



**IMPACTO DE LOS NANOCONTAMINANTES EN BIORREACTORES AEROBIOS
PARA TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

**IMPACT OF NANOPOLLUTANTS IN AEROBIC BIOREACTORS FOR
WASTEWATER TREATMENT**

P. Cervantes-Avilés¹, E. Souza-Brito¹, A. Bernal-Martínez¹, J. Antonio Reyes-Aguilera², G. de la Rosa^{2*}, G. Cuevas-Rodríguez¹

¹ *División de Ingenierías, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato Av. Juárez 77, Guanajuato, Gto. C.P. 36000, México.*

² *División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato, Loma del Bosque 103, León, Gto. C.P. 37150, México.*

Recibido 2 de Mayo de 2014; Aceptado 7 de Julio de 2016

Resumen

La producción mundial de algunos nanomateriales (NMs) como SiO₂, TiO₂, ZnO, CeO₂ y Al₂O₃ ha aumentado súbitamente en los últimos años, debido a que son incorporados frecuentemente en productos de uso cotidiano, como bloqueadores solares, cosméticos, desodorantes, entre otros. El ciclo de vida de los NMs considera la posibilidad de que sean liberados al ambiente y causen algún efecto adverso, permitiendo estudiar a los NMs desde otra perspectiva, como nanocontaminante. Este trabajo reúne la información más importante generada hasta el momento sobre la producción de NMs, transporte en el ambiente, llegada a las aguas residuales y su efecto en biorreactores aerobios para tratamiento de aguas residuales. Los nanocontaminantes en el ambiente son transportados principalmente por las corrientes de agua, incluyendo el agua residual que llega a los biorreactores aerobios. La llegada de nanocontaminantes a los biorreactores aerobios tiene efectos negativos en la remoción de materia orgánica, nitrógeno y fósforo. Las causas de estos efectos son principalmente procesos de internalización de nanocontaminantes en microorganismos, sedimentación gravitacional, aglomeración y disolución parcial de nanocontaminantes en los biorreactores. Estos procesos indican que la salida principal de los nanocontaminantes en los biorreactores aerobios es la purga de lodos.

Palabras clave: nanocontaminantes, nanoresiduos, nanomateriales, nanopartículas, aguas residuales, biorreactores aerobios.

Abstract

The production of nanomaterials (NMs) such as SiO₂, TiO₂, ZnO, CeO₂, and Al₂O₃ has increased in the last years because they are frequently incorporated in daily life products including sunscreen, cosmetics, and deodorants, among others. The NMs life cycle includes the analysis of how they may enter the environment and cause adverse effects. From this point of view, NMs can be viewed as nanopollutants. This review presents a summary of the most relevant information on NMs production, their transport on the environment, incidence in residual effluents and their effect on aerobic bioreactors for wastewater treatment. As shown in the present analysis, the presence of nanopollutants in aerobic bioreactors has negative effects in the removal of organic matter, nitrogen and phosphorous. This occurs mainly because of the internalization of nanopollutants in microorganisms, the gravitational settling, agglomeration and partial dissolution of nanopollutants. These processes indicated that the main output of nanopollutants from aerobic bioreactors is the sludge disposal.

Keywords: nanopollutants, nanowaste, nanomaterials, nanoparticles, wastewater, aerobic bioreactors.

* *Autor para la correspondencia. E-mail: delarosa@dc.ugto.mx*

1 Introducción

La nanotecnología se define como la tecnología de los materiales y las estructuras en las cuales el orden de magnitud se mide en nanómetros (10^{-9} m). Los primeros razonamientos e inquietudes en esta área se atribuyen al físico Richard Feynman, quien escribió y publicó en diciembre de 1959 el artículo titulado “*There’s plenty of room at the bottom*” (Feynman, 1992). Posteriormente, los términos *nanomateriales* (NMs) y *nanopartículas* (NPs) se propusieron para nombrar y clasificar a las estructuras nanométricas. El dimensionamiento es un criterio para diferenciar estos términos y establece que los NMs poseen al menos una dimensión menor a los 100 nm, mientras que las NPs deben tener al menos dos de sus dimensiones menores a 100 nm (Savolainen y col. 2013).

Además del dimensionamiento, existen otros criterios para clasificar a los NMs como las propiedades que poseen, la fuente de generación, o bien, la composición (Bystrzejewska y col. 2009). En relación a esta última, la agencia de protección al ambiente de los Estados Unidos de Norteamérica (U.S. EPA, por sus siglas en inglés) ha clasificado a los NMs en cuatro tipos: los que se encuentran basados en Carbono, los que se componen de metales, los dendrímeros y los nanomateriales compuestos. En la tabla 1 se indica la clasificación de los nanomateriales tomando en cuenta los criterios descritos anteriormente.

1.1 Cantidad de nanomateriales producidos a nivel mundial

La estimación de la cantidad de NMs producidos a nivel mundial aún representa un reto, esto se debe en gran medida a la falta de información acerca de su producción, a la rápida evolución de los métodos de síntesis y a lo complejo de las metodologías empleadas para obtener estos datos. Las estimaciones realizadas hasta el momento han permitido detectar que la producción de NMs a nivel mundial ha aumentado súbitamente en los últimos años. El estudio realizado por Future Markets Inc. (2012) determinó una producción mundial entre 250,000 a 300,000 toneladas de NPs obtenidas únicamente por métodos químicos. Otra estimación realizada por la comisión europea reportó una producción global superior a 1,500,000 toneladas de los NMs que se emplean con mayor frecuencia en productos de uso cotidiano como son las NPs de SiO_2 , TiO_2 , ZnO , CeO_2 y Al_2O_3 (ECHA, 2013; Möller y col. 2013). Reportes más

recientes coinciden en que las NPs de SiO_2 , TiO_2 , ZnO , CeO_2 y Al_2O_3 son las que más se producen, sin embargo difieren en la cantidad producida (Sun y col. 2014; Nowack y col. 2015). Debido a estas discrepancias, actualmente múltiples investigaciones se encuentran orientadas hacia la elaboración de metodologías que permitan cuantificar y estimar con mayor precisión la producción y flujo de NMs en diferentes zonas geográficas alrededor del mundo (Lazareva y col. 2014; Liu y col. 2015; Caballero-Guzman y Nowack, 2016). En la tabla 2 se pueden observar las estimaciones reportadas por diferentes autores acerca de la producción de los NMs más utilizados.

1.2 ¿Qué está sucediendo en México en este tema?

En nuestro país, a partir del 2002 la investigación en nanotecnología pasó a ser reconocida como un área de investigación estratégica. En 2006, a través de una convocatoria por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), se apoya la creación de laboratorios nacionales de nanotecnología. Es así como se forjan los primeros centros de investigación donde se desarrolla esta área del conocimiento humano (CIMAV, 2008). Mediante un documento publicado en el 2008 por el Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMAV S.C.), en el que se realiza un diagnóstico de la nanotecnología en México, se da a conocer que los NMs empleados en los procesos productivos de las empresas eran importados. Actualmente, existen dos empresas identificadas en el territorio nacional donde se producen nanomateriales que son empleados directamente en la industria: Investigación y Desarrollo de Nanomateriales S.A. de C.V. y Nanomateriales S.A. de C.V. Además de otras dos empresas en incubación: Nano AZT y Nanomat S.A. de C.V. Estas últimas se hospedan en la Incubadora de Nanotecnología del estado de Nuevo León, la cual comprende proyectos con 29 empresas. Esta incubadora de nanotecnología se involucra en el escalamiento piloto del prototipo proceso-producto. De esta manera, mediante la investigación básica y el desarrollo tecnológico de los centros de investigación, empresas como Lamosa, Owens Corning, Nemak, Vitro, entre otras, adoptan la nanotecnología creada en México. Esto implica que los NMs además de estar presentes en productos importados, son generados y aplicados en empresas que se encuentran en nuestro país.

Tabla 1. Clasificación general de los nanomateriales de acuerdo a: ISO (2008), Bystrzejewska y col. (2009) y U.S.EPA (2016)

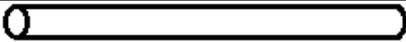
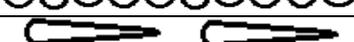
Criterio de clasificación de NMs		Descripción	Ejemplo
Fuente de generación	Artificiales	Son los NMs manufacturados por la industria mediante métodos fisicoquímicos.	Condensación de átomos o moléculas en una fase gaseosa, líquida o gaseosa.
	Naturales	Son los NMs generados a través de diferentes procesos que se dan en el medio ambiente.	Erosión del suelo.
Composición	Basados en Carbono	Estos NMs están compuestos mayoritariamente por carbono y suelen adoptar formas de esferas huecas, elipsoides o tubos.	Fulerenos y nanotubos de carbono.
	Basado en metales	Estos NMs incluyen puntos cuánticos, nanopartículas metálicas y óxidos metálicas.	Nanopartículas de Au, Ag y TiO ₂
	Dendrímeros	Polímeros de tamaño nanométrico con numerosos extremos de cadena.	Clusters de unidades de poliamidoamina.
	Compuestos	Los compuestos combinan las NPs con otras NPs o con materiales de mayor tamaño. Estos compuestos incluyen a los que contienen recubrimientos.	Combinación de nanoarcillas y NPs metálicas.
Propiedades	Magnéticas	En algunos materiales se manifiesta el súper paramagnetismo debido a la energía superficial que adquieren en la nanoescala.	Las NPs de Fe ₂ O ₃ funcionalizadas con grupos carboxilo.
	Mecánicas	Esta clasificación se basa en las deformaciones unitarias y desplazamiento de estructuras debido a los efectos físicos o químicos que actúan sobre los NMs.	Los NTC poseen alta resistencia a la deformación.
	Ópticas	La dependencia de esta propiedad es respecto al tamaño del NM y puede causada por el incremento de energía en el sistema o por la resonancia del plasmón superficial en el espectro UV-vis. Algunos NMs presentan distintos colores a diferentes tamaños.	Las NPs-Au de 20 nm se aprecian de color rojo, mientras que las de 90 nm de color azul.
	Eléctricas	La conductividad de algunos NMs se ve incrementada en la nanoescala debido a un mejor ordenamiento de su estructura.	El Grafeno puede ser un aislante o un conductor, según el movimiento de sus electrones.
Dimensionamiento	Nanomaterial	Materiales con, al menos, una dimensión menor a 100 nm.	NTC
	Nanopartícula	Materiales con, al menos, dos dimensiones menores a 100 nm.	Nanopartículas de Au, Ag, ZnO, TiO ₂
Uniformidad	Monodispersos	NMs de un mismo tamaño.	NPs de TiO ₂ de 5 nm de diámetro.
	Polidispersos	NMs cuyo tamaño se encuentra en un rango.	NTC con diámetro de 5-15 nm y longitud de 80-200 nm.
Morfología	Nanotubos		
	Nanohélice		
	Nanocinto		
	Nanopirámides		
	Nanocubos		
	Nanoesferas		
	Nanopilares		
Nanozigzag			
Estado de aglomeración	Dispersos		
	Aglomerados		

Tabla 2. Producción mundial de los principales nanomateriales. Valores en toneladas por año.

Nanomaterial	Future Markets Inc. (2012)	European Chemicals Agency (2013)	Sun y col. (2014)
SiO ₂	82 500 – 95 000	1 500 000	-
TiO ₂	83 500 – 88 000	10 000	10 200
ZnO	31 500 – 34 000	8 000	1 580
CeO ₂	7 500 – 10 000	10 000	-
Al ₂ O ₃	18 500 – 35 000	200 000	-
Ag	360 - 450	22	30

Recientemente, en la ciudad de León se creó la empresa Nanobio and Tronics S.A. de C.V. que se enfoca en la aplicación de NPs como agentes antimicrobianos en el sector salud, cuero-calzado y textil. Esta empresa fue impulsada mediante el apoyo del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO A.C.) y la Secretaría de Desarrollo Económico del Estado de Guanajuato (Gaceta CyT, 2013). En conclusión, es probable que en pocos años la cantidad de nanomateriales producidos en nuestro país se incremente de manera significativa. Respecto a la reglamentación de la nanotecnología en nuestro país, en el 2012 se emitieron los “*Lineamientos para regulaciones sobre nanotecnologías para impulsar la competitividad y proteger el medio ambiente, la salud y la seguridad de los consumidores*”. Estos lineamientos tienen como objetivo impulsar la investigación y desarrollo de las nanotecnologías, así como cerrar la brecha entre los conocimientos tecnológicos de los NMs y sus efectos potenciales en la salud y ambiente. Para alcanzar el desarrollo integral las nanociencias y nanotecnologías en nuestro país, es necesario continuar en el desarrollo de las regulaciones concernientes a la producción, manejo, uso y disposición de los NMs, tal como se está realizando en diferentes partes del mundo. Esto será el producto de la colaboración coordinada entre científicos, tecnólogos, industrias y entidades gubernamentales.

1.3 Fuentes potenciales de algunos nanoresiduos y nanocontaminantes

Para explicar el impacto potencial de los NMs en el medio ambiente, conceptos como *nanoresiduo* y *nanocontaminante* son especialmente útiles. Los nanoresiduos se han definido como los NMs que han sido colectados como residuos en tres fuentes generadoras: 1) de los procesos de la producción de NMs, 2) NMs al final de su vida útil y 3) residuos sólidos que contienen NMs. Los nanocontaminantes

son aquellos NMs que son liberados directamente en el ambiente, es decir, los NMs que no son colectados (Boldrin y col., 2014). Así por ejemplo, en las plantas para tratamiento de agua residual, los NMs que se encuentran en las corrientes de agua residual son considerados nanocontaminantes, y los NMs presentes en los biosólidos, se llaman nanoresiduos.

Una gran cantidad de productos de uso cotidiano como bloqueadores solares, cosméticos, desodorantes, productos farmacéuticos e incluso alimentos, incorporan NPs óxido-metálicas de TiO₂, ZnO y CeO₂ (Brar y col., 2010; Weir y col., 2012), debido a que sus propiedades ópticas y catalíticas favorecen el desempeño del producto. Por la naturaleza de su uso y aplicación, estos NMs eventualmente entran en contacto con el agua, lo que incrementa la posibilidad de encontrarlos como nanocontaminantes en las corrientes de agua residual que llegan a los sistemas de depuración para su posterior tratamiento.

Por otro lado, dispositivos electrónicos como celulares, televisiones y otras aplicaciones domésticas como pinturas y pigmentos, incorporan NPs de SiO₂, Fe₂O₃ y Al₂O₃ debido a que estos materiales mejoran la disipación de calor y conducción eléctrica, entre otras propiedades (Keller y col., 2013b). Cuando estos artículos concluyen el periodo de vida útil, son colectados y enviados a un sitio de disposición final donde probablemente se almacene una importante cantidad de nanoresiduos.

La versatilidad entre los usos y aplicaciones que poseen las NPs de Ag y los Nanotubos de Carbono (NTC) los ha posicionado entre los NMs más populares. Mientras las NPs de Ag son empleadas como agentes antimicrobianos en la industria farmacéutica, cosmética, textil y alimentaria, los NTC se utilizan satisfactoriamente en la industria textil, automotriz, mecánica y electrónica (Piccinno y col., 2012). Investigaciones recientes indican que una de las próximas aplicaciones de los NTC podría ser en el campo de la medicina, donde funcionarían como agentes de entrega de medicamentos o genes

para atender enfermedades como el cáncer (Lehner y col., 2013). Al igual que algunos de los NMs descritos en este apartado, las NPs de Ag podrían formar parte los nanocontaminantes presentes en el agua residual debido al tipo de producto que las contiene, mientras que los NTC pudieran convertirse en nanoresiduos cuando finalice el ciclo de vida del producto que los contenga.

Es indudable el futuro promisorio de la nanotecnología por la gran diversidad de aplicaciones que posee. Sin embargo, los NMs presentes en algunos productos podrían ser liberados hacia las matrices ambientales. En la tabla 3 se muestran las aplicaciones más comunes de algunos NMs y las posibles implicaciones en el ambiente.

2 Transporte, destino y toxicidad de nanocontaminantes

Los NMs se pueden liberar al medio ambiente de manera intencional o no intencional. Existen algunos factores que tienen mayor influencia en la cantidad de NMs liberados al medio ambiente de manera no intencional. Entre estos se encuentra el tipo de aplicación, el tiempo de residencia con el usuario, las posibles transformaciones físicas y químicas, así como

el nivel socio económico de cada región en estudio (Keller y col., 2013a).

De acuerdo a la literatura, las corrientes de agua residual son el principal medio para el transporte de nanocontaminantes en el ambiente (Ma y col., 2013a; OCDE, 2016). Además, se ha encontrado que los nanocontaminantes se comportan de manera diferente en función de las características fisicoquímicas de los medios que las contienen. Por ejemplo, se ha demostrado que los nanocontaminantes se aglomeran una vez que se encuentran en medio acuoso, influyendo significativamente en las tasas de sedimentación y a su vez en el transporte (Keller y col., 2010). Algunas investigaciones han demostrado que los principales factores con los que se relaciona la aglomeración y dispersión de los nanocontaminantes en medio acuoso incluyen condiciones como la fuerza iónica en el medio, pH, salinidad, contenido de materia orgánica y el potencial Z (Limbach y col., 2008; Keller y col., 2013a).

En cuanto al destino final, éste puede ser el suelo, el aire y el agua. Por esta razón las plantas para tratamiento de aguas residuales y plantas de incineración de residuos sólidos son agentes intermediarios con posibilidad de retener nanocontaminantes que pueden ser dispuestos como nanoresiduos en los rellenos sanitarios (Liu y col. 2015; Nowack y col. 2015).

Tabla 3. Aplicaciones prácticas de los nanomateriales más usados, como posibles fuentes de nanocontaminantes o nanoresiduos. (Adaptado de Bystrzejewska y col. 2009)

Nanomaterial	Aplicaciones	Implicaciones al final del periodo de vida útil
TiO ₂ , ZnO	Pinturas, cemento, bloqueador solar, productos automotrices, protección UV	Desprendimiento de las NPs hacia el agua residual posterior al uso de los productos
CeO ₂	Protección UV, electrodomésticos, industria automotriz	Presencia de altos contenidos de NPs en la chatarra electrónica
SiO ₂	Vidrios a prueba de fuego, protección UV, equipo electrónico, productos farmacéuticos y odontológicos	Almacenamiento de altas concentraciones en rellenos sanitarios
Fe ₂ O ₃	Aditivo para concreto. Empleado en la remoción de metales en agua subterránea	Posible persistencia de NPs de Fe ₂ O ₃ en el agua posterior a su uso como adsorbente
Al ₂ O ₃	Incorporación en baterías, equipo para molienda, protección al fuego, industria de la construcción	Liberación de las NPs hacia el suelo durante y al final de su vida útil
NTC	Empleado como agente superconductor y como material que soporta altos esfuerzos a la deformación	Alojamiento en sitios de disposición final para dispositivos electrónicos y fibras
Ag	Agente antimicrobiano en aplicaciones domésticas, pinturas, textiles, plásticos	Posible daño en microorganismos presentes en el ambiente debido a la actividad antimicrobiana

De esta forma, el paso de los nanocontaminantes por el agua residual permite considerar que estos llegan a las plantas para tratamiento de aguas residuales haciendo una escala antes de llegar a su destino final. Algunas predicciones acerca del destino final de los NMs producidos, indican que alrededor del 56% terminará dispuesto en los rellenos sanitarios como nanoresiduos y el 44% restante se encontrarán como nanocontaminantes; de los cuales habrá 26% en el agua, 14% en el suelo y 4% en el aire (Liu y col. 2015). No obstante, los porcentajes de NMs en los diferentes destinos finales pueden variar según el tipo de NMs, aplicaciones y productos, presencia de agentes intermediarios, zona geográfica de estudio, nivel socio económico en el área de estudio, entre otros factores. Estas variables han sido consideradas en algunos estudios para proyectar las cantidades y los sitios donde finalizarán los NMs más producidos, por lo que se ha previsto que las NPs de TiO_2 , SiO_2 , ZnO , CeO_2 y Al_2O_3 terminarán principalmente en los rellenos sanitarios, en suelo y en agua (Keller y col. 2013b; Nowack y col. 2015). Pese a que los resultados de las diferentes investigaciones marcan la misma tendencia, es necesario realizar más investigaciones que ayuden a integrar el análisis de ciclo de vida de los NMs, el cual es una herramienta de manejo ambiental que puede ayudar a prever sus efectos en el ambiente.

El conocimiento generado hasta el momento acerca del destino final de los nanocontaminantes ha motivado a la comunidad científica para realizar investigaciones acerca de su posible toxicidad en diferentes organismos presentes en suelo o en agua, denominando a este efecto como nanotoxicidad (EPA, 2010). Este efecto se determina mediante la exposición directa de NMs en organismos o sistemas vivos y permite cuantificar la dosis letal 50, concentración letal 50, la concentración mínima inhibitoria (Thit y col., 2013), o el daño en actividades funcionales en diversos organismos (Li y col., 2015; Xiao y col., 2015). El efecto tóxico de los nanocontaminantes en organismos presentes en medios acuosos además de depender de las propiedades de los materiales, depende también de las características fisicoquímicas del medio en donde se encuentran presentes. Actualmente, las metodologías estandarizadas para detectar nanomateriales en agua y evaluar su nanotoxicidad se enfocan en los NTC y las NPs de Ag (EPA, 2010; OCDE, 2016), lo que representa un área de oportunidad para la generación de conocimiento acerca de los posibles efectos de otros nanocontaminantes en los organismos vivos.

3 Comportamiento de nanocontaminantes en el agua residual

Diversos estudios han destacado la importancia de determinar y predecir el comportamiento de los NMs en medios acuosos, ya que este es el principal medio de transporte de estos materiales en el ambiente (Limbach y col., 2008; OCDE, 2016). La presencia de diferentes nanocontaminantes en corrientes de agua residual se encuentra ligada directamente con el producto comercial que las contiene. Entre los productos que mayor cantidad de NMs podrían aportar a las corrientes de agua residual se encuentran los cosméticos, pinturas, pigmentos, y recubrimientos; mientras que los sectores productivos que emplean NMs y mayor volumen de agua residual generan son los de investigación, industria farmacéutica, electrónica, automotriz y textil (Keller y col., 2013a; Vance y col., 2015). Las principales NPs que forman parte de los productos mencionados son: TiO_2 , SiO_2 , ZnO , CeO_2 , Ag y Al_2O_3 . Debido a las características de estos materiales, es importante considerar cuales metodologías experimentales permiten detectar y cuantificar de manera precisa la concentración de NPs en las corrientes de agua que entran en las plantas para tratamiento. Mediante un método experimental basado en una resina de intercambio iónico de grado nuclear, Li y col. (2013) detectaron hasta 1.5 mg/m^3 de NPs de Ag en influentes de plantas para tratamiento en Alemania. Kiser y col. (2009), determinaron la concentración de NPs de TiO_2 , asumiendo que debido al bajo índice de solubilidad del TiO_2 , éste se encontraría como partícula en el agua residual que entra en una planta de tratamiento en Arizona, E.U. En el experimento se determinó la cantidad de Ti mediante espectroscopia de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, por sus siglas en inglés). Los resultados demostraron que en el influente de la planta de tratamiento se encontraba Ti hasta en 843 mg/m^3 . Estos estudios demuestran que, efectivamente, algunas de las NPs están llegando a las plantas para tratamiento a través de las corrientes de agua residual municipal.

En relación a otras NPs, se ha demostrado que existe disolución parcial de las NPs de ZnO en el agua residual (Liu y col., 2011; Lombi y col., 2012; Chaúque y col., 2014), por lo que en un balance de materia, es importante considerar tanto a las NPs como a los posibles iones. Otro factor importante relacionado con el comportamiento de los

nanocontaminantes en el agua residual, es que algunos de ellos contienen agentes surfactantes, lo que facilita su dispersión en el medio ayudando a mantener sus propiedades fisico-químicas (Limbach y col., 2008; Brar y col., 2010).

Debido a lo anterior, es recomendable que en los estudios que involucren NPs en alguna matriz acuosa se tomen en cuenta algunas características de estos materiales que influyen en la tasa de formación y extensión de los aglomerados. Estas incluyen: 1) concentración, 2) potencial zeta, 3) agente surfactante, 4) grado de ionización en el medio, 5) tamaño de los aglomerados, 6) materia orgánica disuelta en el medio y 7) fuerza iónica del medio.

4 Efecto de los nanocontaminantes en el proceso aerobio para tratamiento de agua residual

Las consideraciones anteriores deberán tomarse en cuenta cuando se determine el efecto de nanocontaminantes en los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Trabajos previos ya han indicado que las partículas suspendidas en el agua residual, independientemente de su tamaño, tienen un papel importante en el tratamiento ya que impactan en la calidad del agua tratada (Tchobanoglous y col., 2003). Las propiedades de los nanocontaminantes complican la predicción del efecto de las mismas en los sistemas de tratamiento, debido a fenómenos como la aglomeración, disolución, o bien a una posible reacción química con algunos de los componentes del agua residual (Keller y col., 2010). Debido a estos factores, existe un panorama incierto acerca del comportamiento de los nanocontaminantes durante el tratamiento del agua residual, por lo que es necesario realizar más investigaciones y estudios orientados hacia el conocimiento de los efectos de los nanocontaminantes en procesos fisicoquímicos y biológicos que se encuentran involucrados y que se emplean con mayor frecuencia. Tal es el caso del tratamiento aerobio con biomasa en suspensión, también conocido como “lodos activados”. En nuestro país, el 65% de las plantas para tratamiento de agua residual utilizan el proceso de lodos activados (CONAGUA, 2014); mientras que a nivel internacional es el 60% (OCDE, 2013). El proceso aerobio para tratamiento de agua residual involucra microorganismos heterótrofos y autótrofos que en presencia de oxígeno degradan la materia orgánica,

nitrifican el amonio y acumulan el fósforo presente en el sistema; este último es removido posteriormente mediante la purga de lodos.

Uno de los fenómenos detectados en los procesos aerobios es la aglomeración de algunos nanocontaminantes (TiO_2 , ZnO y CeO_2) cuando el punto isoeléctrico de estos se encuentra en un pH de 6.5-7.5, que es el rango de pH típico de operación en estos sistemas. Keller y col. (2010) reportaron que estos aglomerados presentan mayor velocidad de sedimentación con respecto a las NPs que se encuentran en agua ultrapura. A través de diferentes estudios, se ha encontrado que los principales factores que favorecen la dispersión de NPs de TiO_2 , ZnO y CeO_2 en el proceso aerobio son el potencial zeta negativo de las NPs y la presencia de altas concentraciones de materia orgánica disuelta y compuestos de nitrógeno orgánico propios del agua residual (Limbach y col., 2008; Keller y col., 2010).

Independientemente del tipo de agua residual, la mayoría de los estudios realizados en sistemas aerobios reportan la presencia de aglomerados de NPs de TiO_2 , ZnO , Ag y CeO_2 . Los aglomerados de NPs pueden llegar a desintegrarse debido a las fuerzas de corte que brinda la aireación presente en un reactor de lodos activados, catalogados como reactores de mezcla completa. Sin embargo, las NPs pueden volver a agruparse e inclusive formar aglomerados de mayor tamaño, debido a que esta formación involucra a las fuerzas de Van Der Waals (Topuz y col., 2015).

En cuanto al efecto que los nanocontaminantes provocan en el desempeño del proceso aerobio para tratamiento de agua residual, algunas investigaciones han demostrado que las NPs de TiO_2 , Ag y de ZnO afectan hasta 10% la remoción de materia orgánica (Liu y col., 2011; Gartiser y col., 2014; Xiao-hong y col., 2015). En contraste, las tasas de nitrificación se reducen hasta en 57% (Liu y col., 2011; Puay y col., 2014; Xiao-hong y col., 2015). La nitrificación es un proceso biológico aerobio realizado por bacterias del género *nitrosomonas* y *nitrobacter*, que son de lento crecimiento (Ventura-Cruz y col., 2014), por lo que de acuerdo a lo observado, es posible que los nanocontaminantes afecten a estos tipos de microorganismos. En cuanto a la remoción de fósforo, algunos estudios en presencia de NPs de TiO_2 y ZnO han detectado el aumento de fósforo soluble en los reactores aerobios (Hee-Jin y col., 2013; Ma y col., 2013b). Esto fue atribuido al estrés que ejercen los nanocontaminantes sobre a las bacterias acumuladoras de fósforo, induciendo la liberación de cadenas de poli-fosfatos desde el interior de las bacterias hacia el

licor mezclado de los biorreactores (Ma y col., 2013b).

Experimentos desarrollados simulando una planta de tratamiento aerobio a escala piloto y operando de manera continua, coinciden en que el 90% de los nanocontaminantes salen del sistema de tratamiento aerobio a través de la purga de lodos, sin importar la hidrodinámica que presenten estos reactores. Por otro lado, un mínimo porcentaje de los nanocontaminantes sale en el agua tratada (Limbach y col., 2008; Brar y col., 2010; Hou y col., 2012; Keller y col., 2013a). Debido a la persistencia de los nanocontaminantes en los reactores aerobios de las plantas para tratamiento, se han analizado muestras de licor mezclado provenientes de reactores aerobios, encontrándose concentraciones de Ti de 2572 mg/m³ (Kiser y col., 2009). Lo anterior indica que los nanocontaminantes podrían acumularse en los reactores y causar efectos en el mediano y largo plazo, tanto en los procesos para remoción de contaminantes como en las poblaciones de microorganismos presentes, impidiendo que se obtenga una aceptable calidad de agua tratada.

Por esta razón, las investigaciones en esta área deberían evaluar simultáneamente la remoción de macrocontaminantes (carbono, nitrógeno y fósforo), y determinar las poblaciones de microorganismos activas en estos procesos de remoción. En la tabla 4 se muestran los principales efectos detectados en los sistemas para tratamiento aerobio de agua residual en presencia de diferentes nanocontaminantes.

El modelado de biorreactores aerobios para tratamiento de aguas residuales se lleva a cabo para optimizar el proceso de depuración de agua residual. En dicho modelado se debería considerar como componente la posible presencia de nanocontaminantes. Actualmente, el modelo vigente es el *Activated Sludge Model No. 3*, propuesto por la International Water Association (Van Loosdrecht y col., 2015), el cual se basa en la tasa de utilización de sustrato (X_s) por una concentración de microorganismos (Y), que decaen o se inactivan (Y_d) y otros que crecen en concentración o se reproducen (Y_g), todo esto en presencia de oxígeno disuelto en el agua y de manera dinámica temporal.

Tabla 4. Efecto de algunos nanocontaminantes en sistemas de tratamiento aerobio de aguas residuales.

Nanocontaminante	Tamaño primario	Concentración empleada	Vol. del reactor aerobio	Principal efecto en el sistema	Referencia
CeO ₂	12 nm	32-640 mg/L	0.50 L	El proceso de nitrificación resultó ser más sensible que la degradación de materia orgánica	García y col. 2012
Ag	20-40 nm	0.1-5 mg/L	0.20 L	Retardo en la remoción biológica de fósforo	Chen y col. 2012
Ag	10-20 nm	2.5 mg/L	5 L	Afectación a comunidades bacterianas sub-dominantes en proceso aerobio	Doolette y col. 2013
Ag	<100 nm	72 mg/L	213 L	Sulfidización de las NPs de Ag retenidas en los biosólidos	Impellitteri y col. 2013
ZnO	30 nm	124 mg Zn/d	316 L	Retención del 92% de las NPs y aumento en la concentración de P-PO ₄ soluble	Ma y col. 2013b
ZnO	10-30 nm	0-800 mg Zn/L	0.50 L	500 mg/L de NPs de ZnO resultó inhibir la remoción de materia orgánica y 57% el proceso de nitrificación	Liu y col. 2011
ZnO	67.32 ± 33 nm	154 mg Zn/d	2.20 L	Reducción del tiempo de retención celular (TRC) e incremento en la concentración de EPS	Puay y col. 2014
ZnO	<100 nm	10-100 mg/L	0.02 L	Mediante una técnica no invasiva, la biomasa aerobia presentó inhibición en el consumo de oxígeno a 4.5 horas	Xiao-hong y col. 2015
TiO ₂	21 nm	10-100 mg/L	0.02 L	Empleando un microelectrodo fue detectado que la tasa de consumo de oxígeno depende del tiempo de exposición a las NPs	Xiao-hong y col. 2015
TiO ₂	17 nm	10 mg/L	3 L	La presencia de sustancias poliméricas extracelulares mejoran la remoción de NPs a través de la biomasa presente	Hee-Jin y col. 2013
TiO ₂	21 nm	1-10 mg/L	3 L	Acumulación de las NPs en el reactor aerobio y efectos en la remoción de materia orgánica	Gartiser y col. 2014
TiO ₂	25 nm	10-50 mg/L	1.40 L	Efecto negativo en la nitrificación a partir de 30 mg/L y más de 100 días de operación	Li y col. 2015

Según el sustrato, existen valores aproximados para las tasas de degradación y crecimiento de microorganismos. Sin embargo, la interacción fisicoquímica de los nanocontaminantes con el sustrato y con los microorganismos podría afectar la velocidad de degradación de sustrato, la tasa de crecimiento y de decaimiento de microorganismos, cambiando las condiciones de operación de los biorreactores aerobios. Por esta razón, el modelado fisicoquímico y biológico de reactores biológicos con nanocontaminantes es un tema de mucho interés que podría arrojar como resultado las condiciones adecuadas para la remoción de los nanocontaminantes, sin perjudicar la calidad del agua tratada.

5 Interacción entre nanocontaminantes y los microorganismos presentes en el tratamiento aerobio de aguas residuales

Los microorganismos interactúan con los nanocontaminantes mediante los procesos de internalización, sedimentación gravitacional y aglomeración. Los mecanismos que favorecen a las dos últimas obedecen en mayor medida a las interacciones físicas entre los nanocontaminantes y la matriz acuosa descritas en apartados anteriores. En cuanto a la internalización, se ha reportado que inicialmente los nanocontaminantes se adhieren a los microorganismos mediante sustancias poliméricas extracelulares (EPS), o bien por afinidad en las cargas superficiales, creando un gradiente de concentración entre la última capa y el interior de las células microbianas (Brar y col., 2010). La tendencia al equilibrio de este gradiente influye en el transporte de nanocontaminantes al interior de las células, por lo que la tasa de transporte por difusión es función del tamaño del material y viscosidad del medio acuoso. De esta forma, las partículas más pequeñas se difunden más rápidamente que las partículas más grandes. Algunos estudios han demostrado que al interior de las células presentes en el biorreactores aerobios, las NPs óxido metálicas generan especies reactivas al oxígeno (ROS) afectando las actividades metabólicas e induciendo la apoptosis (Ma y col., 2013a). En contraste, otros autores concluyen que la principal interacción de los nanocontaminantes óxido metálicos con los microorganismos, es el alojamiento en la membrana celular induciendo la ruptura debido a la generación de ROS en este sitio (Li y col., 2012). Además de estos

factores de acción directa sobre los microorganismos, se debe considerar la acción de los iones metálicos liberados por parte de los nanocontaminantes óxido metálicos sobre la producción de enzimas que emplean metales como cofactores, las cuales permiten que las células desarrollen procesos metabólicos específicos al interior de los microorganismos.

De manera similar, Hou y col. (2014) han determinado que los nanocontaminantes se adhieren a EPS presentes en microorganismos mediante cargas opuestas formando agregados estables. Limbach y col. (2008) han identificado que estos agregados se encuentran en el exterior de los microorganismos y atrapados o adheridos entre las poblaciones microbianas que componen los flóculos de microorganismos aerobios. Por ello es posible que afecten actividades metabólicas que en los biorreactores para el tratamiento de aguas residuales se traduce en la fijación, asimilación y degradación de contaminantes. Por otro lado, en los procesos aerobios con biopelículas, los agregados de nanocontaminantes con alta tasa de sedimentación pueden colmatar los consorcios microbianos presentes, impidiendo el paso de oxígeno y nutrientes e induciendo el desprendimiento de las biopelículas.

El empleo de diferentes técnicas de biología molecular ha permitido complementar las investigaciones y determinar los efectos de algunos nanocontaminantes sobre los microorganismos presentes durante el tratamiento aerobio del agua residual. Por ejemplo, en el tratamiento aerobio-anóxico de agua residual que contiene NPs de ZnO, el análisis de las comunidades microbianas por Polimorfismo de Longitud de Fragmentos de Restricción Terminal (T-RFLP, por sus siglas en inglés) y por secuenciación del gen 16s, demostró la inhibición de especies como *Diaphorobacter*, *Thauera* y *Sphaerotilus-Leptothrix* que se encuentran ligadas al proceso de desnitrificación (Chen y col., 2014). Otro análisis de poblaciones de microorganismos empleando Electroforesis en Gel con Gradiente Desnaturalizante (DGGE, por sus siglas en inglés), reveló que en los sistemas de tratamiento aerobio con NPs de Ag, se inhibe el crecimiento de microorganismos de los filos *Bacteroidetes* y *Proteobacterias* provocando una disminución en la remoción de materia orgánica, baja estabilidad en el tamaño de los flóculos y una mayor velocidad de sedimentación de estos últimos (Sun y col., 2013). Es necesario que las nuevas investigaciones se enfoquen en estudiar la dinámica de las poblaciones presentes en el tratamiento aerobio, para de esta

forma detectar a los microorganismos resistentes a los nanocontaminantes. La principal finalidad sería adaptar las condiciones de operación de los biorreactores aerobios para que tengan capacidad de remoción de estos nuevos contaminantes.

6 Transformación química de nanocontaminantes en los reactores aerobios para tratamiento de aguas residuales

La especiación elemental y las transformaciones químicas que sufren los elementos cuando interactúan con sistemas bióticos y abióticos es un tema de especial interés en toxicología y ciencias ambientales. Esto se debe a que la especiación determina el comportamiento químico de los elementos y por lo tanto su biodisponibilidad y toxicidad, entre otras propiedades. Sin embargo, hasta donde sabemos, existe poca investigación dirigida a este tema y aquí se muestran los reportes encontrados en la literatura. Con respecto a NPs de Ag, en donde a diversos experimentos se han adicionado estos materiales al influente de plantas piloto para tratamiento aerobio de aguas residuales, se ha comprobado que la especie química presente en los lodos resultantes es principalmente Ag_2S , una especie termodinámicamente estable y menos biocida que las NPs de Ag (Bojeong y col., 2010; Kaegi y col., 2011; Ma y col., 2013b). Resultados similares se obtuvieron cuando se utilizaron NPs de AgCl (Lombi y col., 2013). Sin embargo, en sistemas aerobios ha sido posible identificar aún la presencia de Ag metálica en los lodos residuales, por lo que existe evidencia de que el tipo de sistema, ya sea aerobio o anaerobio, influye en la sulfidización (Doolette y col., 2013). La oxidación y sulfidización de metales en NPs se ha observado también en NPs de ZnO . Recientemente Ma y col. (2013b) realizaron experimentos en una planta piloto aerobia-anaerobia en donde adicionaron NPs de Ag y ZnO , así como también Ag^+ y Zn^{2+} . Estos investigadores, mediante estudios con Espectroscopía de Absorción de Rayos X, reportaron cambios en la especiación de los metales. De esta manera, se comprobó la presencia de Ag_2S , ZnS , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, Zn-Fe óxido/hidróxido, independientemente de la forma química dosificada al influente.

Debido a que los biosólidos resultantes de la planta de tratamiento de aguas residuales son usualmente utilizados como fertilizantes, éstos pueden

actuar como una entrada de nanocontaminantes en la cadena alimenticia. Por esta razón es importante determinar, para los diferentes nanomateriales, las posibles especies químicas resultantes. Esto determinará en gran medida la potencial toxicidad de los biosólidos resultantes de los biorreactores aerobios. Sin embargo, como ya se mencionó, en la actualidad existen pocas investigaciones enfocadas en este tipo de estudios, por lo que se recomienda considerar este aspecto en futuras investigaciones.

Conclusiones

Algunos de los NMs que se producen en mayor cantidad en la actualidad, incluyendo los de TiO_2 , ZnO , CeO_2 y Ag, impactan de manera negativa en los procesos de remoción de materia orgánica, nitrógeno y fósforo que se llevan a cabo en los biorreactores aerobios. La estabilidad química de los NMs y la formación de aglomerados son los principales factores relacionados con la inhibición parcial de los procesos biológicos de remoción de macrocontaminantes. Los mecanismos por los cuales se inhibe la actividad de los microorganismos que participan en el tratamiento del agua residual aún se encuentran en discusión. Sin embargo, la internalización de NMs en los microorganismos y la ionización de algunos NMs en los bioreactores se han relacionado con la inhibición de las actividades metabólicas de los microorganismos. La estrecha relación entre nanocontaminantes y microorganismos ha permitido demostrar que en los biorreactores la principal salida de los nanocontaminantes es a través de la purga de lodos.

La distribución temática de este trabajo obedece a los principales enfoques en los que se ha estudiado el impacto de los NMs en los biorreactores aerobios. En la mayoría de los temas aún existe controversia, por lo que es necesario desarrollar nuevos estudios con mayor profundidad que aporten claridad mediante resultados contundentes. Por otro lado, la concentración de la información permitió detectar nuevas áreas de interés científico en donde existen escasos estudios, como la detección y recuperación de NMs en las corrientes de agua residual, el efecto de los NMs en otros procesos para tratamiento de agua residual, la tolerancia de algunos microorganismos a la presencia de NMs, el estudio del ambiente químico en biorreactores que contienen NMs, entre otros temas. Por ello, es necesario generar nuevo conocimiento a través del desarrollo de

proyectos multidisciplinarios que permitan entender mejor el impacto de los nanocontaminantes en el ambiente, y en este caso en los sistemas para tratamiento de aguas residuales.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento al proyecto 175089 de CONACYT-CNPq en colaboración con CIMAV-UFRJ-UG, a CONACYT por la beca doctoral otorgada (359919), a la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado de la Universidad de Guanajuato (599/2015; 1014/2016) y a la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA-17114).

Referencias

- Bojeong, K., Chee-sung, P., Murayama, M. y Hochella, Jr. M. (2010). Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products. *Environmental Science and Technology* 44, 7509-7514.
- Boldrin, A., Hansen, S.F., Baun, A., Hartmann, N.I.B. y Astrup, T.F. (2014). Environmental exposure assessment framework for nanoparticles in solid waste. *Journal of Nanoparticle Research* 16, 6, 1-19.
- Brar, S.K., Verma, M., Tyagi, R.D. y Surampalli, R.Y. (2010). Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge-evidence and impacts. *Waste Management* 30, 504-520.
- Bystrzejewska, P.G., Golimowski, J. y Urban, P.L. (2009). Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Management* 29, 2587-2595.
- Caballero-Guzman, A. y Nowack, B. (2016). A critical review of engineered nanomaterial release data: Are current data useful for material flow modeling? *Environmental Pollution* 213, 502-517.
- Centro de Investigación en Materiales Avanzados, CIMAV S.C. (2008). Diagnóstico y Prospectiva de la Nanotecnología en México. Disponible en: <http://www.nanored.org.mx/documentos/Diagnostico%20y%20Prospectiva%20Nano%20tecnologia%20en%20Mexico.pdf> Accesado: 01 de abril de 2016.
- Chauque, E. F. C., Zvimba, J. N., Ngila, J. C. y Musee, N. (2014). Stability studies of commercial ZnO engineered nanoparticles in domestic wastewater. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 67, 140-144.
- Chen, Y., Chen, H., Zheng, X. y Mu, H. (2012). The impacts of silver nanoparticles and silver ions on wastewater biological phosphorous removal and the mechanisms. *Journal of Hazardous Materials* 239-240, 88-94.
- Chen, J., Tang, Y.Q., Li, Y., Nie, Y., Hou, L., Li, X.-Q. y Wu, X.-L. (2014). Impacts of different nanoparticles on functional bacterial community in activated sludge. *Chemosphere* 104, 141-148
- Comisión Nacional del Agua, CONAGUA. (2014). Situación del subsector agua potable, drenaje y saneamiento edición 2014. Disponible en: http://www.cmic.org/comisiones/Sectoriales/infraestructurahidraulica/estadisticas/Estadisticas_20142018/Publicaciones2014/Libro%20Situación%20del%20Subsector%20Agua%20Potable,%20Drenaje%20y%20Saneamiento,%20edición%202014-SGAPDS-6-14.pdf. Accesado: 09 de abril de 2016.
- Doolette, C.L., McLaughlin, M. J., Kirby, J.K., Batstone, D.J., Harris, H.H., Geand, H. y Cornelis, G. (2013). Transformation of PVP coated silver nanoparticles in a simulated wastewater treatment process and the effect on microbial communities. *Chemistry Central Journal* 7, 46.
- Environmental Protection Agency, United States, EPA U.S. (2010). *State of the Science Literature Review: Everything Nanosilver and More*. EPA Report. EPA/600/R-10/084. Estados Unidos de América.
- Environmental Protection Agency, United States, EPA U.S. (2016). Exposure Assessment Tools by Chemical Classes-Nanomaterials. Disponible en: <https://www.epa.gov/expobox/exposure-assessment-tools-chemical-classes-nanomaterials>. Accesado: 09 de mayo de 2016.
- European Chemicals Agency, ECHA. (2013). Commission Staff Working Paper: Types and Uses of Nanomaterials, Including Safety Aspects. Disponible

- en: http://echa.europa.eu/en/search-for-chemicals?p_p_id=dissimplesearch_WAR_disssearchportlet&p_p_lifecycle=0&dissimplesearch_WAR_disssearchportlet_searchOccurred=true&dissimplesearch_WAR_disssearchportlet_sessionCriteriaId=dissSimpleSearchSessionParam101401460593948445.
Accesado: 10 de abril de 2016.
- Feynman, R.P. (1992). "There's plenty of room at the bottom (data storage)". A reprint of the talk. *Journal of Microelectromechanical Systems* 1, 1, 60-66.
- Future Markets Inc. (2012). The Global Market for Nanomaterials 2002-2016: Production Volumes, Revenues and End Use Markets, p. 371. Disponible en: <http://www.futuremarketsinc.com>. Accesado: 29 de enero de 2013.
- Gaceta CyT, Casos de éxito, CIO. (2013). Nueva empresa de nanotecnología. Disponible en: <http://gacetacyt.org/nueva-empresa-de-nanotecnologia-cio/> Accesado: 19 de abril de 2014.
- García, A., Delgado, L., Torá, J.A., Casals, E., González, E., Puentes, V., Font, X., Carrera, J. y Sánchez, A. (2012). Effect of cerium dioxide, titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles on the activity of microbial communities intended in wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* 199-200, 64-72.
- Gartiser, S., Flach, F., Nickel, C., Stintz, M., Damme, S., Schaeffer, A., Erdinger, L. y Kuhlbusch, T.A.J. (2014). Behavior of nanoscale titanium dioxide in laboratory wastewater treatment plants according to OECD 303 A. *Chemosphere* 104, 197-204.
- Hee-Jin, P., HeeYeon, K., Seo-eun, C., Chang, H., Jinkyu, R., Soomin, P., Sujin, K., Kyunghye, C., Jongheop, Y., Younghun, K. y Jeyong, Y. (2013). Removal characteristics of engineered nanoparticles by activated sludge. *Chemosphere* 92, 524-528.
- Hou, L., Li, K., Ding, Y., Li, Y., Chen, J., Wu, X. y Li, X. (2012). Removal of silver nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its impact on COD and NH₄ reduction. *Chemosphere* 87, 248-252.
- Hou, J., Miao, L., Wang, C., Wang, P., Ao, Y., Qian, J. y Dai, S. (2014). Inhibitory effects of ZnO nanoparticles on aerobic wastewater biofilms from oxygen concentration profiles determined by microelectrodes. *Journal of Hazardous Materials* 276, 164-170.
- Impellitteri, C.A., Harmon, S., Silva, R.G., Miller, B.W., Scheckel, K.G., Luxton, T.P., Schupp, D. y Panguluri, S. (2013). Transformation of silver nanoparticles in fresh, aged, and incinerated biosólidos. *Water Research* 47, 3878-3886.
- International Organization for Standardization, ISO. (2008). ISO/TC 229-Nanotechnologies. Disponible en: http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_tc_browse.htm?commid=381983&published=n Accesado: 09 de mayo de 2016.
- Kaegi, R., Voegelin, A., Sinnet, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Burkhardt, M. y Siegrist, H. (2011). Behavior of metallic silver nanoparticles in a pilot wastewater treatment plant. *Environmental Science and Technology* 49, 9, 3902-3908.
- Keller, A., Wang, H., Zhou, D., Lenihan, H.S., Cherr, G., Cardinale, B. J., Miller, R. y Ji, Z. (2010). Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices. *Environmental Science and Technology* 44, 6, 1962-1967.
- Keller, A. y Lazareva, A. (2013a). Predicted releases of engineered nanomaterials: From global to regional to local. *Environmental Science and Technology Letters*. Article ASAP. DOI: 10.1021/ez400106t.
- Keller, A. A., McFerran, S., Lazareva, A. y Suh, S. (2013b). Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *Journal of Nanoparticle Research* 15, 6, 1-17.
- Kiser, M. A., Westerhoff, P., Benn, T., Wang, Y., Pérez-Rivera, J. y Hristovski, K. (2009). Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology* 43, 17, 6757-6763.
- Lazareva, A. y Keller, A.A. (2014). Estimating potential life cycle releases of engineered nanomaterials from wastewater treatment

- plants. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2, 7, 1656-1665.
- Lehner, R., Wang, X., Marsch, S. y Hunziker, P. (2013). Intelligent nanomaterials for medicine: carrier platforms and targeting strategies in the context of clinical application. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 9, 6, 742-757.
- Li, L., Hartmann G., Döblinger, M. y Schuster, M. (2013). Quantification of nanoscale silver particles removal and release from municipal wastewater treatment plants in Germany. *Environmental Science and Technology* 47, 13, 7317-7323.
- Li, Y., Zhang, W., Niu, J. y Chen, Y. (2012). Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles. *ACS Nano* 6, 6, 5164-5173.
- Li, F., Liang, Z., Zheng, X., Zhao, W., Wu, M. y Wang, Z. (2015). Toxicity of nano-TiO₂ on algae and the site of reactive oxygen species production. *Aquatic Toxicology* 158, 1-13.
- Limbach, L. K., Bereiter, R., Müller, E., Krebs, R., Gälli, R. y Stark, W.J. (2008). Removal of oxide nanoparticles in a model wastewater treatment plant: Influence of agglomeration and surfactants on clearing efficiency. *Environmental Science and Technology* 42, 15, 5828-5833.
- Liu, G., Wang, D., Wang, J. y Mendoza, C. (2011). Effect of ZnO particles on activated sludge: Role of particle dissolution. *Science of the Total Environment* 409, 2852-2857.
- Liu, H.H., Bilal, M., Lazareva, A., Keller, A. y Cohen, Y. (2015). Simulation tool for assessing the release and environmental distribution of nanomaterials. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6, 1, 938-951.
- Lombi, E., Donner, E., Taheri, S., Tavakkoli, E., Jämting, A.K., McClure, S., Naidu, R., Miller, B.W., Scheckel, K.G. y Vasilev, K. (2013). Transformation of four silver/silver chloride nanoparticles during anaerobic treatment of wastewater and post-processing of sewage sludge. *Environmental Pollution* 176, 193-197.
- Ma, H., Williams, P. L. y Diamond, S. A. (2013a). Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles-a review. *Environmental Pollution* 172, 76-85.
- Ma, R., Levard, C., Judy, J.D., Unrine, J.M., Durenkamp, M., Martin, B., Jefferson, B. y Lowry, G.V. (2013b). Fate of zinc oxide and silver nanoparticles in a pilot wastewater treatment plant and in processed biosolids. *Environmental Science and Technology* 48, 104-112.
- Möller, M., Hermann, A., Groß, R., Diesner, M.O., Küppers, P., Luther, W., Malanowski, N., Haus, D. y Zweck., A. (2013). *Nanomaterials: Effects on Environment and Health, Centre for Technology Assessment*, Editorial VDF, ETH-Zürich, Suiza.
- Nowack, B., Bornhöft, N., Ding, Y., Riediker, M., Jiménez, A.S., Sun, T., Van Tongeren, M. y Wohlleben, W. (2015). The flows of engineered nanomaterials from production, use, and disposal to the environment. En: *Indoor and Outdoor Nanoparticles*, (M. Viana, ed), Pp. 1-23. Springer.
- Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico, OCDE. (2013). Environment at a Glance 2013 OECD Indicators: OECD Indicators. OECD Publishing. París. DOI: 10.1787/9789264185715-en
- Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico, OCDE. (2016). Nanomaterials in Waste Streams: Current Knowledge on Risks and Impacts. OECD Publishing, París. DOI: 10.1787/9789264249752-en
- Piccinno, F., Gottschalk, F., Seeger, S. y Nowack, B. (2012). Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *Journal of Nanoparticle Research* 14, 9, 1-11.
- Puay, N.Q., Qiu, G. y Ting, Y.P. (2015). Effect of Zinc oxide nanoparticles on biological wastewater treatment in a sequencing batch reactor. *Journal of Cleaner Production* 88, 139-145
- Savolainen, K., Backman, U., Brouwer, D., Fadeel, B., Fernandes, T., Kuhlbusch, T. y Pykkänen, L. (2013). *Nanosafety in Europe*

2015-2025: *Towards safe and sustainable nanomaterials and nanotechnology innovations*. Editorial Finnish Institute of Occupational Health, Finlandia.

- Sun, X., Sheng, Z. y Liu, Y. (2013). Effects of silver nanoparticles on microbial community structure in activated sludge. *Science of the Total Environment* 443, 828-835.
- Sun, T.Y., Gottschalk, F., Hungerbuhler, K. y Nowack, B. (2014). Comprehensive probabilistic modeling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environmental Pollution* 185, 69-76.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L. y Stensel, H.D. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Metcalf Eddy, Inc. 4ta Edición. McGraw-Hill Book Company.
- Thit, A., Selck, H. y Bjerregaard, H.F. (2013). Toxicity of CuO nanoparticles and Cu ions to tight epithelial cells from *Xenopus laevis* (A6): Effects on proliferation, cell cycle progression and cell death. *Toxicology in Vitro* 27, 1596-1601.
- Topuz, E., Traber, J., Sigg, L. y Talinli, I. (2015). Agglomeration of Ag and TiO₂ nanoparticles in surface and wastewater: role of calcium ions and of organic carbon fractions. *Environmental Pollution* 204, 313-323.
- Van Loosdrecht, M.C.M., Ekama, G.A., Wentzel, M.C., Hooijmans, C.M., Lopez-Vazquez, C.M., Meijer, S.C.F. y Brdjanovic, D. (2015). Introduction to modelling of activated sludge processes. En: *Applications of Activated Sludge Models*, (D. Brdjanovic, S.C. Meijer, C.M. Lopez-Vazquez, Hooijmans C.M. y M.C. Van Loosdrecht, eds.), Pp. 1-68. IWA Publishing, Londres.
- Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., McGinnis, S. P., Hochella Jr, M. F., Rejeski, D. y Hull, M. S. (2015). Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6, 1, 1769-1780.
- Ventura-Cruz, S., Fall, C. y Esparza-Soto M. (2014). Caracterización de la materia orgánica en el efluente de un reactor nitrificante utilizando espectroscopia de fluorescencia. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 1, 279-289.
- Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K. y von Goetz, N. (2012). Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environmental Science & Technology* 46, 4, 2242-2250.
- Xiao, Y., Vijver, M. G., Chen, G. y Peijnenburg, W. J. (2015). Toxicity and accumulation of Cu and ZnO nanoparticles in *Daphnia magna*. *Environmental Science & Technology* 49, 7, 4657-4664.
- Xiao-hong, Z., Bao-cheng, H., Tao, Z., Yan-chen, L. y Han-chang, S. (2015). Aggregation behavior of engineered nanoparticles and their impact on activated sludge in wastewater treatment. *Chemosphere* 119, 568-576.