diferentes electrolitos (NaCl y Na₂SO₄ [0,15M]) se evaluó mediante la generación de oxidantes. Además, se evaluó el efecto de la cantidad de corriente suministrada 15 A/m², 156 A/m² y 312 A/m², estos experimentos se llevaron a cabo en forma continua sin dar lugar a la acumulación de oxidantes; en la figura 14 se observa un comparativo en la cantidad de oxidantes para cada sal, allí se evidencia que la mayoría de oxidantes generados corresponde a especies de cloro activo [105]; contrariamente a lo ocurrido para la generación de H₂O₂, para las especies de cloro activo se evidencia un favorecimiento al incrementar la corriente suministrada.

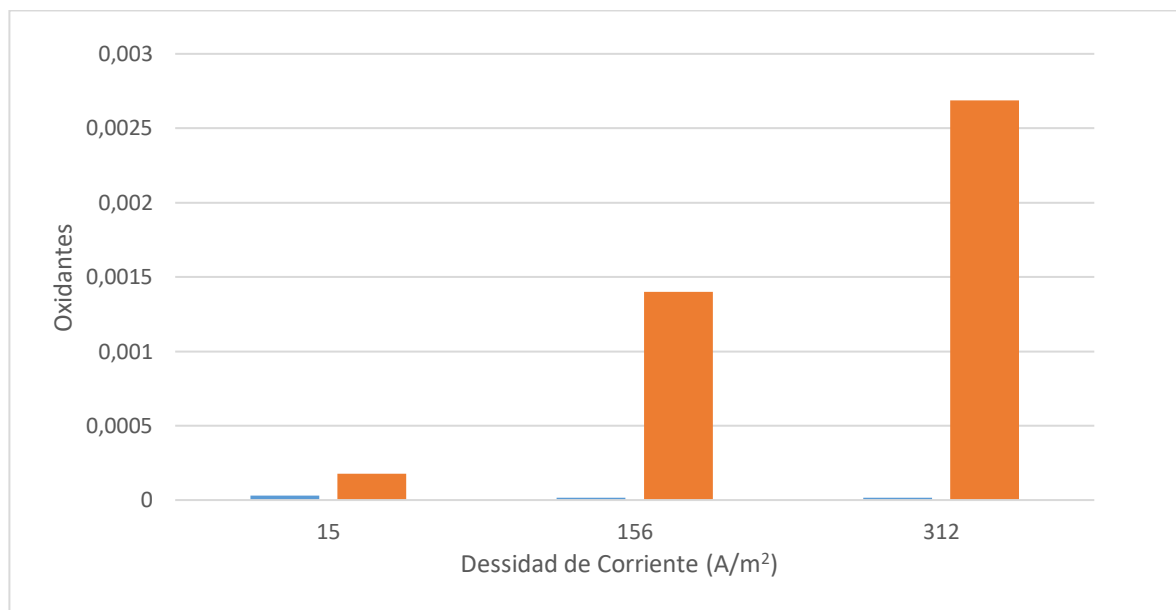


Figura 14. Generación de oxidantes. (Rojo) NaCl. (Azul) Na₂SO₄

3.1.3. Instalación eléctrica

El tipo de voltaje y consumo de corriente de reactores son características importantes para determinar el tipo de instalación eléctrica. El reactor GRB-01 tienen una configuración para trabajar a 110 V, ya sea para red doméstica o para alimentación con energía solar, en la figura 15 se observa el plano de la red eléctrica dispuesta en el reactor GRB-01, el consumo total del reactor con todos sus componentes encendidos se midió a través de una pinza voltiamperimétrica digital UT202A arrojando un consumo de 2.9 A, con base a este consumo se diseñó el montaje para los componentes del sistema de alimentación solar los cuales se muestran en la tabla 8.

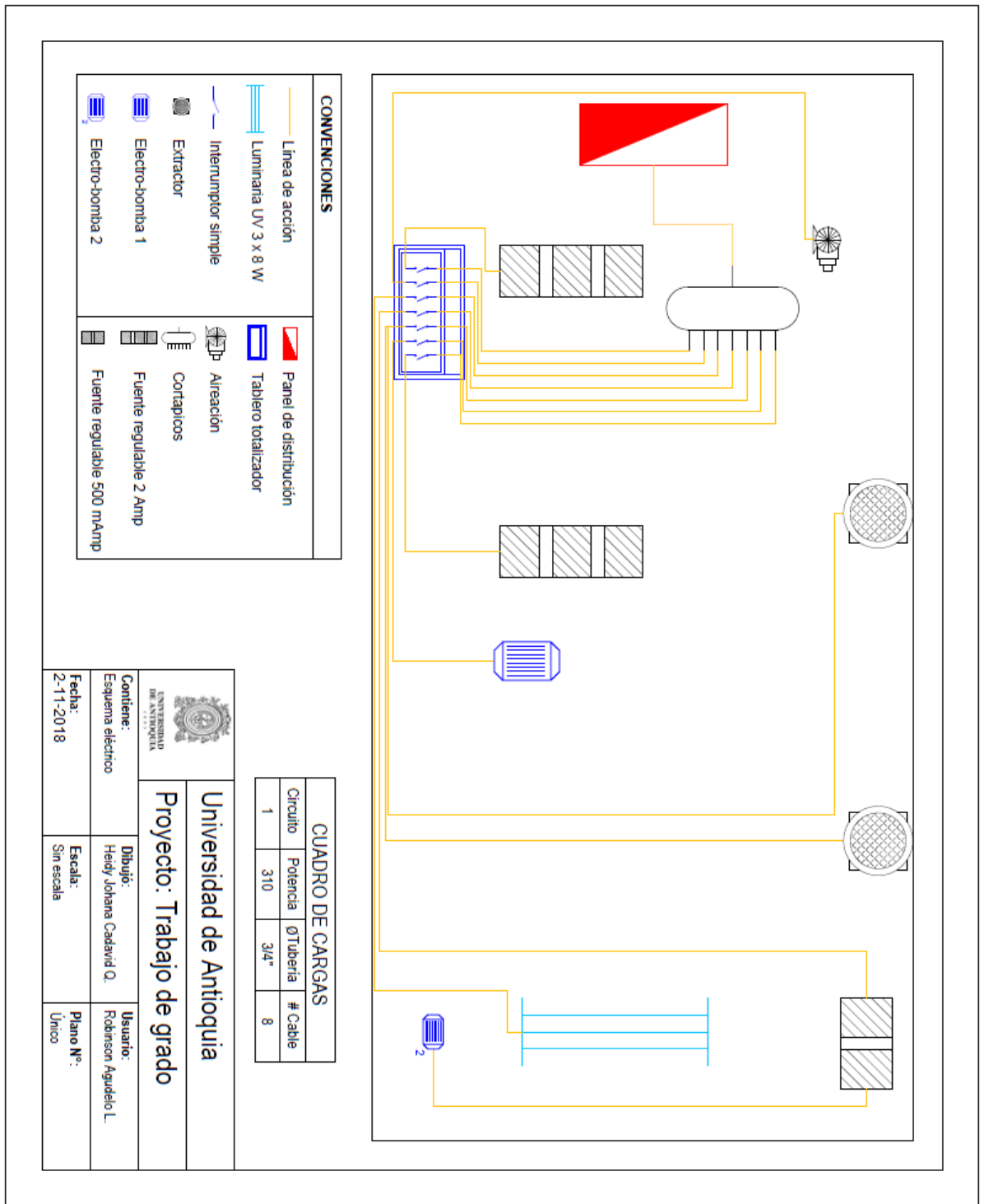


Figura 15. Distribución eléctrica reactor GRB-01.

Tabla 8. Componentes sistema de alimentación fotovoltaico.

Componente	Marca	Potencia	
Panel solar	QXPV	180 W	
Batería	Duncan	12V – 100 ^a	
Controlador	Victron energy	12V – 10A	
Inversor de onda modificada	paco	12V – 500W	

Las características y variables asociadas a los reactores deben ser establecidas, su evaluación y conocimiento permiten tener dominio y control de este. En la figura 16 se muestra el reactor GRB-01 y su conexión al sistema de alimentación fotovoltaico. Con base en este prototipo se pretende obtener la primera patente perteneciente al grupo de investigación en Remediación Ambiental y Biocatálisis GIRAB de la Universidad de Antioquia.



Figura 16. Reactor GRB-01

4. Capítulo 4

Remoción de Cristal Violeta

4.1. Introducción

El cristal violeta (CV) es un colorante orgánico con estructura química mostrada en la figura 17, generalmente usado en la industria textil, pigmentación de alimentos, elaboración de cosméticos y plásticos [106], genera afectaciones adversas en la salud humana siendo las más graves posibles efectos cancerígenos, lesiones oculares severas e irritación de las mucosas; también se ha demostrado toxicidad aguda para organismos acuáticos. Fórmula química $C_{25}H_{30}ClN_3$. La tabla 9 lista la información toxicológica realizada en población animal y bacteriana [107].

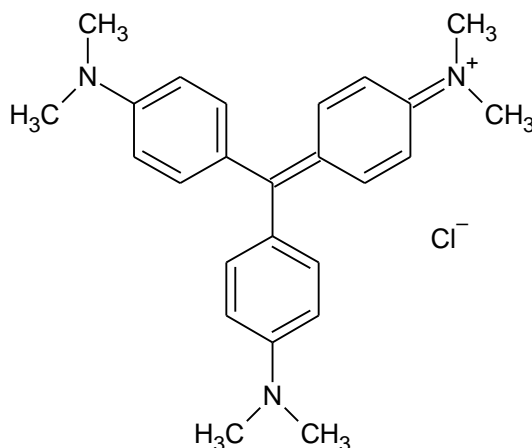


Figura 17. Estructura química del Cristal Violeta

Tabla 9. Información toxicológica CV

Individuo	Dosis	Clasificación
Bacterias	10-100 mg/l	Altamente tóxico
Peces (gairdneri)	0,7 mg/l	Extremadamente tóxico
Oral Rata	420 mg/Kg	DL ₅₀
Intraperitoneal ratón	5,1 mg/Kg	DL ₅₀
Oral Rata	100 mg/Kg	DTL ₀
Test irritación piel (humano)	3 mg	Leve

4.2. Parámetros de operación

Los principales parámetros de operación para los procesos de electrocoagulación ya fueron estudiados anteriormente por *Durango-Usuga* (et. al, 2010) [108] y se concluye que las principales variables de operación son la corriente aplicada a los electrodos y la concentración de contaminante presente en la muestra.

El GRB-01 se evaluó con el colorante CV [200ppm, 0.00098M] y electrolito soporte NaCl [0.15m], mediante la programación de los siguientes parámetros operativos; 2.3 A y 8.31 V para la celda de electrocoagulación, 4 cátodos de acero inoxidable; 4 ánodos de sacrificio de hierro; 190 mA y 3.3 V para el reactor FM-01, un caudal de aire de 0.4 l/min, el flujo de contaminante a través del sistema se tasó en 160 ml/min ya que a este caudal se observó una adecuada remoción del colorante.

La tabla 10 lista los tiempos de residencia en los diferentes procesos que se llevan a cabo en el reactor GRB-01 con un caudal de 160 ml/min.

Tabla 10. Tiempos de residencia en las distintas fases del GRB-01

Proceso	Tiempo residencia (minutos)
Electrocoagulador	15.6
Decantador	17.5
FM-01*	2
Auxiliar FM-01	18.75

*El reactor FM-01 tiene su propia bomba que lo alimenta por lo que su caudal es independiente del resto del reactor

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Eliminación del contaminante

Las soluciones coloreadas son un problema generalizado en la industria textil. Varias emergencias han sido registradas en noticieros y periódicos por su impacto visual. Sin embargo, otras consecuencias como el aumento en DQO, COT, sólidos disueltos y la penetración de luz afectan los sistemas acuáticos. La evaluación de posibles soluciones prácticas y funcionales están siendo estudiadas para eliminar la presencia de compuestos coloreados en aguas residuales.

El GRB-01 consta de varios procesos y es necesario el seguimiento del CV en distintos puntos de estos. Para ello, se monitorean las siguientes zonas: 1) Entrada al electrocoagulador, 2) salida del electrocoagulador, 3) salida del proceso electroquímico ON/OFF irradiación UV₂₅₄. La Figura 18 describe los puntos de muestreo.

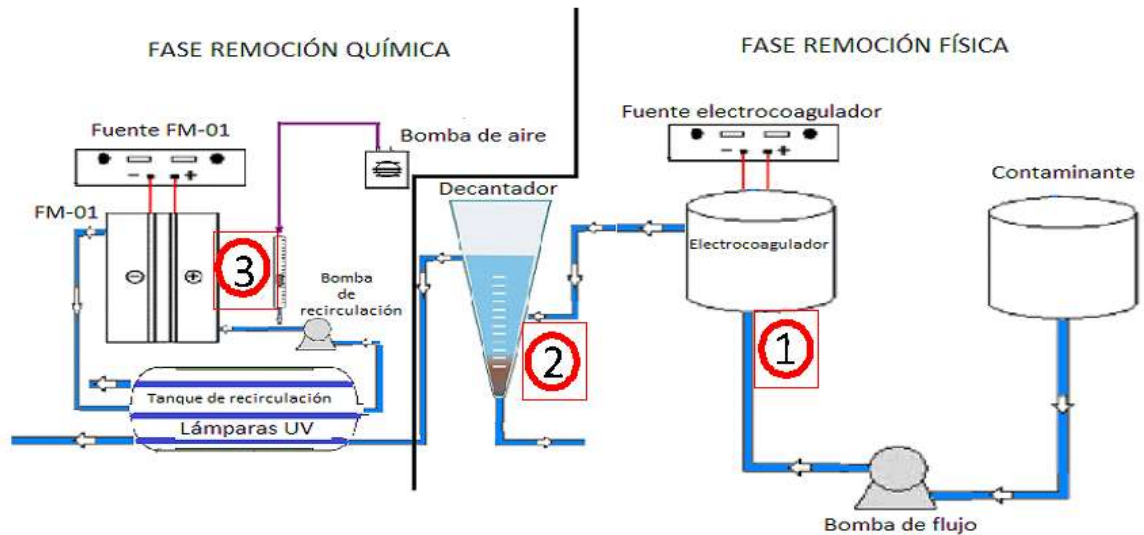


Figura 18. GRB-01 puntos de muestreo

Los puntos de muestreo son seleccionados para evaluar el efecto de cada una de las etapas y la flexibilidad que otorga la arquitectura del reactor GRB-01. El pH de la solución varía después de la primera etapa. El valor de pH básico responde a la formación de los hidróxidos de hierro que se encuentran en equilibrio con los flocs formados [79]. A su vez, la conductividad en cada una de las etapas se monitorea manteniéndose estable durante la remoción de CV. Lo anterior explica la función conductora del electrolito en la solución y su no participación en la formación de los flocs, Tabla 11.

Tabla 11. Seguimiento pH y conductividad.

	1	2	3/ON	3/OFF
pH	7,058	11,789	11,97	11,654
Conductividad mS/cm	14,65	15,50	16,18	15,32

Sin embargo, es de esperar que el aumento del pH no es favorable para las siguientes etapas. La dependencia de estas con valores de pH bajos (2-3) son necesarios para el buen funcionamiento del foto-electro-Fenton.

Otras variables fueron monitoreadas como el color y TOC. Los datos obtenidos muestran que la primera etapa es responsable de la remoción del < 99% del CV. Se observa la figura 19 (etapa 2-amarillo) la eliminación de absorción en la longitud de onda 590 nm correspondiente al máximo para CV, de igual forma, la decoloración de la muestra en los insertos de la figura 20-etapa 2 corroboran los datos obtenidos y una disminución igualmente considerable en TOC (~91%). Figura 19 y 20, Tabla 12.

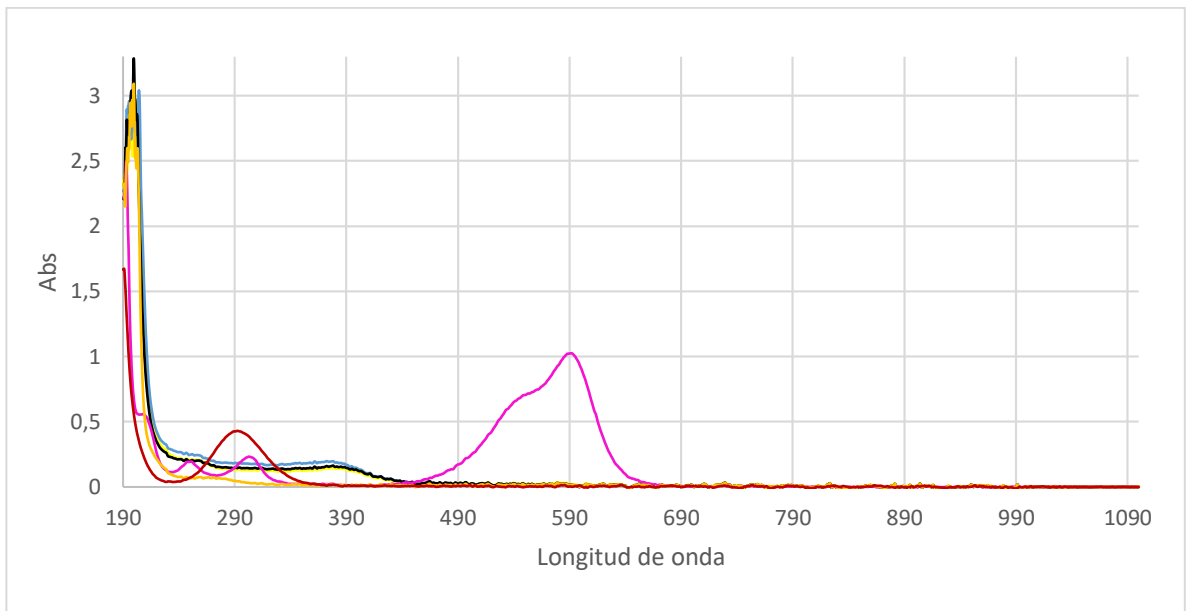


Figura 19. Espectro de absorción para el CV en las diferentes etapas del reactor GRB-01. (Violeta) 1, (amarillo) 2, (azul) 3/ON, (negro) 3/OFF, (rojo) H₂O + Hipoclorito, (naranja) H₂O + NaCl

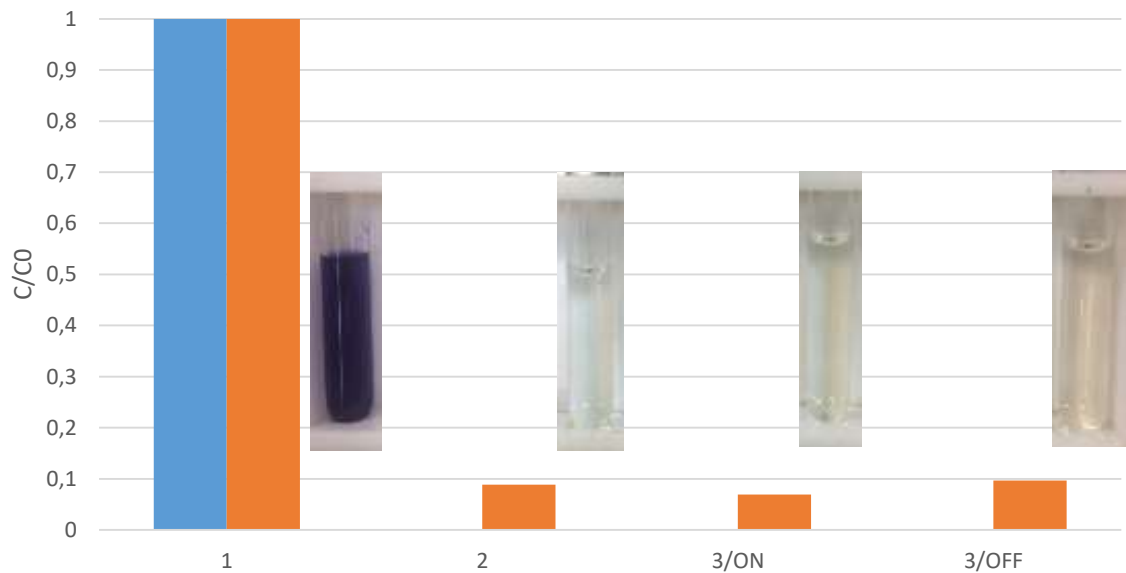


Figura 20. Remoción del color y TOC de CV en cada una de las etapas 1, 2, 3/ON, 3/OFF del GRB-01. (Azul) color, (Naranja) TOC. (Insertos: coloración de la solución en cada una de las etapas)

Tabla 12. Porcentajes de remoción de CV para cada fase del reactor GRB-01.

Fase GRB-01	%A	CV [ppm]	Remoción color %	TOC mg/L	Remoción TOC %
1	1,02	12,492*	0	52,640	0
2	0,02	0,077	99,96	4,678	91,11
3/ON	0,016	0,054	99,97	3,650	93,07
3/OFF	0,016	0,051	99,97	5,098	90,32
Blanco (NaCl)	0,015	0,042	99,97	-	-

*Muestra diluida.

Los datos obtenidos para las etapas 3-ON/OFF no aportan mucho a la remoción general del CV. El valor de pH (11) inhiben los procesos foto-electro-químicos y confirman la poca o nula remoción de estas etapas al proceso global.

4.3.2. Análisis a espuma y sedimento generados en la electrocoagulación

El GRB-01 demostró la eficiencia para la remoción de CV, siendo la electrocoagulación suficiente para remover el 91% del colorante. El resultado de la eliminación del contaminante en la etapa 2 genera como residuo un sedimento y espuma, figura 21.

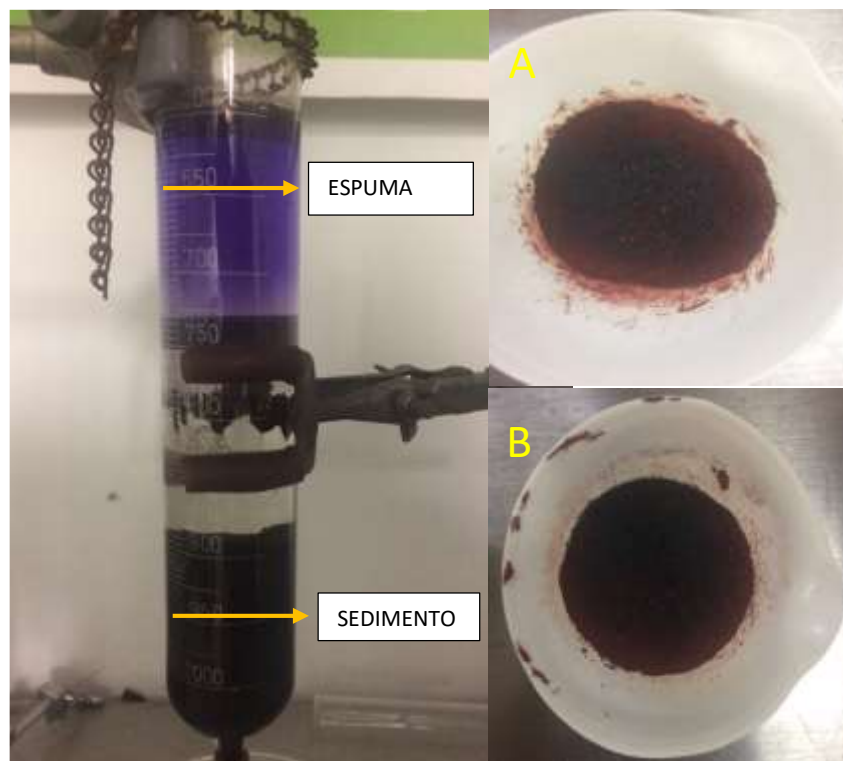


Figura 21. Espuma y sedimento resultante del proceso de electrocoagulación con CV. Residuos inorgánicos resultantes de la calcinación de A) espuma y B) sedimento.

La coagulación proceso fisicoquímico que aprovecha interacciones principalmente electrostáticas son responsables de la remoción del CV, el mismo principio se aplica a la electrocoagulación con las ventajas de producción *in situ* del reactivo, control de dosificación del Fe al seno de la solución, elimina el transporte y almacenamiento de reactivo, reduciendo los riesgos a la salud de los operarios y medioambiente.

Los residuos generados, espuma y lodos fueron separados de la solución y secados hasta peso constante. La tabla 13 se muestra que los sólidos generados (sedimento y espuma) están constituidos de 20% de materia orgánica y 80% aproximadamente de sólidos inorgánicos, estos últimos que corresponden a los compuestos férricos desprendidos de los ánodos de sacrificio principalmente. El porcentaje de materia orgánica corrobora la remoción de CV por los hidróxidos de hierro y eficiencia de a etapa 2. La figura 22 (A-B) se puede apreciar los sólidos inorgánicos resultantes luego de la combustión de los sólidos totales.

Tabla 13. Cuantificación de sólidos resultantes del proceso de electrocoagulación.

	Sólidos totales (g)	Sólidos inorgánicos (g)	Sólidos orgánicos (g)	Sólidos inorgánicos normalizados a 1 gramo de ST (g)	Sólidos orgánicos normalizados a 1 gramo de ST (g)
Espuma	2,8639	2,311	0,5529	0,806941583	0,193058417
Sedimento	4,9338	4,0498	0,884	0,82082776	0,17917224

Las aguas generadas en cada etapa de muestreo dentro de la arquitectura del GRB-01 están constituidas de remanentes orgánicos e inorgánicos. Diferentes relaciones de estos contaminantes son características en cada punto de muestreo. La disposición final de estas aguas se ve condicionada a la toxicidad frente a organismos vivos.

4.3.3. Pruebas de fitotoxicidad

La toxicidad de efluentes es uno de los parámetros más importantes en la evaluación de procesos de remoción de contaminantes. Diferentes test son aplicados en la evaluación de esta después del tratamiento.

4.3.3.1. Pruebas con semillas de lechuga y rábano

Las semillas de lechuga y rábano germinadas en presencia de soluciones obtenidas en cada uno de los puntos de muestreo; 1, 3/ON y 3/OFF, se muestran en la figura 22.

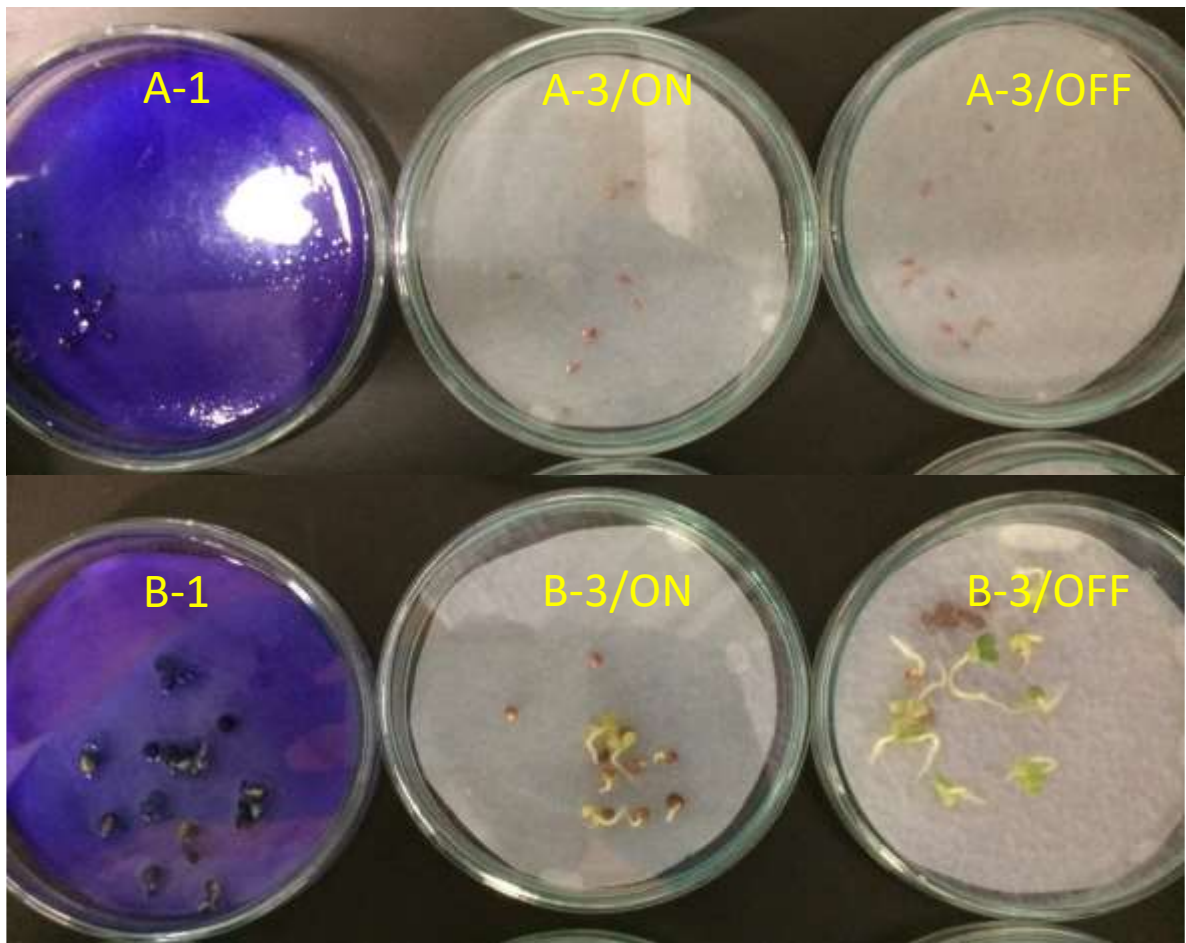


Figura 22. Semillas de lechuga (A) y Rábano (B) luego de 48 horas de cultivo con soluciones de CV en diferentes puntos de muestreo: 1, 3/ON y 3 OFF.

La germinación de semillas de lechuga luego de 48 h, se vio inhibida luego de depositarlas en cajas Petri acondicionadas con papel de filtro y 5 mL de solución obtenida en cada una de las etapas, demostrando la toxicidad del efluente hacia estos organismos.

Por otra parte, el mismo protocolo de germinación se lleva a cabo con semillas rábano y los resultados se observan en la figura 22 B, en este caso, se observa que la presencia del colorante en la etapa 1 inhibe la germinación de las semillas, sin embargo, la germinación en presencia de soluciones después del tratamiento en la etapa 3-ON/OFF, es posible. Este resultado conlleva a deducir que reducir la cantidad del contaminante y la presencia de otras especies formadas durante el proceso permiten la germinación de esta semilla.

En las figuras 23 y 24 podemos observar de manera gráfica el efecto en el crecimiento tanto de la raíz como del hipocotilo para las semillas de rábano.

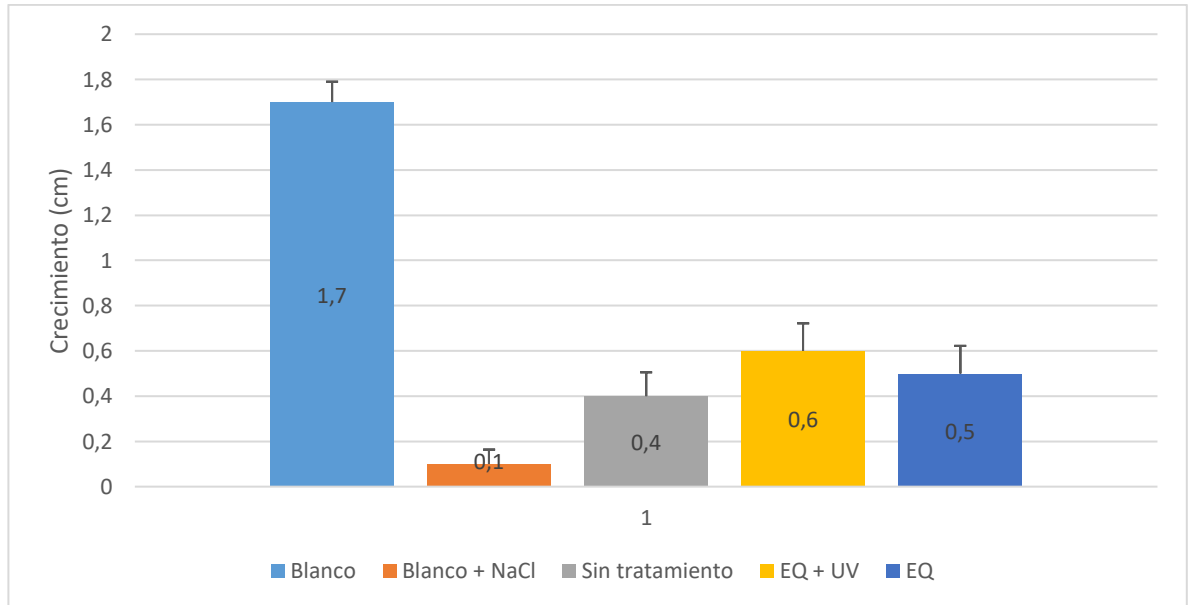


Figura 23. Crecimiento del hipocotilo para semillas de rábano en CV.

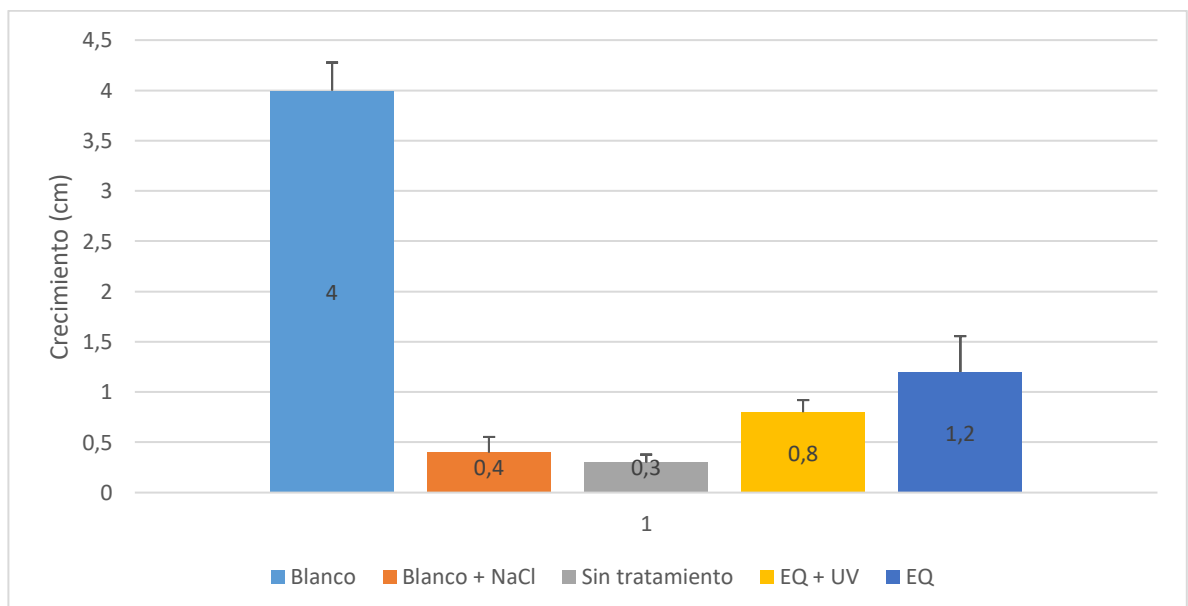


Figura 24. Crecimiento de la raíz para las semillas de rábano en CV.

Aunque tanto para el hipocotilo como para la raíz hay una evidente mejora en el crecimiento, es en la raíz en donde se aprecian mayores cambios respecto a la muestra sin tratamiento aunque sólo se alcance en el proceso sin irradiación UV un máximo del 30% respecto a la muestra control en agua destilada y un 20% en el proceso con irradiación UV₂₅₄.

4.4. Conclusiones

- Sólo con la fase de electrocoagulación se logra la remoción del color.
- La cantidad de materia orgánica retenida por la espuma y el sedimento formado en la etapa de electrocoagulación son similares.
- El tratamiento de electrocoagulación sumado al tratamiento electroquímico sin irradiación UV₂₅₄ obtuvo los mejores resultados para el crecimiento de las raíces de rábano.
- El electrolito utilizado en las pruebas causa inhibición en las semillas de lechuga escarola.
- El reactor GRB-01 equipado con diferentes arquitecturas muestra una gran versatilidad y puede ser ajustado a las condiciones del efluente dependiendo de la cantidad de DQO.
- El efluente industrial que simula las aguas producidas en una fábrica textil sometida al reactor GRB-01 tuvo la capacidad de remover el colorante CV empleado en la primera etapa, la electrocoagulación.
- Las aguas recuperadas disminuyeron la carga de CV, COT y DQO, Sin embargo, la presencia de otras especies químicas generadas en las etapas del reactor limitan la utilización de estas en riego de plantaciones.

5. Capítulo 5

Remoción de Glifosato en el reactor GRB-01

5.1. Introducción.

El glifosato (GLY), también conocido como sal de isopropilamina de N(-fosfonometil) glicina (figura 25), es un herbicida utilizado comúnmente en amplia variedad de cultivos a nivel mundial, también es usado en zonas urbanas para el control de maleza en aceras y vías pavimentadas. Es un contaminante que ha desatado mucha polémica debido a sus presuntos efectos nocivos para la salud humana y animal [109-113], actualmente se encuentra restringido en algunos países [114] por su carácter de posible precursor cancerígeno aunque a lo largo de los años diferentes comisiones y organizaciones han tenido apreciaciones distintas ya que para algunas [115] el glifosato y su metabolito AMPA (figura 25) representan un riesgo para la salud humana, mientras que para otras como el caso de la EUROPEAN COMMISSION HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE-GENERAL [116] no es considerado tóxico más si es incluido en la lista de sustancias posiblemente cancerígenas [117], sin embargo se han realizado estudios académicos [109, 118, 119] que logran mostrar efectos adversos en roedores y en la vida acuática.



Figura 25. Estructura química del glifosato y su metabolito AMPA.

También es importante conocer la ruta de degradación del contaminante [120]. Los productos de degradación pueden servir de guía metabólica de este, sin embargo, el grupo amino presente en la molécula se mantiene en los subproductos y la metodología espectroscópica mediante derivatización reacciona y presenta interferencia en la lectura (figura 26)

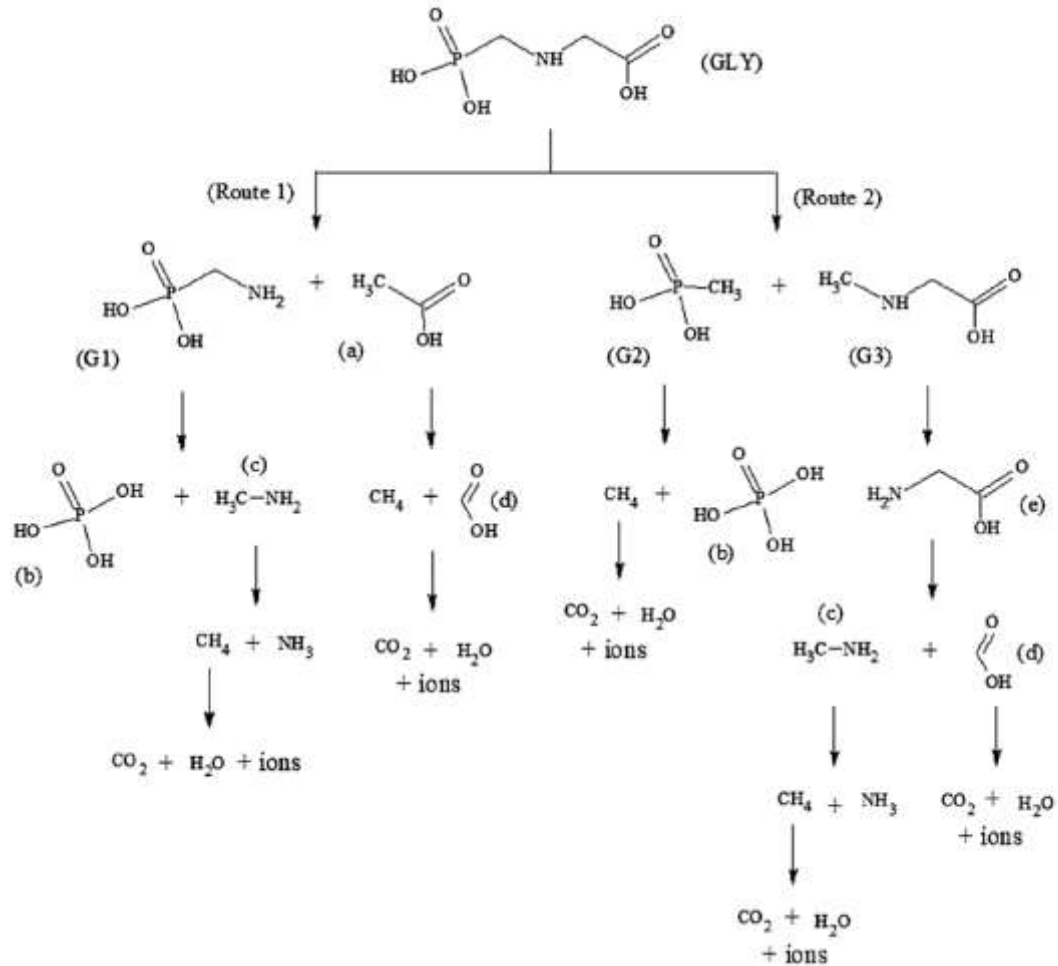


Figura 26. Rutas de degradación propuestas por Tzaskos (et. al, 2012). (a) Ácido acético, (b) ácido fosfórico, (c) metilamina, (d) ácido fórmico, (e) glicina.

5.2. Parámetros de operación

La remoción de auxiliares agroindustriales en efluentes es un reto que necesita atención inmediata. La aspersión de estos compuestos químicos antropogénicos conlleva un deterioro visible del lugar y alrededores donde se aplican. Además, las escorrentías de estos efluentes contaminan aguas superficiales y subterráneas.

Por lo anterior, se propone la utilización de sistemas acoplados de tratamiento GRB-01 que maximicen la eliminación de estos contaminantes en efluentes agroindustriales bajo los siguientes parámetros de operación.

Soluciones de prueba [GLY 60 ppm] en agua destilada, sin y con electrolito [NaCl 0.15M] se evalúan, dada la característica electroquímica del reactor GRB-01. Las condiciones establecidas para el efluente se muestran en las tablas 14 y 15.

Tabla 14. Tiempos de residencia en las distintas fases del reactor, caudal 100 mL/min, aire 0,4/L/min - Glifosato.

Proceso	Tiempo residencia (min)
Electrocoagulador	25
Decantador	28
FM-01*	2
Auxiliar FM-01	30

*El reactor FM-01 tiene su propia bomba que lo alimenta por lo que su caudal es independiente del resto del reactor

Tabla 15. Condiciones operativas GRB-01 en presencia de glifosato sin y con electrolito soporte.

Sin Electrolito		Con electrolito	
Condiciones operativas		Condiciones operativas	
Caudal:	0,100 L/min	Caudal:	0,100 L/min
		Electrolito:	0,15 M (NaCl)
Electrocoagulador		Electrocoagulador	
Corriente:	0,287 A	Corriente:	2,186 A
Potencial:	61,35 V	Potencial:	7,35 V
FM - 01		FM - 01	
Corriente:	0,010 A	Corriente:	0,332 A
Potencial:	5,00 V	Potencial:	5,00 V

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Eliminación del contaminante

Las condiciones de los efluentes contaminados con agroquímicos en campo pueden ser variados, diferentes matrices con valores de pH y conductividad están presentes. La evaluación de sistemas con baja carga de electrolitos, baja conductividad es una de estas.

5.3.1.1. Glifosato sin electrolito

Los cambios en cada una de las etapas del reactor GRB-01 se muestran en la tabla 16. La presencia del GLY no es suficientemente conductor y trae consigo varios inconvenientes.

Tabla 16. Monitoreo del pH y conductividad en las etapas del reactor GRB-01

Etapa	1	2	3/ON	3/OFF
pH	5,6	6,6	6,8	6,6
Conductividad μs/cm	39,5	90,9	113,2	50,1

Se puede observar que la conductividad que aporta el GLY como electrolito es muy escasa, en la etapa del electrocoagulador y se aprecia como este llega a su límite de voltaje (60 V) sin que sea posible alcanzar el valor fijado de corriente (2.1 A). Por otra parte, un fenómeno similar ocurre en el FM-01 sólo que en este caso la variable que se fijó fue el potencial (5 V) con el fin de salvaguardar la integridad del ánodo DSA.

Las condiciones establecidas conllevan a un valor de pH estable del efluente durante su tiempo de residencia en el GRB-01. A su vez, la conductividad experimenta cambios en cada una de las etapas de remoción.

En la tabla 17 y figura 27 se puede encontrar la evolución del contaminante a través de las diferentes etapas de tratamiento, en este punto ya no es posible asegurar que los valores obtenidos correspondan 100% a las moléculas de glifosato ya que el método empleado para hacer seguimiento Tzaskos (et. al, 2012) utiliza como agente reaccionante la ninhydrina, compuesto que reacciona a los grupos de aminoácidos que se encuentren presentes y como ya se detalló en la figura 26 los

caminos de degradación tienen como resultado moléculas con grupos de aminoácidos, sin embargo se puede asegurar, con certeza, una degradación del glifosato como la que se muestra a continuación los valores de TOC obtenidos en las etapas del reactor y arquitectura de este.

Tabla 17. Degradación del GLY en las diferentes etapas del reactor GRB-01

Etapa	ABS	Concentración ppm*	Remoción	TOC mg/L	Remoción Toc
1	1,062	18,56	0,00%	17,42	0,00%
2	0,941	16,35	11,89%	4,998	71,31%
3/OFF	0,912	15,83	14,72%	3,690	78,82%
3/ON	0,862	14,92	19,60%	6,099	64,99%

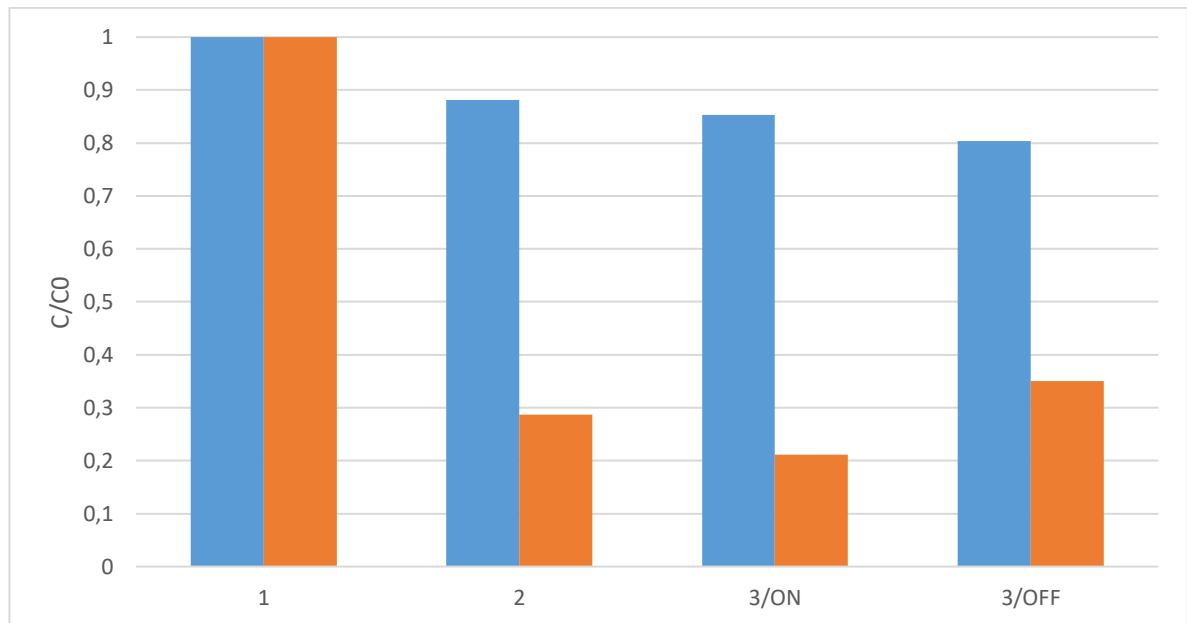


Figura 27. Degradación de GLY y TOC en cada una de las etapas 1, 2, 3/ON, 3/OFF del GRB-01. (Azul) [GLY], (Naranja) TOC.

5.3.1.2. Glifosato + electrolito (NaCl)

La presencia de electrolito en las aguas residuales hacen viables las remociones de contaminantes vía electroquímica. La tabla 18 sigue el comportamiento del pH y conductividad de la matriz con presencia de electrolito soporte (NaCl 0,15M) en las diferentes etapas del reactor GRB-01.

Tabla 18. Monitoreo del pH y conductividad en las etapas del reactor GRB-01 [NaCl 0,15M].

Etapa	1	2	3/ON	3/OFF
pH	5,178	11,101	11,072	10,469
Conductividad ms/cm	15,62	15,24	13,92	14,76

La tabla 18 muestra los valores de monitoreados. Es evidente el cambio en conductividad con la presencia del electrolito soporte, y se muestra en la tabla 17 el potencial y la corriente alcanzada. Por otra parte, el valor de pH luego de la primera etapa se eleva desde la presencia de hidróxidos de hierro en el medio [79]. Por otra parte, la conductividad no se ve afectada durante las etapas de remoción.

Sin olvidar las limitaciones de a metodología de ninhydrina en la determinación de GLY, la tabla 19 condensa los valores de absorbancia, concentración y el porcentaje de remoción en cada una de las soluciones. Los valores de TOC no se presentan.

Tabla 19. Degradación del glifosato en las diferentes etapas del reactor GRB-01 en presencia de electrolito soporte.

Etapa	ABS	Concentración*	Remoción
1	0,890	15,42	0,00%
2	0,791	13,62	11,68%
3/OFF	0,682	11,64	24,53%
3/ON	0,642	10,91	29,27%

La figura 28 muestra los resultados de remoción del GLY obtenidos en cada una de las etapas.

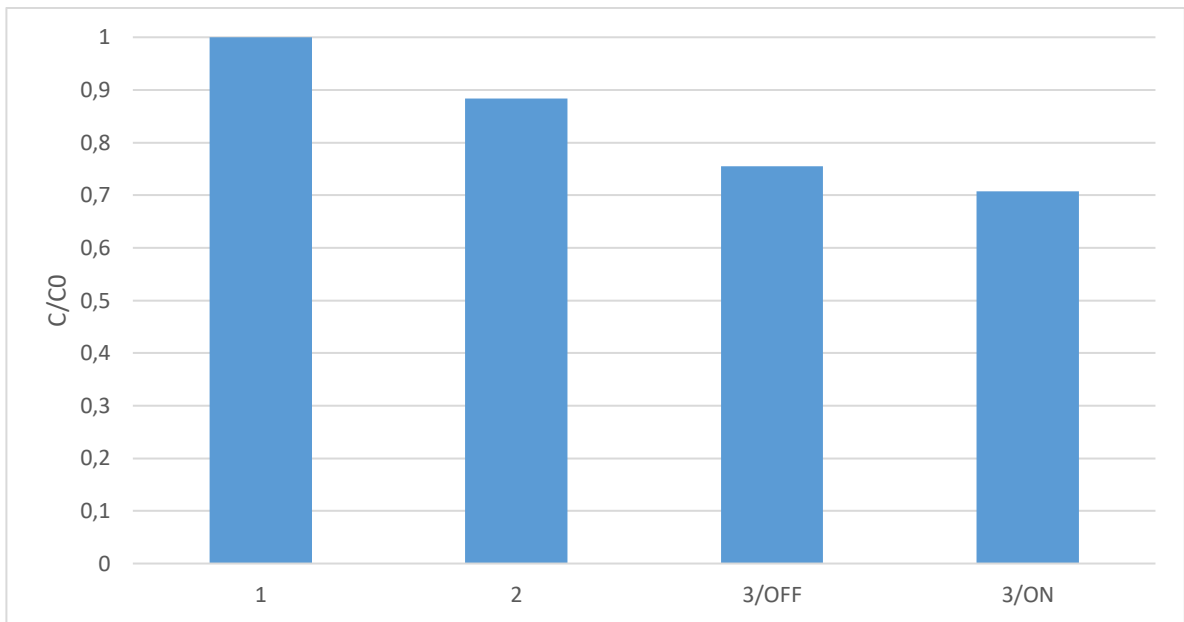


Figura 28. Degradación de GLY en cada una de las etapas 1, 2, 3/ON, 3/OFF del GRB-01.

Por otra parte al comparar entre los resultados obtenidos para la degradación del GLY con y sin presencia de electrolito soporte, se aprecia una diferencia sustancial respecto a los procesos electroquímicos, y se observa una mejoría en presencia del electrolito soporte del 10% aproximadamente, A su vez, la arquitectura del GRB-01 ON/OFF son comparables en función del contaminante removido. En el proceso de electrocoagulación se puede notar que no hay variación ya que tanto en presencia como en ausencia de electrolito soporte se tiene una remoción del 11%. Figura 29.

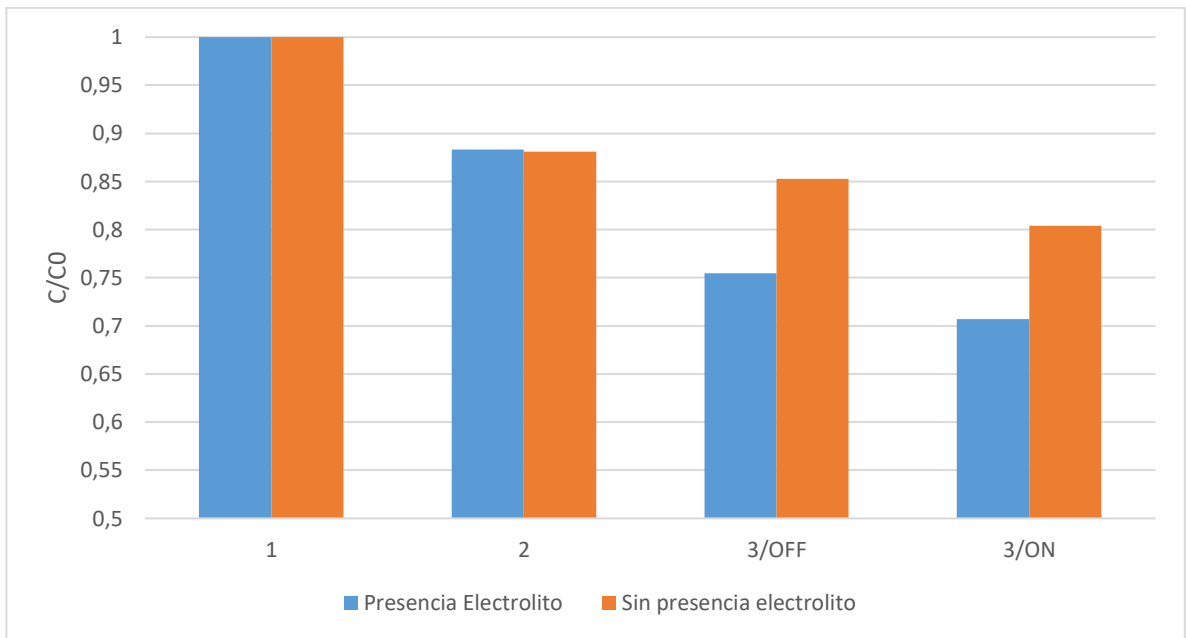


Figura 29. Efecto de la remoción de GLY en presencia y ausencia de electrolito soporte.

5.3.2. Análisis a espuma y sedimento generados en la electrocoagulación

5.3.2.1. Glifosato sin electrolito

Para verificar la remoción efectuada por la etapa de electrocoagulación se realizó un proceso de calcinamiento a la espuma generada en este proceso y al sedimento que se precipita en el decantador, (figura 30).

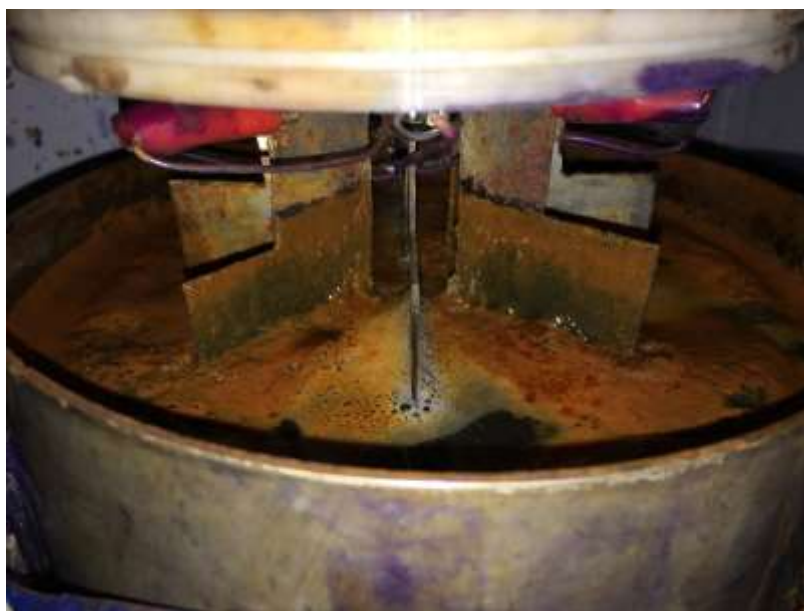


Figura 30. Espuma generada en el proceso de electrocoagulación.

La espuma y el sedimento se llevaron a un horno a 95°C durante 4 días y remover la humedad presente garantizando así solo el material sólido orgánico e inorgánico removidos, luego del proceso de secado, se pesan y posteriormente se calcinan (850 °C). Los compuestos orgánicos que se encuentran presentes se oxidan hasta CO₂ BALL, D. F. (1964) [78]. En la tabla 20 se encuentran cuantificados los valores tanto para materia orgánica como para materia inorgánica removidos en el proceso de electrocoagulación, este proceso de calcinación de la espuma generada y de los precipitados removidos corroborar la remoción presentada en la tabla 19 y figura 28.

Tabla 20. Materia orgánica e inorgánica removida en el proceso de electrocoagulación.

	Sólidos totales (gramos)	Sólidos inorgánicos (gramos)	Sólidos orgánicos (gramos)	Sólidos inorgánicos normalizados a 1 gramo ST	Sólidos orgánicos normalizados a 1 gramo ST
Espuma	0,814	0,651	0,163	0,800	0,200
Sedimento	0,136	0,116	0,0204	0,851	0,149

5.3.2.2. Glifosato + electrolito (NaCl)

Al igual que en el experimento anterior, también se llevó a cabo una prueba de calcinación de la espuma y el sedimento formado en la etapa de electrocoagulación, estos resultados se muestran en la tabla 21.

Tabla 21. Materia orgánica e inorgánica removida en el proceso de electrocoagulación.

	Sólidos totales (gramos)	Sólidos inorgánicos (gramos)	Sólidos orgánicos (gramos)	Sólidos inorgánicos normalizados a 1 gramo ST	Sólidos orgánicos normalizados a 1 gramo ST
Espuma	9,027	7,820	1,2063	0,866	0,134
Sedimento	6,360	5,968	0,3920	0,938	0,061

En la figura 31 se aprecia un comparativo entre los dos experimentos de calcinación de sólidos, es de notar que aunque en presencia del electrolito soporte se generan más sólidos, ya sea en forma de espuma o en forma de sedimentos; comportamiento atribuido al incremento del pH y a la poca solubilidad del hierro; es en la ausencia del electrolito en donde se remueve más materia orgánica por unidad de masa de material ferroso generado.

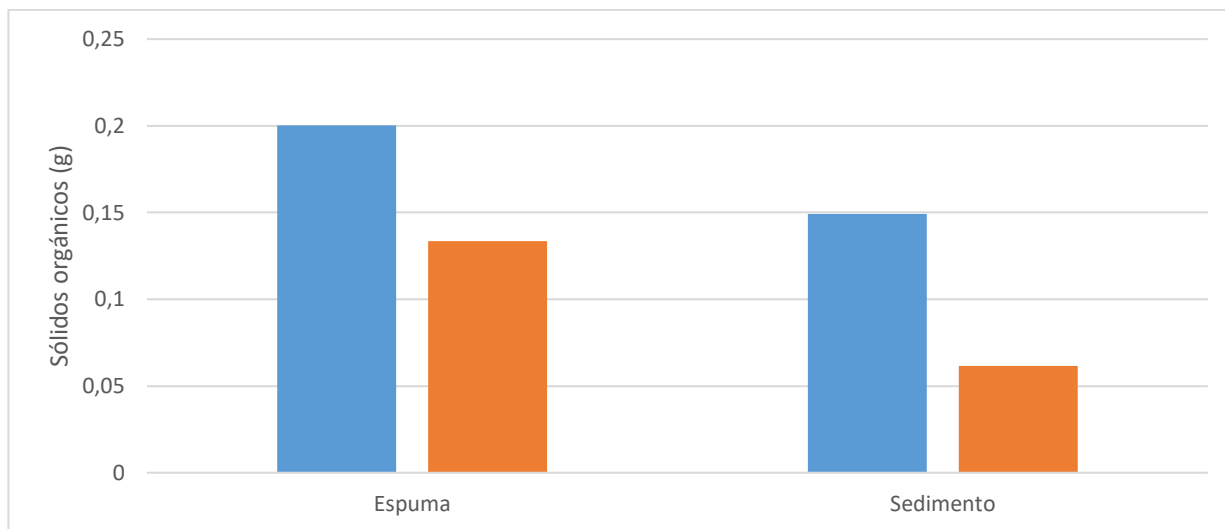


Figura 31. Materia orgánica removida – electrocoagulación del glifosato (rojo) presencia electrolito soporte. (Azul) ausencia de electrolito soporte.

A pesar de que la corriente aplicada en ausencia de electrolito es 87% menor a la aplicada con presencia de electrolito y que por consecuencia se produzca 94% menos material floculado y sedimentado, se obtuvo una remoción 44% superior de materia orgánica en los sólidos retirados del proceso en ausencia de electrolito

5.3.3. Pruebas de fitotoxicidad

El herbicida GLY se aplica en plantaciones para la remoción de maleza, su efecto es marcado en vegetales y la presencia en aguas tiene efectos adversos.

5.3.3.1. Glifosato sin electrolito

5.3.3.1.1. Fitotoxicidad en semillas de lechuga y rábano

En la figura 32 se puede apreciar el efecto sobre la germinación de las semillas de lechuga (A) y rábano (B) que tienen las soluciones acuosas obtenidas luego de los tratamientos experimentados en el GRB-01.

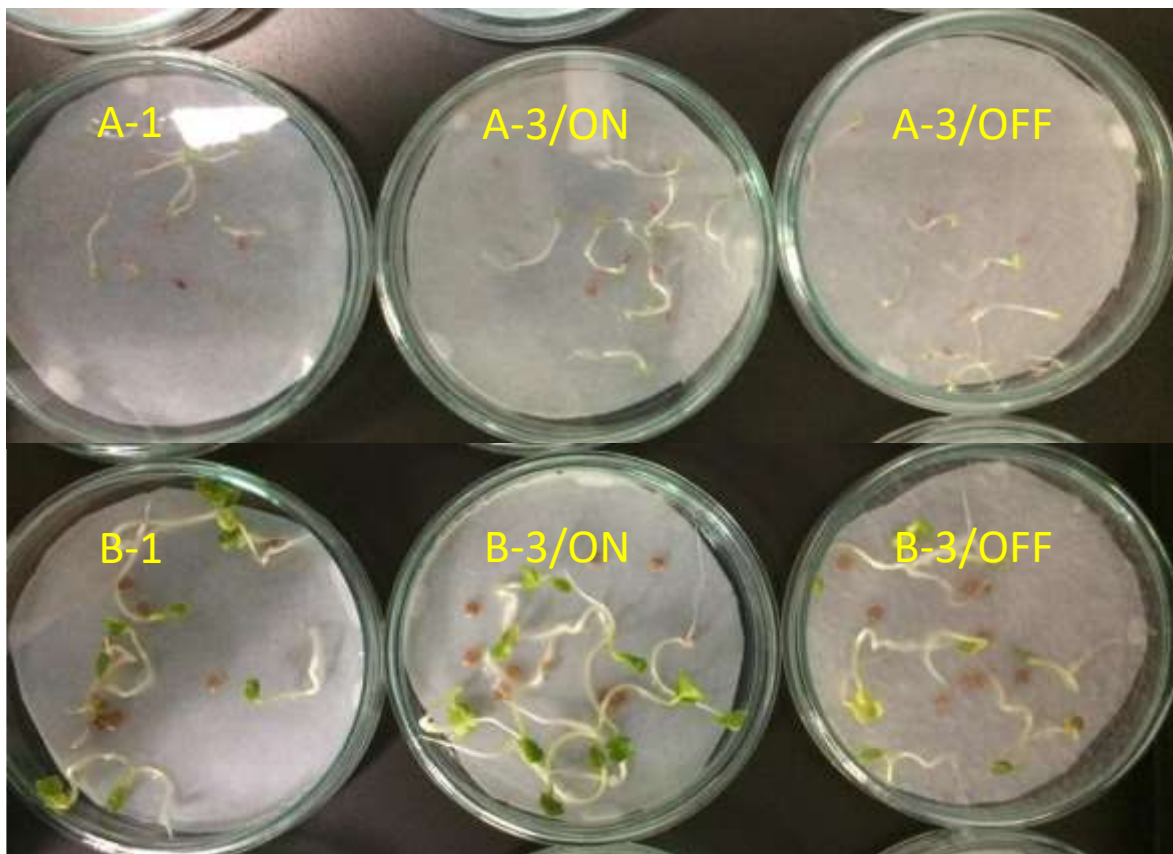


Figura 32. Semillas de lechuga y rábano luego de 48 horas de cultivo – GLY. Etapas 1, 3/ON y 3/OFF.

En las figuras 32 y 33 se puede apreciar el efecto sobre las semillas de lechuga (A), se evidencia que no hay un efecto en el crecimiento del hipocotilo (A1) para ninguna de las etapas de tratamiento, incluso se observa que se tiene el mismo crecimiento que la muestra control, por el contrario si se evidenció un decrecimiento para la raíz de la lechuga en la muestra inicial de contaminante respecto a la muestra control, de igual manera se obtuvo una disminución para la toxicidad de las muestras al realizar los distintos tratamientos de los que dispone el reactor GRB-01.

Para la prueba de fitotoxicidad con el uso de semillas de rábano (B) se llevó a cabo el mismo protocolo utilizado anteriormente para las semillas de lechuga (A), en la figura 32B y 33B se puede apreciar el crecimiento alcanzado por las semillas de rábano luego de 48 horas de cultivo sin electrolito soporte y en presencia de contaminante.

Las figuras 32B y 33B presentan igualmente el número de germinaciones así como la longitud alcanzada tanto por la raíz como por el hipocotilo en las semillas de rábano (32B) luego de 72 horas de cultivo; estos datos se pueden apreciar de manera gráfica para el crecimiento del hipocotilo (33B1) y raíz (33B2) en la figura 33B; nuevamente se observa, al igual que en las semillas de lechuga (33A), que aunque hay un efecto negativo en el crecimiento del hipocotilo atribuido al glifosato, este efecto no mejora con los tratamiento realizados en el reactor ya que para ambos tratamientos se obtuvo el mismo crecimiento que en la muestra inicial de contaminante, caso contrario ocurre para la raíz en donde a pesar de no alcanzar el crecimiento obtenido en la muestra control si se observa una disminución significativa en la toxicidad de las aguas, siendo el tratamiento 3ON/OFF en donde se logró mayor crecimiento se logró.

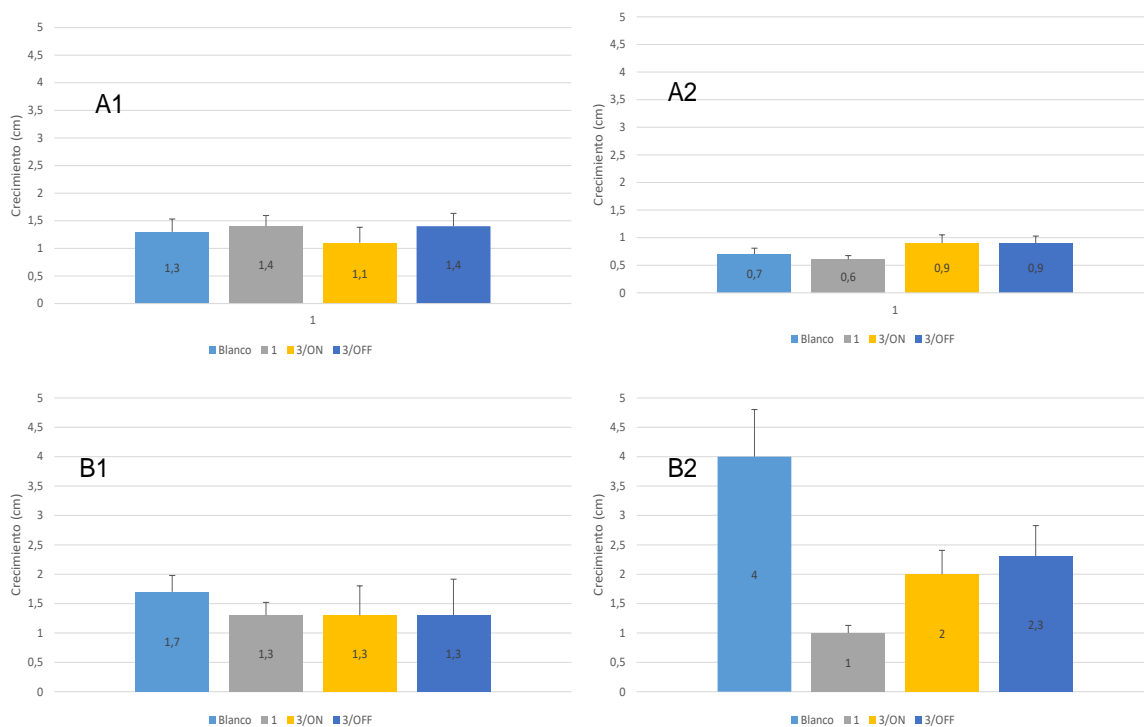


Figura 33. Crecimiento de semillas de lechuga (A) y rábano (B) luego de 72 horas. GLY sin electrolito.

Con los datos anteriores se puede apreciar poco efecto de la presencia del GLY sobre las semillas de lechuga (A). Sin embargo, las semillas de rábano (B) presentan efecto perceptible sobre la germinación de estas

5.3.3.2. Glifosato con electrolito.

5.3.3.2.1. Fitotoxicidad en semillas de lechuga y rábano

Las semillas de lechuga (A) y rábano (B) fueron sumergidas en aguas con electrolito (NaCl) colectadas en cada una de las etapas del GRB-01. El efecto sobre la germinación se presenta en la figura 34.

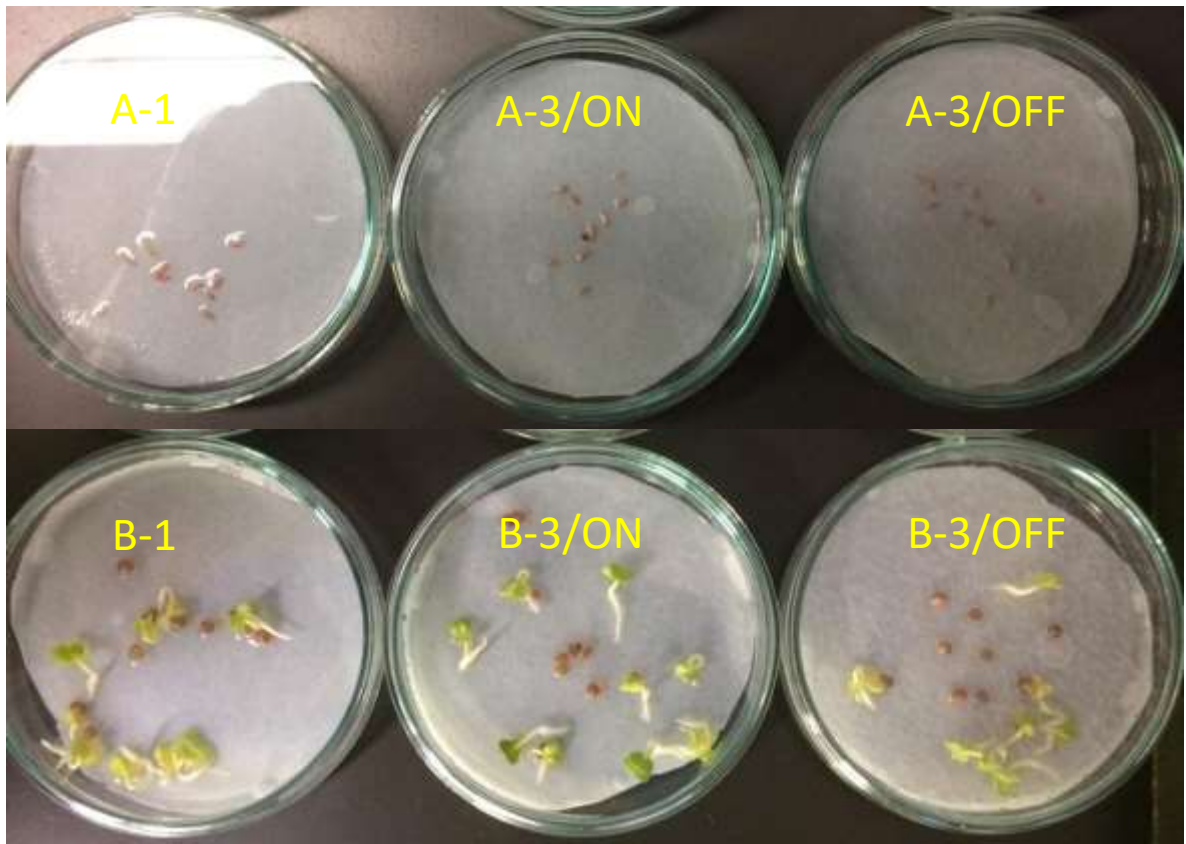


Figura 34. Semillas de lechuga (A) y rábano (B) luego de 48 horas de cultivo. Etapas 1, 3/ON y 3/OFF.

Las semillas de lechuga (A) sometidas a glifosato y electrolito no germinan en ninguna etapa de tratamiento. Efecto parecido al ocurrido para el cultivo de lechuga en presencia de CV y electrolito soporte, este efecto se le atribuye al medio salino al que fueron expuestas las semillas, en la figura 34 se puede observar la no germinación de las semillas de lechuga luego de 48 horas de cultivo. Para verificar esta hipótesis se llevó a cabo el mismo protocolo de cultivo pero esta vez con semillas de rábano.

Para este experimento se pudo observar crecimiento aunque mucho menor si se compara con la muestra control de semillas de rábano, en la figura 34 se aprecia el crecimiento alcanzado luego de 48 horas de cultivo. En la figura 35 se presentan los datos de germinaciones y de crecimiento para los hipocotilo y las raíces de las semillas de rábano luego de 72 horas de cultivo en medio salino. Las raíces obtenidas de la germinación de las semillas vemos una mejoría en el tamaño de los hipocotilo figura 35 B1 en comparación con la muestra sin tratamiento. Además, de igual forma se observa una leve mejoría en la longitud de las raíces (figura 35B2) en las semillas germinadas, sin embargo se observa una toxicidad mantenida en los tratamientos.

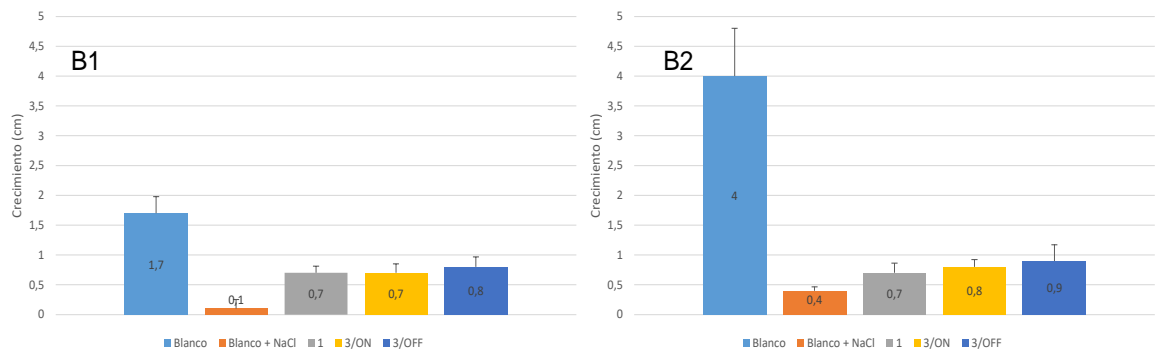


Figura 35. Crecimiento de semillas de lechuga (A) y rábano (B) luego de 72 horas. GLY con electrolito.

5.4. Conclusiones

- El método utilizado para el seguimiento de la molécula de glifosato puede dar resultados irreales debido a que la lectura puede incluir intermediarios.
- La conductividad aportada por el contaminante no es suficiente para que la fase electroquímica trabaje adecuadamente, se hace necesario la adición de electrolito soporte.
- La cantidad de hierro que se desprende de los ánodos en ausencia de electrolito es suficiente para remover el contaminante por medio de electrocoagulación.
- La adición de NaCl causa mortandad en las semillas de lechuga escarola.
- El uso de irradiación UV₂₅₄ mejora la eliminación de glifosato en el reactor GRB-01.
- Se evidencia una disminución de la toxicidad en los efluentes del reactor GRB-01 respecto a la matriz sin tratamiento.
- En la fase de electrocoagulación la mayor parte del contaminante removido se encuentra en la espuma generada.

6. Capítulo 6

Remoción de contaminantes en aguas hospitalarias en el reactor GRB-01

6.1. Introducción

Las aguas residuales hospitalarias cuyos efluentes contienen grandes cantidades de fármacos, en su mayoría analgésicos y antibióticos, no son degradados en las plantas de tratamiento convencionales, estos desechos hospitalarios en el medio ambiente generan una resistencia bacteriana hacia los antibióticos convencionales y una toxicidad para la vida acuática [121-125] por lo que generar métodos de eliminación de estos medicamentos en las aguas residuales se convierte en un problema de salud pública. Actualmente se ha investigado sobre el desarrollo de diversos métodos ya sea de remoción o de degradación de estos contaminantes emergentes; algunos muy prometedores como el caso de la electrocoagulación que ya ha sido estudiada por Liu (et, al. 2015), Yoosefian (et, al. 2017) y Ahmadzadeh (et, al. 2017) [126-128] han obtenido resultados prometedores para un uso a nivel industrial. De igual manera diversos autores han propuesto métodos electroquímicos y de oxidación avanzada para la degradación de los contaminantes provenientes de aguas hospitalarias [129-132] que si bien por el momento no alcanzan la eficiencia lograda por la electrocoagulación al acoplarlos con un sistema de biológico incrementan considerablemente su eficiencia [133-135].

En la presente investigación se trataron muestras del Hospital San Andrés en el municipio de Tumaco (Nariño-Colombia) figura 36. Estos efluentes representan un gran riesgo a la salud pública de los pobladores y vida silvestre ya que sus aguas residuales no reciben ningún tipo de tratamiento y son descargadas directamente a las fuentes hídricas de la zona [136]. En la investigación realizada por Botero-Coy (et, al. 2018) [137] se determinó que cantidades considerables de antibióticos y analgésicos están presentes en los efluentes provenientes del hospital de Tumaco, en la tabla 22 se encuentran las cantidades presentes para distintos periodos de muestreo en donde el acetaminofén, la ciprofloxacina, la claritromicina y la clindamicina se presentan en mayores cantidades. Pese a que hay evidencia sobre la degradación de algunos fármacos por medio de algunas especies de hongos Copete-Pertuz (et, al. 2018) [138], se hace necesario el desarrollo de una tecnología barata y eficiente que ayude a estos casos en donde el abandono estatal es evidente.

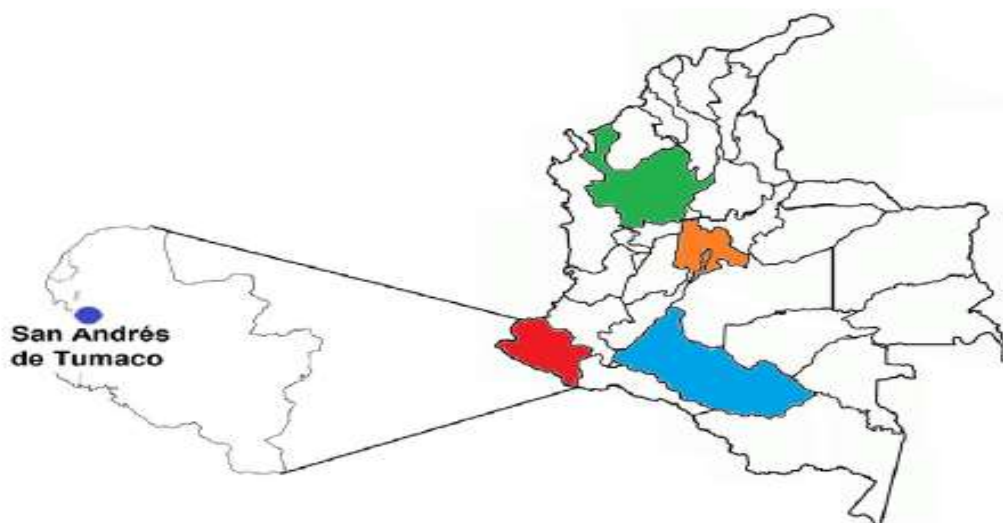


Figura 36. Ubicación geográfica de San Andrés de Tumaco.

Tabla 22. Fármacos detectados en las aguas residuales hospitalarias de Tumaco, tomado de *Botero-Coy (et, al. 2018)*

Compound	Raw hospital wastewater 3-Oct-16	Raw hospital wastewater 28-April-2017	Raw hospital wastewater 5-July-2017
Acetaminophen	50.9	78.1	10.8
Azithromycin	6.93	d	26.1
Carbamazepine	1.39	-	0.07
Ciprofloxacin	5.56	14.9	20.2
Clarithromycin	11.8	0.11	26.8
Clindamycin	8.34	17.5	24.1
Diclofenac	3.04	1.08	1.72
Doxycycline	-	-	-
Erythromycin	1.85	-	0.31
Irbesartan	1.41	0.24	0.03
Losartan	1.19	4.79	7.65
Metronidazole	3.54	2.40	n.c.
Naproxen	5.74	2.66	n.c.
Norfloxacin	0.853	1.34	10.1
Sulfamethoxazole	0.415	1.30	d
Tetracycline	-	-	-
Trimethoprim	1.71	0.93	0.06
Valsartan	1.93	0.04	2.34
Venlafaxine	0.018	0.07	d

n.c. not confirmed, the identity could not be confirmed by q/Q ratio agreement.
d: detected, concentration below LCL.

6.2. Parámetros de operación

Dado que la matriz corresponde a una muestra de agua real hospitalaria no se agregó electrolito soporte para evaluar el desempeño de la conductividad proveniente de efluente. En la tabla 23 se pueden observar las condiciones de trabajo fijadas en el reactor GRB-01, se puede resaltar el elevado potencial que alcanza la fuente que alimenta la fase de electrocoagulación que a pesar de ser tan elevada se alcanza la corriente de operación deseada, caso contrario ocurre con el FM-01 en donde se fijó el potencial de trabajo pero la corriente de trabajo es muy baja.

Tabla 23. Condiciones operativas GRB-01

Condiciones operativas	
Caudal:	0,100 L/min
Caudal aire:	2 L/min
Electrocoagulador	
Corriente:	2,185 A
Potencial:	58,35 V
FM - 01	
Corriente:	0,020 A
Potencial:	5,44 V

La tabla 24 lista los tiempos de residencia en los diferentes procesos que se llevan a cabo en el reactor GRB-01 con un caudal de 100 ml/min. Estos tiempos se adecuaron teniendo en cuenta lo planteado Yoosefian (et, al. 2016) en donde se encontró que entre 15 y 20 minutos de electrocoagulación son suficientes para remover medicamentos.

Tabla 24. Tiempos de residencia en las distintas fases del reactor, caudal 100 mL/min – aguas hospitalarias

Proceso	Tiempo residencia (minutos)
Electrocoagulador	15.6
Decantador	17.5
FM-01*	2
Auxiliar FM-01	18.75

*El reactor FM-01 tiene su propia bomba que lo alimenta por lo que su caudal es independiente del resto del reactor

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Eliminación del contaminante

En la tabla 25 se muestran las lecturas obtenidas para el pH y la conductividad en las distintas fases de tratamiento, se puede observar la poca conductividad que posee la matriz; a pesar de la generación de hidróxidos de hierro, el pH no se incrementa a los valores que se registraron en los experimentos pasados.

Tabla 25. Seguimiento a pH y conductividad.

Etapa	1	2	3/ON	3/OFF
pH	6,4	9,1	8,5	7,3
Conductividad $\mu\text{S/cm}$	160,6	148,5	159,2	153,6

Múltiples longitudes de onda (254 nm, 300 nm y 365 nm) se usaron en un HPLC para el seguimiento de la materia orgánica presente en los efluentes hospitalarios, estas longitudes de onda fueron elegidas debido a la gran absorbancia que poseen los compuestos orgánicos en estos valores, todo ello teniendo en cuenta que se hace un seguimiento general a los distintos compuestos orgánicos que posee la matriz; de igual manera estos análisis de degradación se vieron complementados por el seguimiento realizado al TOC (figuras 37 – 40) (tablas 26 – 28)

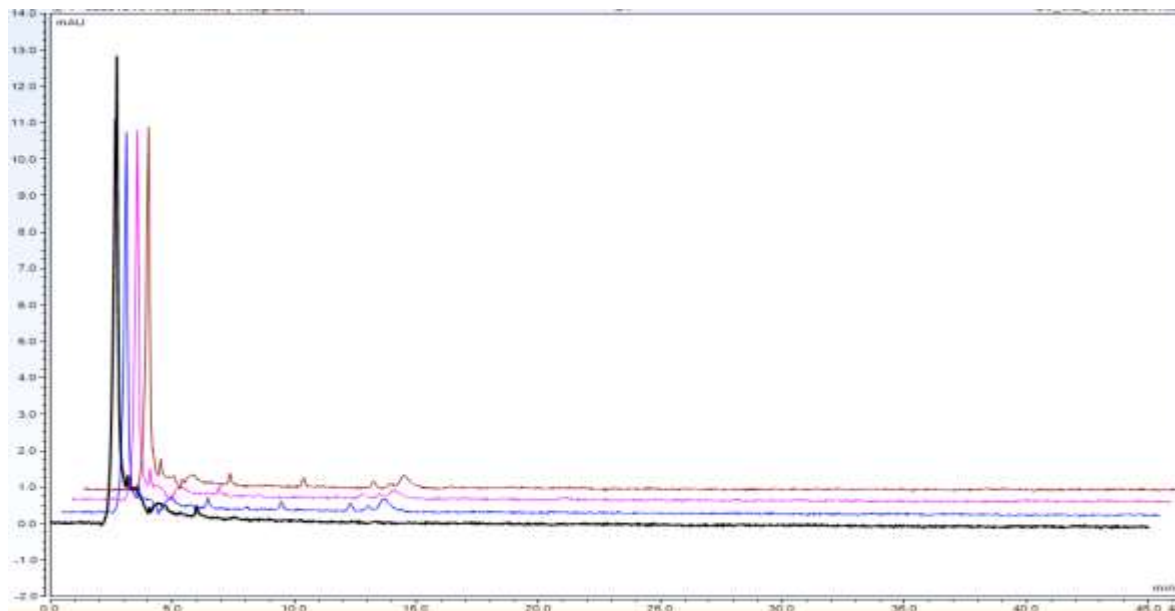


Figura 37. Cromatograma general leído a 254nm – aguas hospitalarias. (Negro) 1, (azul) 2, (morado) 3/ON, (café) 3/OFF.

Tabla 26. Disminución en unidades de área para cromatograma a 254nm de longitud de onda – aguas hospitalarias

254nm	Área (mAU*min)	% Degradación	Pico máximo (mAU*min)	% Degradación pico máximo
1	4,5381	0%	3,029	0%
2	2,826	38%	2,1135	30%
3/ON	2,7268	40%	2,1008	31%
3/OFF	2,7419	40%	2,0436	33%

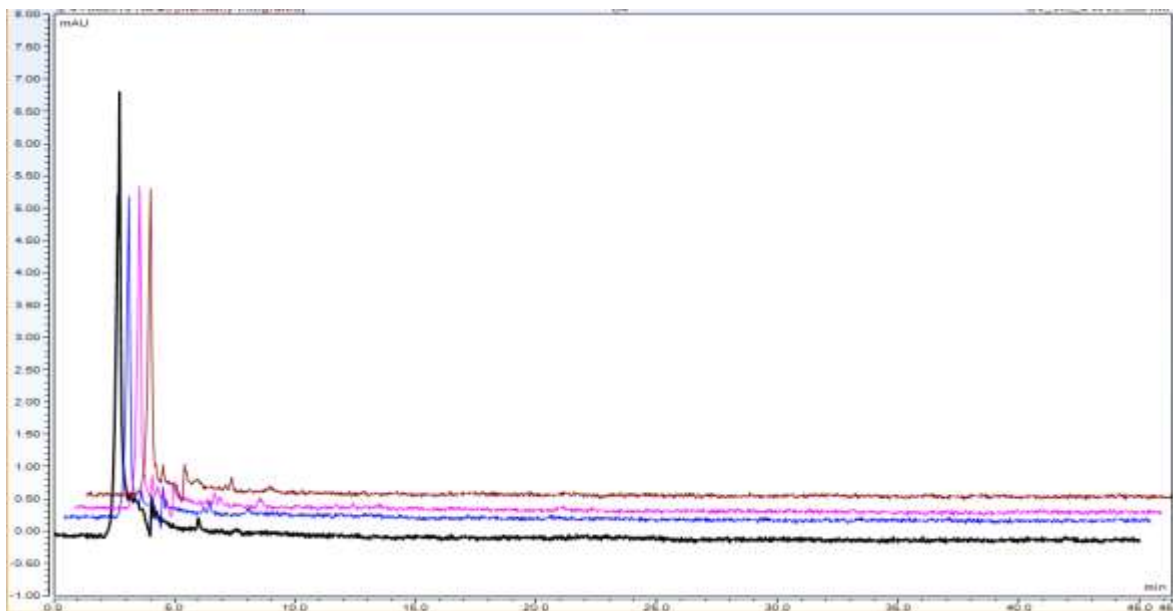


Figura 38. Cromatograma general leído a 300nm – aguas hospitalarias. (Negro) 1, (azul) 2, (morado) 3/ON, (café) 3/OFF.

Tabla 27. Disminución en unidades de área para cromatograma a 300nm de longitud de onda – aguas hospitalarias

300 nm	Área (mAU*min)	% Degradación	Pico máximo (mAU*min)	% Degradación pico máximo
1	2,2926	0%	1,9587	0%
2	1,4066	39%	1,1379	42%
3/ON	1,4222	38%	1,1828	40%
3/OFF	1,3539	41%	1,0734	45%

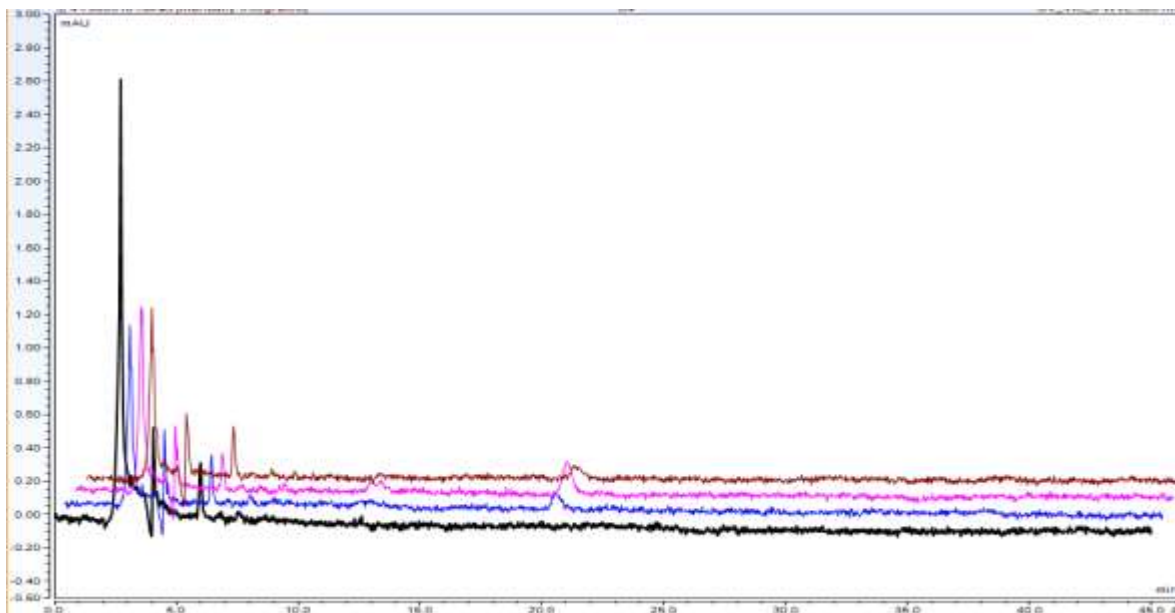


Figura 39. Cromatograma general leído a 365nm – aguas hospitalarias. (Negro) 1, (azul) 2, (morado) 3/ON, (café) 3/OFF.

Tabla 28. Disminución en unidades de área para cromatograma a 365nm de longitud de onda – aguas hospitalarias

365 nm	Área (mAU*min)	% Disminución	Pico máximo (mAU*min)	% Disminución pico máximo	TOC mg/L	Remoción Toc
1	0,73	0%	0,4757	0%	95,761	0%
2	0,3161	57%	0,242	49%	30,478	68,17%
3/ON	0,4005	45%	0,2852	40%	5,445	94,31%
3/OFF	0,3232	56%	0,2364	50%	7,994	91,61%

Se puede apreciar el gran aporte en la remoción de contaminantes que tiene la EC, no obstante y a pesar de la baja conductividad que posee la matriz se obtuvieron resultados favorables en la remoción del TOC de la matriz, donde se observa que ambos tratamientos 3/ON/OFF aumentan la remoción de TOC en 25% aproximadamente a pesar de que en el cromatograma esta disminución no se vea reflejada (figura 40).

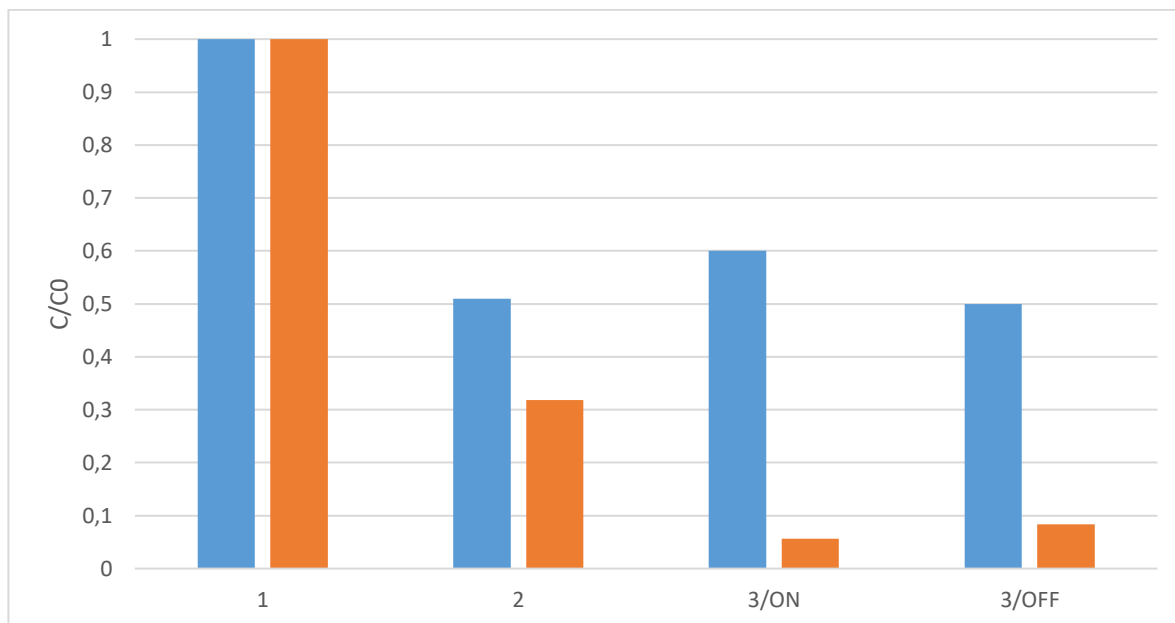


Figura 40. Contaminantes (azul) y TOC (Naranja) de aguas hospitalarias a través del reactor GRB-01.

6.3.2. Análisis a espuma y sedimento generados en la electrocoagulación

Igualmente como se hizo en los experimentos para cristal violeta y glifosato, se realizó una prueba de cuantificación de materia orgánica removida mediante la calcinación de los sedimentos y espuma generada en el proceso de electrocoagulación. En la figura 41 se aprecia el aspecto de la espuma generada, ambos sólidos (sedimentos y espuma) se llevaron a un horno a 95°C durante 4 días para remover la humedad presente, posteriormente se sometieron a 850°C durante 2 horas con constante suministro de oxígeno, luego de este proceso se obtuvieron los datos presentados en la tabla 29, se puede observar que la cantidad de materia orgánica corresponde a un 5% de los sólidos retirados.

Tabla 29. Materia orgánica e inorgánica removida en el proceso de electrocoagulación – Aguas hospitalarias

	Sólidos totales	Sólidos inorgánicos	Sólidos orgánicos	Sólidos inorgánicos normalizados a 1 gramo ST	Sólidos orgánicos normalizados a 1 gramo ST
Espuma	4,665	4,424	0,241	0,948	0,052
Sedimento	1,399	1,337	0,063	0,955	0,045



Figura 41. Espuma generada en el proceso de electrocoagulación – Aguas hospitalarias

6.3.3. Pruebas de fitotoxicidad

6.3.3.1. Pruebas con semillas de lechuga y rábano

A continuación en la figura 42 se muestra el crecimiento de las semillas de (A) lechuga y (B) rábano luego de 48 horas de germinación, se observa un crecimiento incluso mayor que la muestra control (figura 43) debido posiblemente a la presencia de nutrientes en el efluente.

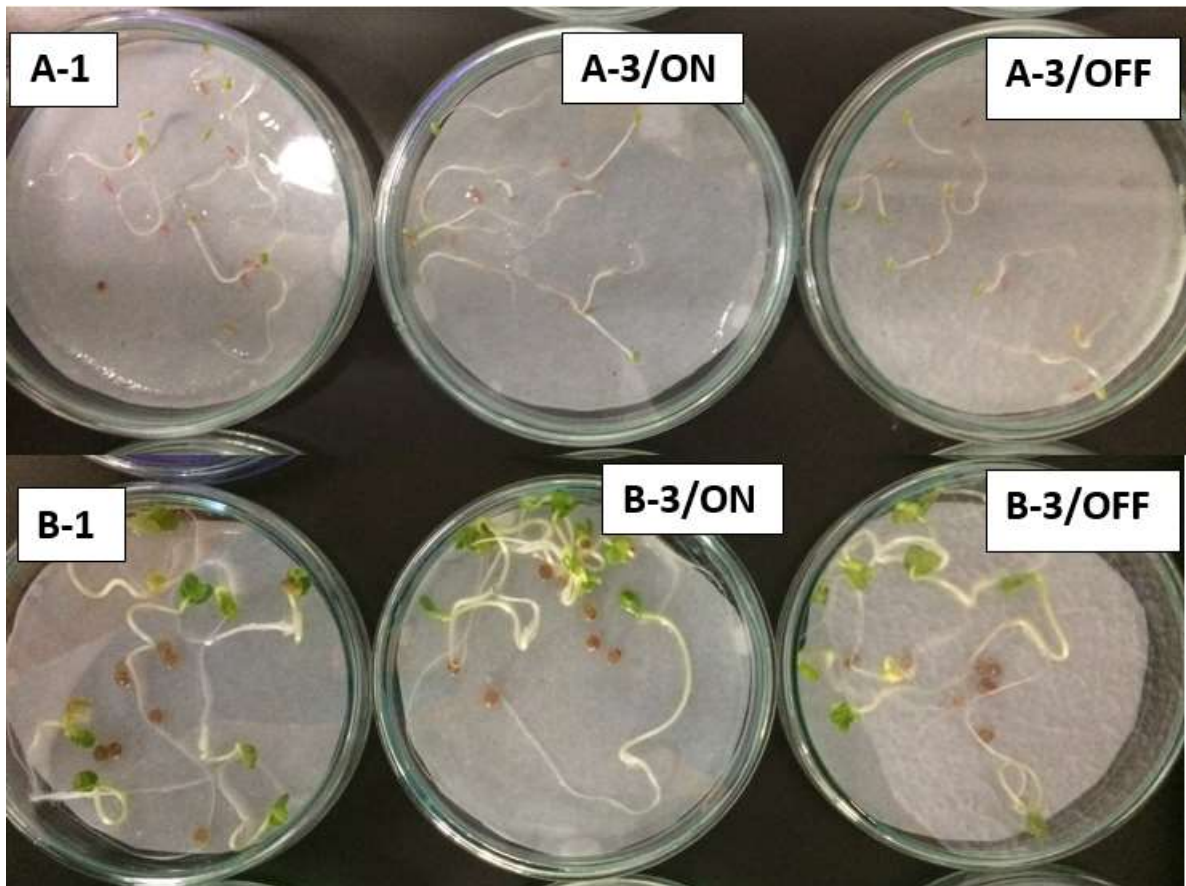


Figura 42. Semillas de lechuga (A) y Rábano (B) luego de 48 horas de cultivo con soluciones de aguas residuales hospitalarias en diferentes puntos de muestreo: 1, 3/ON y 3 OFF.

El crecimiento respecto a la muestra control de las semillas de rábano fue superior en un 38% para el punto de muestreo 1, 25% mayor 3/ON mientras que para el punto de muestreo 3/OFF fue 23% mayor, el crecimiento del hipocotilo se mantuvo relativamente igual (figura 43B1) para todas las muestras si lo comparamos con la muestra control, caso contrario ocurre para las raíces en donde si se observa un decrecimiento en su longitud (figura 43B2) , esto sumado al número de germinaciones obtenidas de 100% para las muestras 1 y 3/ON y del 80% para las muestras 3/OFF hacen suponer una posible ausencia de toxicidad para las semillas de rábano.

Para las germinaciones de las semillas de lechuga se obtuvo un crecimiento 57% mayor para las muestras 1, 43% superior para las muestras 3/ON y 14% superior para las germinaciones correspondientes a 3/OFF igualmente respecto a la muestra control. Contrario a lo ocurrido con las semillas de rábano, para el crecimiento del hipocotilo en las semillas de lechuga (figura 43^a1) se obtuvo un crecimiento superior

a la muestra control de 23%, 38% y 15% para 1, 3/ON y 3/OFF respectivamente, mientras que para las raíces se mantuvo un valor cercano al blanco control (Figura 43^{a2}). Al igual que para el caso de las semillas de rábano, este crecimiento superior a las muestras control se presume que se deba a la presencia de nutrientes en las muestras de allí que en casi la totalidad de los casos se haya obtenido un mayor crecimiento en las muestras sin ningún tipo de tratamiento.

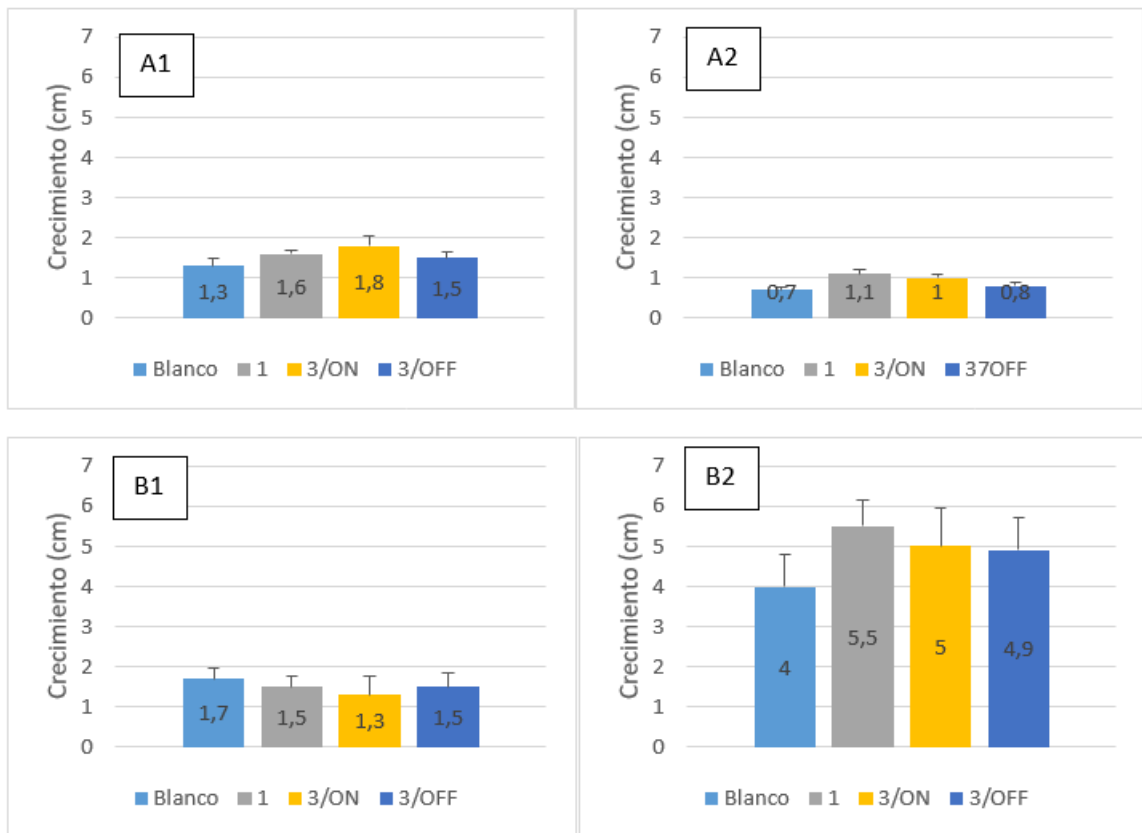


Figura 43. Crecimiento de semillas de lechuga (A) y rábano (B) luego de 72 horas. Aguas hospitalarias.

6.4. Conclusiones

- La conductividad que estas aguas residuales presentan no es suficiente para tener un adecuado funcionamiento de la fase electroquímica.
- A pesar de trabajar bajo un potencial elevado debido a la baja conductividad, la fase de electrocoagulación logra remover gran cantidad de los contaminantes.
- El proceso de electrocoagulación no es selectivo, todos los contaminantes decaen en igual proporción.
- No se evidencia toxicidad en la matriz antes del tratamiento como tampoco después del tratamiento.
- En la fase de electrocoagulación el sedimento y la espuma generada remueven cantidades similares de materia orgánica.

Referencias

- [1] OMS, & UNICEF. (2018, 7 febrero). Agua. Recuperado 30 octubre, 2018, de <http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>.
- [2] World Health Organization. (2017, 26 mayo). Publications on WASH related diseases & risks. Recuperado 30 octubre, 2018, de http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases-risks/diseases-and-risks-publications/en/
- [3] Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. Una Revisión. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 10(1), 80.
- [4] Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., Van der Ploeg, M., . . . Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1), 57–65.
- [5] Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., & Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32(1), 147–156.
- [6] Suárez, S., Carballa, M., Omil, F., & Lema, J. M. (2008). How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(2), 125–138.
- [7] Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 274–298.
- [8] Dolar, D., Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Moreno, J., Comas, J., Rodriguez-Roda, I., & Barceló, D. (2012). Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR–RO. *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, 64–69.

- [9] Xiao, K., Liang, S., Wang, X., Chen, C., & Huang, X. (2018). Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review. *Bioresource Technology*.
- [10] Abdel-Maksoud, Y. K., Imam, E., & Ramadan, A. R. (2018). Sand supported TiO₂ photocatalyst in a tray photo-reactor for the removal of emerging contaminants in wastewater. *Catalysis Today*, 313, 55–62.
- [11] Lofrano, G., Meriç, S., Zengin, G. E., & Orhon, D. (2013). Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Science of The Total Environment*, 461-462, 265–281.
- [12] Ramos, S., Homem, V., Alves, A., & Santos, L. (2016). A review of organic UV-filters in wastewater treatment plants. *Environment International*, 86, 24–44.
- [13] Ávila, C., Reyes, C., Bayona, J. M., & García, J. (2013). Emerging organic contaminant removal depending on primary treatment and operational strategy in horizontal subsurface flow constructed wetlands: Influence of redox. *Water Research*, 47(1), 315–325.
- [14] Krzeminski, P., Tomei, M. C., Karaolia, P., Langenhoff, A., Almeida, C. M. R., Felis, E., Fatta-Kassinos, D. (2019). Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *Science of The Total Environment*, 648, 1052–1081.
- [15] Lamba, M., & Ahammad, S. Z. (2017). Performance comparison of secondary and tertiary treatment systems for treating antibiotic resistance. *Water Research*, 127, 172–182.
- [16] Li, X., Chen, S., Angelidaki, I., & Zhang, Y. (2018). Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: Advances and prospects. *Chemical Engineering Journal*, 354, 492–506.
- [17] Monteil, H., Péchaud, Y., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2018). A review on efficiency and cost effectiveness of electro- and bio-electro-Fenton processes: Application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water. *Chemical Engineering Journal*.
- [18] GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. (2019). Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H₂O₂/Fe²⁺/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 651, 551–560.
- [19] Holt, P. K., Barton, G. W., & Mitchell, C. A. (2005). The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere*, 59(3), 355–367.

- [20] Tchamango, S. R., & Darchen, A. (2018). Investigation and optimization of a new electrocoagulation reactor with horizontal bipolar electrodes: Effect of electrode structure on the reactor performances. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4546–4554.
- [21] COLPRENSA. (2018, 20 junio). Se reactivarían las fumigaciones aéreas de narcocultivos en gobierno de Duque. *Vanguardia*. Recuperado de <http://www.vanguardia.com/colombia/436494-se-reactivarian-la-fumigaciones-aereas-de-narcocultivos-en-gobierno-de-duque>
- [22] Caracol Radio. (2018, 5 septiembre). Gobierno defendió uso de fumigación con drones contra cultivos de coca. Recuperado 21 octubre, 2018, de http://caracol.com.co/radio/2018/09/05/nacional/1536129592_683707.html
- [23] Planelles, M. (2018, 22 marzo). Las ‘guerras’ por el agua que ya están aquí. Recuperado 1 noviembre, 2018, de https://elpais.com/internacional/2018/03/20/actualidad/1521549022_237835.html
- [24] Palou, N. (2017, 13 junio). La guerra del agua, un conflicto no tan lejano. Recuperado 1 noviembre, 2018, de <https://www.lavanguardia.com/vivo/ecologia/20170613/423359841404/agua-escasez-conflictos-recursos-problema-onu.html>
- [25] Rubio Clemente, A., Chica Arrieta, E. L., & Peñuela Mesa, G. A. (2013). Wastewater treatment processes for the removal of emerging organic pollutants. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 8(3).
- [26] Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutierrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 17(2), 52–73.
- [27] RIESZ, P., & KONDO, T. (1992). Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications. *Free Radical Biology and Medicine*, 13(3), 247–270.
- [28] Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8336–8367.
- [29] Oturan, M. A., & Aaron, J. (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577–2641.
- [30] Ukundimana, Z., Omwene, P., Gengec, E., Can, O., & Kobya, M. (2018). Electrooxidation as post treatment of ultrafiltration effluent in a landfill leachate MBR treatment plant: Effects of BDD, Pt and DSA anode types. *Electrochimica Acta*, 286, 252–263.

- [31] Cabrera-Reina, A., Miralles-Cuevas, S., Rivas, G., & Sánchez Pérez, J. (2019). Comparison of different detoxification pilot plants for the treatment of industrial wastewater by solar photo-Fenton: Are raceway pond reactors a feasible option? *Science of The Total Environment*, 648, 601–608.
- [32] Esteves, B. M., Rodrigues, C. S. D., & Madeira, L. M. (2017b). Wastewater Treatment by Heterogeneous Fenton-Like Processes in Continuous Reactors. *The Handbook of Environmental Chemistry*, , 211–255.
- [33] Zhang, J., Wu, X., Qiu, D., Mao, J., & Zhang, H. (2017). Pilot-scale in situ treatment of landfill leachate using combined coagulation–flocculation, hydrolysis acidification, SBR and electro-Fenton oxidation. *Environmental Technology*, , 1–10.
- [34] Moreira, F. C., Boaventura, R. A., Brillas, E., & Vilar, V. J. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217–261.
- [35] Walsh, F. (1993). *A First Course in Electrochemical Engineering*. Electrochemical Consultancy.
- [36] Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631.
- [37] Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment*, 409(20), 4141–4166.
- [38] De la Cruz, N., Esquius, L., Grandjean, D., Magnet, A., Tungler, A., De Alencastro, L., & Pulgarín, C. (2013). Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. *Water Research*, 47(15), 5836–5845.
- [39] Sahu, O., Mazumdar, B., & Chaudhari, P. K. (2013). Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(4), 2397–2413.
- [40] Gadipelly, C., Pérez-González, A., Yadav, G. D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V. K., & Marathe, K. V. (2014). Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(29), 11571–11592.
- [41] Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P., & Di Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171, 90–123

- [42] Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., Sirés, I., & Scialdone, O. (2015b). Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. *Chemical Reviews*, 115(24), 13362–13407.
- [43] Ganiyu, S. O., Van Hullebusch, E. D., Cretin, M., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2015). Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Separation and Purification Technology*, 156, 891–914.
- [44] García-Rodríguez, O., Bañuelos, J. A., El-Ghenymy, A., Godínez, L. A., Brillas, E., & Rodríguez-Valadez, F. J. (2016). Use of a carbon felt-iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of malachite green dye by heterogeneous electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 767, 40-48.
- [45] Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017b). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 274–298.
- [46] Kaur, P., Kushwaha, J. P., & Sambal, V. K. (2018). Electrocatalytic oxidative treatment of real textile wastewater in continuous reactor: Degradation pathway and disposability study. *Journal of Hazardous Materials*, 346, 242–252.
- [47] Barrera-Díaz, C. E., Frontana-Urbe, B. A., Rodríguez-Peña, M., Gomez-Palma, J. C., & Bilyeu, B. (2018). Integrated advanced oxidation process, ozonation-electrodegradation treatments, for nonylphenol removal in batch and continuous reactor. *Catalysis Today*, 305, 108–116.
- [48] Ganzenko, O., Trelu, C., Papirio, S., Oturan, N., Huguenot, D., Van Hullebusch, E. D. Oturan, M. A. (2017). Bioelectro-Fenton: evaluation of a combined biological—advanced oxidation treatment for pharmaceutical wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(21), 20283–20292.
- [49] Esteves, B. M., Rodrigues, C. S. D., & Madeira, L. M. (2017). Wastewater Treatment by Heterogeneous Fenton-Like Processes in Continuous Reactors. *The Handbook of Environmental Chemistry*, , 211–255.
- [50] Zhang, Y., Gao, M., Wang, S. -, Zhou, W., Sang, Y., & Wang, X. -. (2017). Integrated electro-Fenton process enabled by a rotating Fe₃O₄/gas diffusion cathode for simultaneous generation and activation of H₂O₂. *Electrochimica Acta*, 231, 694-704.
- [51] Omwene, P. I., Kobya, M., & Can, O. T. (2018). Phosphorus removal from domestic wastewater in electrocoagulation reactor using aluminium and iron plate hybrid anodes. *Ecological Engineering*, 123, 65–73.

- [52] Anotai, J., Wasukran, N., & Boonrattanakij, N. (2018). Heterogeneous fluidized-bed Fenton process: Factors affecting iron removal and tertiary treatment application. *Chemical Engineering Journal*, 352, 247–254.
- [53] Barbosa, A. D., Da Silva, L. F., De Paula, H. M., Romualdo, L. L., Sadoyama, G., & Andrade, L. S. (2018). Combined use of coagulation (*M. oleifera*) and electrochemical techniques in the treatment of industrial paint wastewater for reuse and/or disposal. *Water Research*, 145, 153–161.
- [54] Li, X., Chen, S., Angelidaki, I., & Zhang, Y. (2018b). Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: Advances and prospects. *Chemical Engineering Journal*, 354, 492–506.
- [55] Sacco, O., Matarangolo, M., Vaiano, V., Libralato, G., Guida, M., Lofrano, G., & Carotenuto, M. (2018). Crystal violet and toxicity removal by adsorption and simultaneous photocatalysis in a continuous flow micro-reactor. *Science of The Total Environment*, 644, 430–438.
- [56] Mojiri, A., Ohashi, A., Ozaki, N., & Kindaichi, T. (2018). Pollutants removal from synthetic wastewater by the combined electrochemical, adsorption and sequencing batch reactor (SBR). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 161, 137–144.
- [57] Gomes, A. J., Atambo, D. O., Das, K. K., Cocke, D. L., & Das, K. P. (2018). Electrochemical remediation of chicken processing plant wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6028–6036.
- [58] AlJaberi, F. Y. (2018). Studies of autocatalytic electrocoagulation reactor for lead removal from simulated wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6069–6078.
- [59] Azarian, G., Rahmani, A. R., Masoudi khoram, M., Atashzaban, Z., & Nematollahi, D. (2018). New batch electro-coagulation process for treatment and recovery of high organic load and low volume egg processing industry wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 119, 96–103.
- [60] Ukundimana, Z., Omwene, P., Gengec, E., Can, O., & Kobya, M. (2018). Electrooxidation as post treatment of ultrafiltration effluent in a landfill leachate MBR treatment plant: Effects of BDD, Pt and DSA anode types. *Electrochimica Acta*, 286, 252–263.
- [61] Ozay, Y., Ünşar, E. K., Işık, Z., Yılmaz, F., Dizge, N., Perendeci, N. A., . . . Yalvac, M. (2018). Optimization of electrocoagulation process and combination of anaerobic digestion for the treatment of pistachio processing wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 196, 42–50.
- [62] Boonrattanakij, N., Sakul, W., Garcia-Segura, S., & Lu, M. (2018). Implementation of fluidized-bed Fenton as pre-treatment to reduce chemical oxygen demand of wastewater from screw manufacture: Influence of reagents feeding mode. *Separation and Purification Technology*, 202, 275–280.

- [63] Maldonado, M., López-Martín, A., Colón, G., Peral, J., Martínez-Costa, J., & Malato, S. (2018). Solar pilot plant scale hydrogen generation by irradiation of Cu/TiO₂ composites in presence of sacrificial electron donors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 229, 15–23.
- [64] GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á. (2018). Optimization of solar-driven photo-electro-Fenton process for the treatment of textile industrial wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 24, 49–55.
- [65] Mian, H. R., Haydar, S., Hussain, G., & E-Hina, G. (2018). Optimization of sequencing batch reactor for wastewater treatment using chemically enhanced primary treatment as a pre-treatment. *Water SA*, 44(3), 399.
- [66] Brink, A., Sheridan, C., & Harding, K. (2018). Combined biological and advance oxidation processes for paper and pulp effluent treatment. *South African Journal of Chemical Engineering*, 25, 116–122.
- [67] Durán, F. E., De Araújo, D. M., Do Nascimento Brito, C., Santos, E. V., Ganiyu, S. O., & Martínez-Huitle, C. A. (2018). Electrochemical technology for the treatment of real washing machine effluent at pre-pilot plant scale by using active and non-active anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 818, 216–222.
- [68] Pieczyńska, A., Ossowski, T., Bogdanowicz, R., & Siedlecka, E. (2018). Electrochemical degradation of textile dyes in a flow reactor: effect of operating conditions and dyes chemical structure. *International Journal of Environmental Science and Technology*.
- [69] Abedinzadeh, N., Shariat, M., Monavari, S. M., & Pendashteh, A. (2018). Evaluation of color and COD removal by Fenton from biologically (SBR) pre-treated pulp and paper wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 82–91.
- [70] Belalcázar-Saldarriaga, A., Prato-Garcia, D., & Vasquez-Medrano, R. (2018). Photo-Fenton processes in raceway reactors: Technical, economic, and environmental implications during treatment of colored wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, 182, 818–829.
- [71] Krzeminski, P., Tomei, M. C., Karaolia, P., Langenhoff, A., Almeida, C. M. R., Felis, E., . . . Fatta-Kassinos, D. (2019b). Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *Science of The Total Environment*, 648, 1052–1081.
- [72] Cabrera-Reina, A., Miralles-Cuevas, S., Rivas, G., & Sánchez Pérez, J. (2019). Comparison of different detoxification pilot plants for the treatment of industrial wastewater by solar photo-Fenton: Are raceway pond reactors a feasible option? *Science of The Total Environment*, 648, 601–608.

- [73] Ensano, B. M. B., Borea, L., Naddeo, V., Belgiorno, V., De Luna, M. D. G., Balakrishnan, M., & Ballesteros, F. C. (2019). Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 361, 367–373.
- [74] Zhang, C., Ren, G., Wang, W., Yu, X., Yu, F., Zhang, Q., & Zhou, M. (2019). A new type of continuous-flow heterogeneous electro-Fenton reactor for Tartrazine degradation. *Separation and Purification Technology*, 208, 76–82.
- [75] Ghazouani, M., Akrouf, H., Jellali, S., & Bousselmi, L. (2019). Comparative study of electrochemical hybrid systems for the treatment of real wastewaters from agri-food activities. *Science of The Total Environment*, 647, 1651–1664.
- [76] Tzaskos, D. F., Marcovicz, C., Dias, N. M. P., & Rosso, N. D. (2012). Development of sampling for quantification of glyphosate in natural waters. *Ciência e Agrotecnologia*, 36(4), 399–405.
- [77] Liu, X., & Millero, F. J. (1999). The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), 3487–3497.
- [78] BALL, D. F. (1964). LOSS-ON-IGNITION AS AN ESTIMATE OF ORGANIC MATTER AND ORGANIC CARBON IN NON-CALCAREOUS SOILS. *Journal of Soil Science*, 15(1), 84–92.
- [79] Liu, X., & Millero, F. J. (1999). The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), 3487–3497.
- [80] Bayramoglu, M., Kobya, M., Can, O. T., & Sozbir, M. (2004). Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, 37(2), 117–125.
- [81] Kobya, M., Can, O. T., & Bayramoglu, M. (2003). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 100(1-3), 163–178.
- [82] Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 603–643.
- [83] DANESHVAR, N., OLADEGARAGOZE, A., & DJAFARZADEH, N. (2006). Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 116–122.
- [84] Danial, R., Abdullah, L. C., Mobarekeh, M. N., Sobri, S., & Mohd Adnan, N. (2015). A COMPARISON BETWEEN ALUMINIUM AND IRON ELECTRODES IN ELECTROCOAGULATION PROCESS FOR GLYPHOSATE REMOVAL. *Jurnal Teknologi*, 77(32).

- [85] Moreno-Casillas, H. A., Cocke, D. L., Gomes, J. A., Morkovsky, P., Parga, J., & Peterson, E. (2007). Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Separation and Purification Technology*, 56(2), 204–211.
- [86] Barrera-Díaz, C., Cañizares, P., Fernández, F. J., Natividad, R., & Rodrigo, M. A. (2014). Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58(3).
- [87] Brillas, E. (2013). A Review on the Degradation of Organic Pollutants in Waters by UV Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton. *Journal of the Brazilian Chemical Society*.
- [88] Martín, C. (2000). Decolorization of water for domestic supply employing UV radiation and hydrogen peroxide. *Catalysis Today*, 60(1-2), 119–127.
- [89] Kowalska, E., & Rau, S. (2010). Photoreactors for Wastewater Treatment: A Review. *Recent Patents on Engineering*, 4(3), 242–266.
- [90] Zhang, H., Wu, J., Wang, Z., & Zhang, D. (2010). Electrochemical oxidation of Crystal Violet in the presence of hydrogen peroxide. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(11), 1436–1444.
- [91] Aquino Neto, S., & De Andrade, A. (2009). Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. *Electrochimica Acta*, 54(7), 2039–2045.
- [92] Sopaj, F., Rodrigo, M. A., Oturan, N., Podvorica, F. I., Pinson, J., & Oturan, M. A. (2015). Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, 262, 286–294.
- [93] Martínez-Huitle, C. A., & Andrade, L. S. (2011). Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. *Química Nova*, 34(5), 850–858.
- [94] Palma-Goyes, R., Vazquez-Arenas, J., Torres-Palma, R., Ostos, C., Ferraro, F., & González, I. (2015). The abatement of indigo carmine using active chlorine electrogenerated on ternary Sb₂O₅-doped Ti/RuO₂-ZrO₂ anodes in a filter-press FM01-LC reactor. *Electrochimica Acta*, 174, 735–744.
- [95] Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., Sirés, I., & Scialdone, O. (2015). Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. *Chemical Reviews*, 115(24), 13362–13407.
- [96] Durango-Usuga, P., Guzmán-Duque, F., Mosteo, R., Vazquez, M., Penuela, G., & Torres-Palma, R. (2010). Experimental design approach applied to the elimination of crystal violet in water by electrocoagulation with Fe or Al electrodes. *Journal Of Hazardous Materials*, (179), 120-126.

- [97] Rivera, F. F., León, C. P., Walsh, F. C., & Nava, J. L. (2015). The reaction environment in a filter-press laboratory reactor: the FM01-LC flow cell. *Electrochimica Acta*, 161, 436–452.
- [98] Rivera, F. F., De León, C. P., Nava, J. L., & Walsh, F. C. (2015). The filter-press FM01-LC laboratory flow reactor and its applications. *Electrochimica Acta*, 163, 338–354.
- [99] Brillas, E., & Casado, J. (2002). Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere*, 47(3), 241–248.
- [100] Zhou, L., Hu, Z., Zhang, C., Bi, Z., Jin, T., & Zhou, M. (2013b). Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode. *Separation and Purification Technology*, 111, 131–136.
- [101] Trinidad, P., & Walsh, F. (1996). Hydrodynamic behaviour of the FM01-LC reactor. *Electrochimica Acta*, 41(4), 493–502.
- [102] Bengoa, C., Montillet, A., Legentilhomme, P., & Legrand, J. (2000). Characterization and Modeling of the Hydrodynamic Behavior in the Filter-Press-Type FM01-LC Electrochemical Cell by Direct Flow Visualization and Residence Time Distribution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(7), 2199–2206.
- [103] Vázquez, L., Alvarez-Gallegos, A., Sierra, F., León, C. P., & Walsh, F. (2010). Prediction of mass transport profiles in a laboratory filter-press electrolyser by computational fluid dynamics modelling. *Electrochimica Acta*, 55(10), 3446–3453.
- [104] Rivero, E. P., Rivera, F. F., Cruz-Díaz, M. R., Mayen, E., & González, I. (2012). Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(11), 1969–1978.
- [105] Rodríguez, F. A., Mateo, M. N., Domínguez, R., Rivero, E. P., & González, I. (2011). Electrochemical Treatment of Indigo Carmine Solutions via Active Chlorine in a FM01-LC Reactor Using DSA (Ti/IrO). *ECS Transactions*, 36(1), 529–538.
- [106] T. Gessner, U. Mayer, Triarylmethane and diarylmethane dyes, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed., Wiley-VCH, New York, 2001, pp. 127–179.
- [107] CTR scientific. (s.f.). Hoja de seguridad Cristal Violeta. Recuperado 23 octubre, 2018, de <https://www.ctr.com.mx/>
- [108] Durango-Usuga, P., Guzmán-Duque, F., Mosteo, R., Vazquez, M., Penuela, G., & Torres-Palma, R. (2010). Experimental design approach applied to the elimination of crystal violet in water by electrocoagulation with Fe or Al electrodes. *Journal Of Hazardous Materials*, (179), 120-126.

- [109] Labrador Nieto, J. E., Prada Reyes, H. D., Rengifo, C. A., Lapuente Chala, C., & Céspedes Rubio, Á. E. E. (2012). Estudio clínico-patológico de los efectos del glifosato (Roundup®) a niveles subletales en un modelo experimental murino. *Revista Colombiana de Ciencia Animal*, 5(1).
- [110] Varona, M., Henao, G. L., Díaz, S., Lancheros, A., Murcia, Á., Rodríguez, N., & Álvarez, V. H. (2009). Evaluación de los efectos del glifosato y otros plaguicidas en la salud humana en zonas objeto del programa de erradicación de cultivos ilícitos. *Biomédica*, 29(3), 456.
- [111] Rondón-Barragán, lang S., Marin-Mendez, Gira A., Chacón-Novoa, Roberto A., Naranjo-Suarez, Leidy, Pardo-Hernández, David, & Eslava-Mocha, Pedro R.. (2012). El glifosato (Roundup®) y Cosmoflux® 411F inducen estrés oxidativo en cachama blanca (*Piaractus brachypomus*). *ORINOQUIA*, 16(Suppl. 1), 162-176.
- [112] Martínez, Adriano, Reyes, Ismael, & Reyes, Niradiz. (2007). Citotoxicidad del glifosato en células mononucleares de sangre periférica humana. *Biomédica*, 27(4), 594-604.
- [113] Benachour, N., & Séralini, G. (2009). Glyphosate Formulations Induce Apoptosis and Necrosis in Human Umbilical, Embryonic, and Placental Cells. *Chemical Research in Toxicology*, 22(1), 97–105.
- [114] COLPRENSA. (2018, 13 agosto). ¿En qué países está prohibido el glifosato? Vanguardia. Recuperado de <http://www.vanguardia.com/colombia/441909-en-que-paises-esta-prohibido-el-glifosato>.
- [115] Rejón, R. (2017, 27 junio). California incluye el glifosato en su lista oficial de productos cancerígenos. *eldiario.es*. Recuperado de https://www.eldiario.es/sociedad/California-incluye-glifosato-productos-cancerigenos_0_658984861.html
- [116] EUROPEAN COMMISSION HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE-GENERAL. (21 January 2002). Review report for the active substance glyphosate. Recuperado de https://web.archive.org/web/20120904111555/http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1_glyphosate_en.pdf
- [117] Agencia EFE. (2015, 20 marzo). OMS declara cinco pesticidas como cancerígenos. *EL ESPECTADOR*. Recuperado de <https://www.elespectador.com/noticias/salud/oms-declara-cinco-pesticidas-cancerigenos-articulo-550630>.
- [118] ECHA. (2017, 15 marzo). Glyphosate not classified as a carcinogen by ECHA - All news - ECHA. Recuperado de <https://echa.europa.eu/-/glyphosate-not-classified-as-a-carcinogen-by-echa>
- [119] Salazar-López, N., & Aldana Madrid, M. (2011). HERBICIDA GLIFOSATO: USOS, TOXICIDAD Y REGULACIÓN. *Biocencia*, 13(2), 23-28.

- [120] Rosa Barbosa, M. P., Lima, N. S., De Matos, D. B., Alves Felisardo, R. J., Santos, G. N., Salazar-Banda, G. R., & Cavalcanti, E. B. (2018). Degradation of pesticide mixture by electro-Fenton in filter-press reactor. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 222–235.
- [121] Lorenzo, P., Adriana, A., Jessica, S., Carles, B., Marinella, F., Marta, L., . . . Pierre, S. (2018). Antibiotic resistance in urban and hospital wastewaters and their impact on a receiving freshwater ecosystem. *Chemosphere*, 206, 70–82.
- [122] Mazzitelli, J., Budzinski, H., Cachot, J., Geffard, O., Marty, P., Chiffre, A., . . . Geret, F. (2018). Evaluation of psychiatric hospital wastewater toxicity: what is its impact on aquatic organisms? *Environmental Science and Pollution Research*, 25(26), 26090–26102.
- [123] Zheng, H., Guo, W., Wu, Q., Ren, N., & Chang, J. (2018). Electro-peroxone pretreatment for enhanced simulated hospital wastewater treatment and antibiotic resistance genes reduction. *Environment International*, 115, 70–78.
- [124] SanJuan-Reyes, N., Gómez-Oliván, L. M., Islas-Flores, H., & Castro-Pastrana, L. I. (2017). Control of Environmental Pollution Caused by Pharmaceuticals. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 255–264.
- [125] Ioannou-Ttofa, L., Raj, S., Prakash, H., & Fatta-Kassinos, D. (2019). Solar photo-Fenton oxidation for the removal of ampicillin, total cultivable and resistant *E. coli* and ecotoxicity from secondary-treated wastewater effluents. *Chemical Engineering Journal*, 355, 91–102.
- [126] Yoosefian, M., Ahmadzadeh, S., Aghasi, M., & Dolatabadi, M. (2017). Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 225, 544–553.
- [127] Ahmadzadeh, S., Asadipour, A., Pournamdari, M., Behnam, B., Rahimi, H. R., & Dolatabadi, M. (2017). Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: Optimization and modelling through response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 538–547.
- [128] Liu, Y., Lo, S., Liou, Y., & Hu, C. (2015). Removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) by electrocoagulation–flotation with a cationic surfactant. *Separation and Purification Technology*, 152, 148–154.
- [129] Solis-Casados, D. A., Escobar-Alarcón, L., Natividad, R., & Romero, R. (2018). Advanced Oxidation Processes II: Removal of Pharmaceuticals by Photocatalysis. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 143–155.

- [130] Cuervo Lumbaque, E., Cardoso, R., Dallegrave, A., Dos Santos, L., Ibáñez, M., Hernández, F., & Sirtori, C. (2018). Pharmaceutical removal from different water matrixes by Fenton process at near-neutral pH: Doehlert design and transformation products identification by UHPLC-QTOF MS using a purpose-built database. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 3951–3961.
- [131] Vidal, J., Huiliñir, C., Santander, R., Silva-Agrede, J., Torres-Palma, R. A., & Salazar, R. (2018). Degradation of ampicillin antibiotic by electrochemical processes: evaluation of antimicrobial activity of treated water. *Environmental Science and Pollution Research*.
- [132] Ahmadzadeh, S., & Dolatabadi, M. (2018). Removal of acetaminophen from hospital wastewater using electro-Fenton process. *Environmental Earth Sciences*, 77(2).
- [133] Ooi, G. T., Tang, K., Chhetri, R. K., Kaarsholm, K. M., Sundmark, K., Kragelund, C., Andersen, H. R. (2018). Biological removal of pharmaceuticals from hospital wastewater in a pilot-scale staged moving bed biofilm reactor (MBBR) utilising nitrifying and denitrifying processes. *Bioresource Technology*, 267, 677–687.
- [134] Rodríguez-Nava, O., Ramírez-Saad, H., Loera, O., & González, I. (2016). Evaluation of the simultaneous removal of recalcitrant drugs (bezafibrate, gemfibrozil, indomethacin and sulfamethoxazole) and biodegradable organic matter from synthetic wastewater by electro-oxidation coupled with a biological system. *Environmental Technology*, 37(23), 2964–2974.
- [135] Ganzenko, O., Huguenot, D., Van Hullebusch, E. D., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2014). Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8493–8524.
- [136] CORREA, P. (2018, 20 junio). Los ríos colombianos también están llenos de acetaminofén. *EL ESPECTADOR*. Recuperado de <https://www.elespectador.com/noticias/medio-ambiente/los-rios-colombianos-tambien-estan-llenos-de-acetaminofen-articulo-795521>
- [137] Botero-Coy, A., Martínez-Pachón, D., Boix, C., Rincón, R., Castillo, N., Arias-Marín, L., Hernández, F. (2018). 'An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater'. *Science of the Total Environment*, 642, 842–853.
- [138] Copete-Pertuz, L. S., Plácido, J., Serna-Galvis, E. A., Torres-Palma, R. A., & Mora, A. (2018). Elimination of Isoxazolyl-Penicillins antibiotics in waters by the ligninolytic native Colombian strain *Leptosphaerulina* sp. considerations on biodegradation process and antimicrobial activity removal. *Science of The Total Environment*, 630, 1195–1204.

Anexos

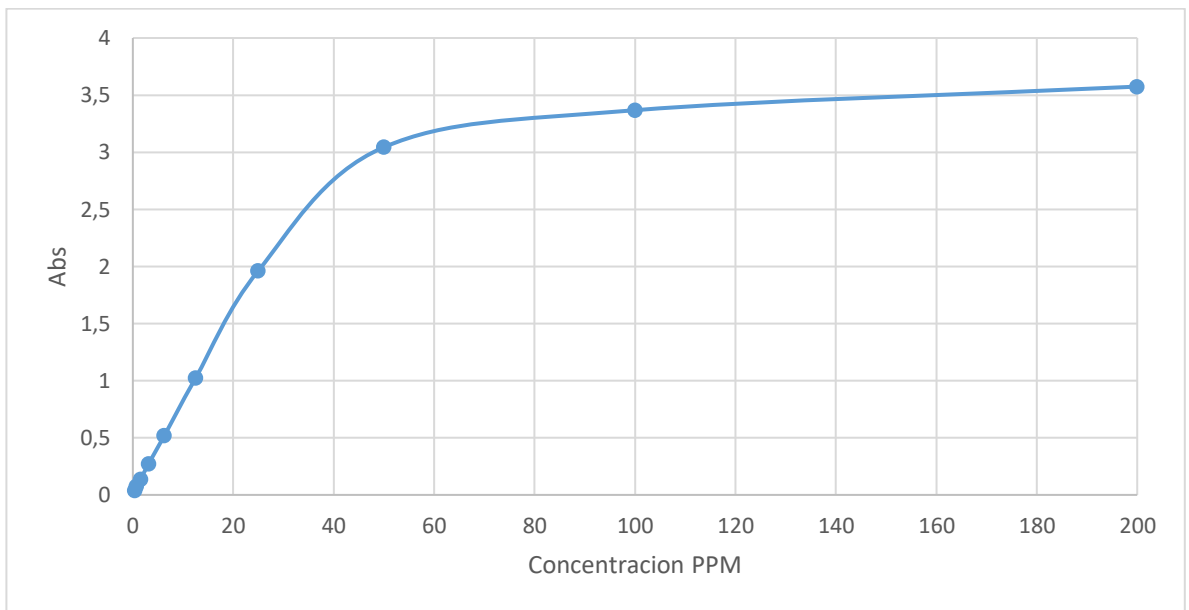


Figura 1. Concentración CV

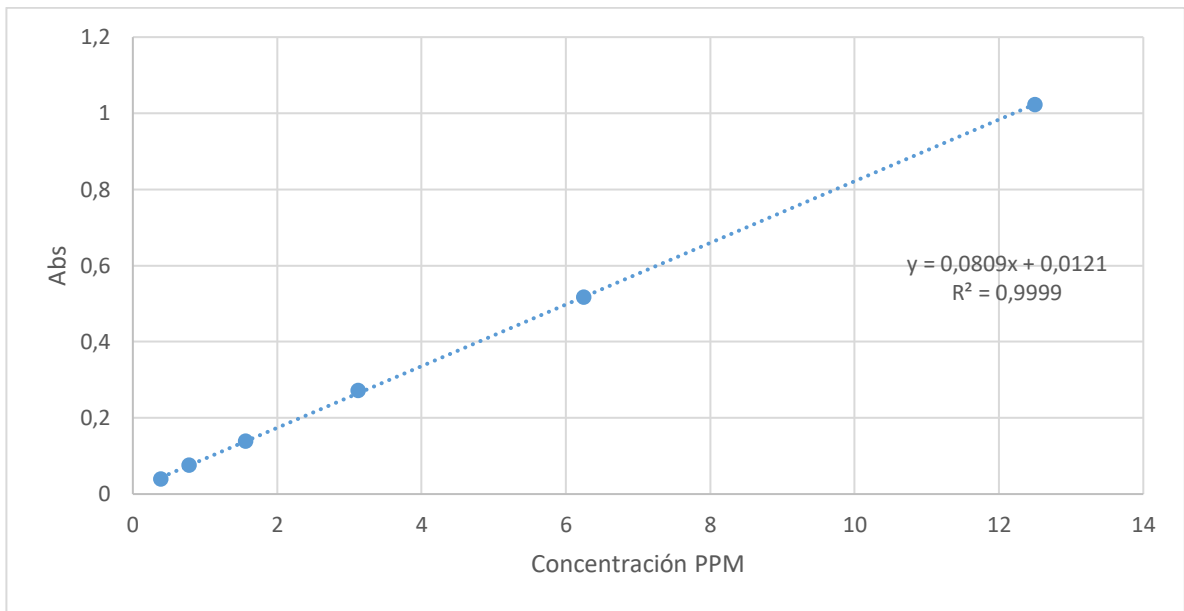


Figura 2. Concentración CV (sector lineal)

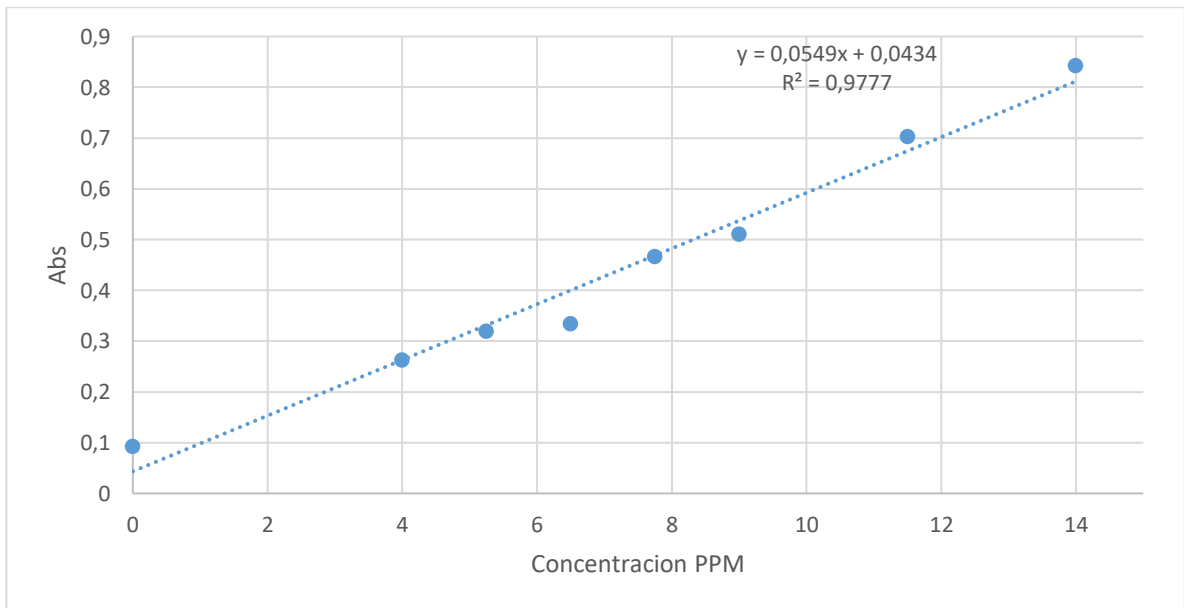


Figura 3. Curva de concentración glifosato.

Tabla 1. Crecimiento de las semillas de rábano en agua destilada a las 72 Horas

Blanco (Agua destilada)		
Número de germinaciones	Raíz (cm)	Hipocotilo (cm)
10	6,6	1,2
	2,5	1,5
	3,4	2,8
	5,4	1,8
	6,7	2,1
	6,4	2,1
	4,3	1,5
	2,6	1,6
	3,2	1,3
	3,6	1,5
Promedio sin datos atípicos	4,0	1,7

Tabla 2. Crecimiento de las semillas de rábano en agua destilada con electrolito a las 72 Horas

Blanco + electrolito (Agua destilada + NaCl)		
Número de germinaciones	Raíz (cm)	Hipocotilo (cm)
9	0,4	0,3
	0,3	0
	0,3	0
	0,5	0,5
	0,4	0
	0,4	0
	0,4	0,2
	1,5	0,6
	1,1	0,4
	0	0
Promedio sin datos atípicos	0,4	0,1

Tabla 3. Crecimiento de las semillas de lechuga en agua destilada a las 72 Horas

Blanco (Agua destilada)		
Número de germinaciones	Raíz (cm)	Hipocotilo (cm)
9	0,9	1,5
	0,7	1,4
	0,7	1,1
	0,6	1,5
	0,6	1,3
	0,7	1,4
	0,5	1,7
	0,7	1,2
	0,8	0,9
	0	0

Tabla 4. Crecimiento de las semillas de lechuga en agua destilada con electrolito a las 72 Horas

Blanco + electrolito (Agua destilada + NaCl)		
Número de germinaciones	Raíz (cm)	Hipocotilo (cm)
0	0	0
	0	0
	0	0
	0	0
	0	0
	0	0
	0	0
	0	0
	0	0
	0	0

Tabla 5. Crecimiento de las semillas de rábano en presencia de contaminante a las 72 Horas

	Rábano		
	Número de germinaciones (n/10)	Raíz (cm)	Hipocotilo (cm)
1	10	0,4	0,5
		0,4	0,4
		0,2	0,3
		0,2	0,3
		0,1	0,1
		0,1	0,3
		0,3	0,4
		0,4	0,6
		0,3	0,5
		0,3	0,7
	Promedio sin datos atípicos	0,3	0,4
3/ON	10	0,7	0,7
		1,3	1
		0,9	0,8
		1,3	1,1
		1,1	0,5
		0,8	0,6
		0,8	0,7
		0,8	0,5
		0,7	0,5
		0,8	0,8
	Promedio sin datos atípicos	0,8	0,6
3/OFF	9	1,3	0,6
		2,5	0,6
		0,6	0
		0,4	0,5
		1,1	0,2
		1,7	0,5
		1	0,6
		2,5	0,5
		1,5	0,5
		0	0
	Promedio sin datos atípicos	1,2	0,5

Tabla 6. Crecimiento de semillas de lechuga luego de 72 horas - glifosato sin presencia de electrolito.

	Lechuga		
	Número de germinaciones (n/10)	Raíz (cm)	Hipocotilo (cm)
1	10	0,7	1,6
		0,6	1,5
		0,5	1,3
		0,6	1
		0,5	0,7
		0,8	1,4
		0,6	1,4
		0,7	1,7
		0,7	1,4
		0,6	0,2
	Promedio sin datos atípicos	0,6	1,4
3/ON	9	1	1,4
		1	1,2
		1	1,2
		0,9	1,1
		0,6	1
		0,9	1,3
		0,9	0,6
		0,9	1,6
		0,6	0,6
		0	0
	Promedio sin datos atípicos	0,9	1,1
3/OFF	8	0,8	1,4
		1	1,7
		0,9	1,7
		1,1	1,7
		0,8	1,1
		0,7	1,4
		0,8	1,2
		1,2	1,2
		0	0
		0	0
	Promedio sin datos atípicos	0,9	1,4

Tabla 7. Crecimiento de semillas de rábano luego de 72 horas - glifosato sin presencia de electrolito.

	Rábano		
	Número de germinaciones (n/10)	Raíz (cm)	Hipocotilo (cm)
1	10	1,7	1,1
		0,4	0,9
		1,1	2
		1	1,7
		1,2	1,5
		1,6	2,1
		0,8	1,1
		0,9	2,1
		1,1	1,2
		1,1	1,4
	Promedio sin datos atípicos	1	1,3
3/ON	10	3,1	1,8
		0,7	0,6
		2,7	2,6
		2,1	3,5
		2,9	1,6
		2,1	1,7
		1,6	0,8
		1,7	1,7
		1,5	0,7
		0,4	0,4
	Promedio sin datos atípicos	2	1,3
3/OFF	10	3,6	1,2
		2,2	1,3
		2,8	4,5
		0,7	0,5
		2,4	1,2
		2,6	1,6
		1,3	2,5
		1,7	2
		2,8	0,5
		0,6	1
	Promedio sin datos atípicos	2,3	1,3

Tabla 8. Crecimiento de semillas de rábano luego de 72 horas - Glifosato en presencia de electrolito.

	Rábano		
	Número de germinaciones (n/10)	Raíz (cm)	Hipocotilo (cm)
1	9	0,6	0,6
		0,7	0,8
		0,9	1,5
		1	0,8
		0,7	0,8
		0,5	0
		0,7	0,6
		0,9	0,7
		0,4	0,5
		0	0
	Promedio sin datos atípicos	0,7	0,7
3/ON	9	1,3	0,8
		0,6	0,9
		0,7	0,6
		0,9	1
		0,8	0,6
		0,7	0,6
		0,9	1,2
		0,9	0,8
		0,6	0,6
		0	0
	Promedio sin datos atípicos	0,8	0,7
3/OFF	10	1,4	1
		1,6	1
		1,1	0,8
		1,8	0,8
		0,7	0,6
		0,6	0,6
		1	1
		0,7	0,6
		0,7	0,7
		0,4	0
	Promedio sin datos atípicos	0,9	0,8

Tabla 9. Crecimiento de semillas de rábano luego de 72 horas de cultivo – Aguas hospitalarias.

		Rábano		
		Número de germinaciones (n/10)	Raíz (cm)	Hipocotilo (cm)
1	10		6,7	1,2
			6,7	1,8
			5	1,2
			5,6	1,8
			7,6	1,5
			5,1	1
			3,6	1,4
			5,9	2,4
			5,1	0,4
			5,5	0,5
Promedio sin datos atípicos		5,5	1,5	
3/ON	10		8,5	3,3
			4,4	0,9
			4,2	2
			4,7	1,7
			6,5	2,8
			8	1,6
			5,6	0,7
			3,7	0,9
			5,9	1,3
			2,5	0,5
Promedio sin datos atípicos		5	1,3	
3/OFF	8		4,6	2,7
			3,6	1,6
			6	1
			5,9	1,6
			6,4	2,4
			1,5	0,6
			5,4	1,8
			4,7	2
			2,2	1,5
			4,2	1,1
Promedio sin datos atípicos		4,9	1,5	

Tabla 10. Crecimiento de semillas de lechuga luego de 72 horas de cultivo – Aguas hospitalarias.

		Lechuga		
		Número de germinaciones (n/10)	Raíz (cm)	Hipocotilo (cm)
1	10		1,1	1,7
			1,1	1,6
			1,2	1,6
			1,1	1,7
			0,8	0,9
			1,2	2
			1	1,5
			1,1	1,7
			0,7	0,3
			0,9	1,4
		Promedio sin datos atípicos	1,1	1,6
3/ON	10		1,7	2,1
			1,2	1,6
			1	1,9
			0,8	0,4
			1,1	2,1
			1	1,6
			1	1,5
			1	1,6
			1,1	1,6
			0	0
		Promedio sin datos atípicos	1	1,8
3/OFF	8		0,9	1,7
			0,9	1,6
			0,6	1,1
			0,9	1,5
			0,9	1,7
			0,8	1,5
			0,7	1,6
			0,7	1,1
			0,8	1,2
			0,8	1,4
		Promedio sin datos atípicos	0,8	1,5