

Tecnologías para tratamiento biológico avanzado de aguas residuales y para generación de energía a partir del contenido de las aguas residuales para el mejoramiento de la salud ambiental y humana

TC1704.1

Informe final

SUBCOORDINACIÓN DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Petia Mijaylova Nacheva

Edson Baltazar Estrada Arriaga

México, 2017

Resumen ejecutivo

El objetivo de este proyecto fue desarrollar tecnología para el tratamiento biológico avanzado de aguas residuales con el objeto de remover simultáneamente materia orgánica, nutrientes y contaminantes emergentes, así como para la generación de energía limpia como producto del tratamiento de las aguas residuales.

Se realizaron las siguientes actividades:

- Evaluación del prototipo del biorreactor integral con biomasa inmovilizada en un empaque de poliuretano para la remoción de materia orgánica y nutrientes a escala real para generar evidencia y sustentar la patentabilidad del sistema. En esta evaluación se realizó la operación del reactor sin recirculación del efluente.
- Evaluación del prototipo con CCM a escala real para generar evidencia y sustentar la patentabilidad del sistema.
- Evaluación de la remoción de materia orgánica, nutrientes y contaminantes emergentes (CE) mediante reactores con biomasa inmovilizada utilizando membranas sumergidas. Experimentos en laboratorio.
- Tratamiento mediante oxidación avanzada. Experimentos en laboratorio.

Los resultados se presentan en forma detallada en el presente informe y las principales conclusiones obtenidas se presentan a continuación.

La evaluación del prototipo del biorreactor integral con biomasa inmovilizada en un empaque de poliuretano para la remoción de materia orgánica y nutrientes, a escala real y operado sin recirculación del efluente, permitió lograr simultáneamente remociones de materia orgánica determinada como DQO, nitrógeno amoniacal y fósforo. La mayor remoción de materia orgánica (DQO), nitrógeno amoniacal y fósforo se presentó en la cuarta fase experimental donde se operó con un caudal de 2.208 L/s, obteniendo una remoción de $91.26 \pm 1.84\%$, $93.61 \pm 8.67\%$ y $55.10 \pm 6.80\%$ respectivamente.

Referente a la evaluación del prototipo con CCM a escala real, se elaboró la ingeniería básica del sistema de tratamiento intradomiciliario. Asimismo se realizaron pruebas de trazado para determinar el comportamiento hidrodinámico del sistema determinándose que el reactor tiene un comportamiento tipo flujo pistón con cortos circuitos dentro del sistema. Actualmente, el sistema genera una remoción de DQO y DBO del 60 y 80% respectivamente. El sistema esta conformado por 119 unidades de CCM, en promedio cada celda esta generando 400 mV.

Se operó el sistema de biorreactores con biomasa inmovilizada y membranas sumergidas durante dos fases de experimentación realizadas a diferentes TRS y TRH. Durante la primera fase experimental se obtuvo una remoción del 92 y 98% para DQO y $N-NH_4^+$ respectivamente. En la segunda fase, a una carga orgánica superior, la remoción de DQO

disminuyó a 90%, mientras que la de amonio se mantuvo, obteniéndose un efluente sin sólidos suspendidos totales, con 19 mg DQO L⁻¹ y 0.26 mg N-NH₄⁺ L⁻¹. La cantidad de la biomasa en los cubos de poliuretano fue de 1.6 mg SV m⁻².

El estudio de la oxidación electroquímica indicó que la oxidación indirecta debido a especies reactivas de oxígeno y especies reactivas de halógeno electrogeneradas, es el mecanismo preponderante en la degradación de los compuestos farmacéuticos carbamazepina, propranolol y sulfametoxazol. Las especies reactivas de oxígeno contribuyen a la degradación de los compuestos estudiados cuando se utiliza Na₂SO₄ como electrolito, sin embargo su efecto es despreciable en presencia de NaCl. Se identificaron los subproductos intermedios de degradación. Las rutas de degradación que se proponen, se pueden explicar como resultado de dos mecanismos principales: transformación (hidroxilación, desaminación, halogenación, desulfuración) y ruptura de enlace. Cuando se usó agua residual pretratada, se observó una disminución significativa de la toxicidad aguda del agua después del proceso de oxidación electroquímica. El proceso de oxidación electroquímica es una tecnología adecuada para ser aplicada como tratamiento terciario de agua con el fin de remover tanto compuestos biorrecalcitrantes como su toxicidad.

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	6
2. EVALUACIÓN DEL PROTOTIPO DEL BIORREACTOR INTEGRAL CON BIOMASA INMOVILIZADA EN UN EMPAQUE DE POLIURETANO PARA LA REMOCIÓN DE MATERIA ORGÁNICA Y NUTRIENTES A ESCALA REAL PARA GENERAR EVIDENCIA Y SUSTENTAR LA PATENTABILIDAD DEL SISTEMA. EN ESTA EVALUACIÓN SE REALIZÓ LA OPERACIÓN DEL REACTOR SIN RECIRCULACIÓN DEL EFLUENTE.	7
2.1. METODOLOGÍA	7
2.2. RESULTADOS.....	8
2.2.1. <i>Remoción de materia orgánica determinada como DQO</i>	8
2.2.2. <i>Remoción de nitrógeno</i>	11
2.2.3. <i>Remoción de fósforo</i>	16
2.2.4. <i>pH</i>	18
3. EVALUACIÓN DEL PROTOTIPO CON CCM A ESCALA REAL PARA GENERAR EVIDENCIA Y SUSTENTAR LA PATENTABILIDAD DEL SISTEMA.	19
3.1. PRUEBAS DE TRAZADO EN EL SISTEMA INTRADOMICILIARIO BIOFILTRO-STACK DE CELDAS DE COMBUSTIBLES MICROBIANAS.....	19
3.1.1. <i>Tiempo de Retención Hidráulico (THR)</i>	19
3.1.2. <i>Pruebas de trazado</i>	19
3.1.3. <i>Estudios de trazado</i>	20
3.2. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RESIDENCIA (DTR)	21
3.3. MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA MEDICIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RESIDENCIA (DTR).....	22
3.3.1. <i>Características y selección del trazador</i>	24
3.4. CRITERIO PARA LA INTERPRETACIÓN DE LA CURVA DE TRAZADO	24
3.5. TEORÍA DE ENSAYOS CON TRAZADORES.....	26
3.6. TIPOS DE ENSAYOS CON TRAZADORES.....	26
3.6.1. <i>En forma continua</i>	27
3.6.2. <i>En forma instantánea</i>	27
3.7. SISTEMAS DISPERSOS	27
3.8. MEZCLADO.....	27
4. METODOLOGÍA PRUEBAS DE TRAZADO.....	28
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA INTRADOMICILIARIO	28
4.1.1. <i>Cálculo de la capacidad máxima de agua del sistema</i>	28
4.1.2. <i>Cálculo de la capacidad real de agua del sistema</i>	31
4.2. TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICO (TRH).....	32
4.2.1. <i>Cálculo de la cantidad de trazador para cloruro de sodio (NaCl)</i>	32
4.2.2. <i>Cálculo de la cantidad de trazador para rodamina B (C₂₈H₃₁ClN₂O₃)</i>	33
4.2.3. <i>Cantidad de trazador para azul de metileno (C₁₆H₁₈N₃ClS)</i>	34
4.3. ENSAYO TEÓRICO DEL TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICO (TRH)	34
4.3.1. <i>Modelos matemáticos</i>	34
4.4. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS UTILIZADOS EN LAS PRUEBAS DE TRAZADO	35
4.4.1. <i>Materiales</i>	35
4.4.2. <i>Equipos</i>	36
4.4.3. <i>Reactivos</i>	36
4.5. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS UTILIZADOS EN LAS PRUEBAS DE COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN.....	36
4.5.1. <i>Materiales</i>	36
4.5.2. <i>Equipos</i>	36

4.5.3.	Reactivos.....	37
4.6.	ENSAYO PRÁCTICO DEL TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICO (TRH).....	37
4.6.1.	Ensayo con cloruro de sodio (NaCl).....	37
4.6.2.	Ensayo con rodamina B (C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃).....	38
4.6.3.	Ensayo con azul de metileno (C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS).....	42
4.7.	INTERPRETACIÓN DEL ENSAYO PRÁCTICO.....	44
4.7.1.	Resultados.....	45
4.7.2.	Análisis de la curva de concentración del cloruro de sodio (NaCl).....	48
4.7.3.	Resultados del ensayo con rodamina B (C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃).....	49
4.7.4.	Análisis de la curva de concentración de rodamina B (C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃).....	52
4.7.5.	Resultados del ensayo con azul de metileno (C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS).....	53
4.7.6.	Análisis de la curva de concentración del azul de metileno (C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS).....	55
5.	EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE MATERIA ORGÁNICA, NUTRIENTES Y CONTAMINANTES EMERGENTES (CE) MEDIANTE REACTORES CON BIOMASA INMOVILIZADA UTILIZANDO MEMBRANAS SUMERGIDAS.	56
6.	CONTAMINACIÓN EMERGENTE	56
6.1.	PROBLEMÁTICAS ASOCIADAS A LOS CONTAMINANTES EMERGENTES	57
7.	MARCO TEÓRICO	59
7.1.	EL METABOLISMO HUMANO Y LOS FÁRMACOS	59
7.2.	CONSECUENCIAS DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES EN EL MEDIO.....	61
7.3.	TECNOLOGÍAS DE REMOCIÓN DE EMERGENTES.....	63
7.3.1.	Tratamientos fisicoquímicos	69
7.3.2.	Tratamientos biológicos.....	69
7.3.3.	Procesos avanzados	70
8.	PROCESOS BIOLÓGICOS CON BIOMASA FIJA Y MEMBRANAS	72
9.	METODOLOGÍA.....	74
10.	SELECCIÓN DE FÁRMACOS.....	74
11.	SISTEMA EXPERIMENTAL.....	77
11.1.	SOORTE DE LA BIOMASA	78
11.2.	AGUA RESIDUAL	79
11.2.1.	Desarrollo de la biomasa inmovilizada	80
11.2.2.	Fases del trabajo experimental	80
11.3.	RESULTADOS.....	81
11.3.1.	Pruebas hidráulicas	81
11.3.2.	Seguimiento de la remoción de materia orgánica	86
11.3.3.	Remoción de nitrógeno amoniacal.....	86
11.3.4.	Seguimiento de nitrógeno de nitratos y nitritos.....	87
11.3.5.	Seguimiento de la biomasa en el reactor.....	89
11.3.6.	Determinación de las cargas orgánicas y el tiempo de retención de sólidos	90
12.	TRATAMIENTO MEDIANTE OXIDACIÓN AVANZADA	91
12.1.	METODOLOGÍA	91
12.2.	REACTIVOS Y MATERIALES.....	91
12.3.	PREPARACIÓN DE LA SOLUCIONES.....	92
12.3.1.	Solución sintética con los fármacos.....	92
12.3.2.	Solución de RNO y solución para cuantificación de oxidantes	92
12.4.	UNIDAD EXPERIMENTAL	92

12.5.	ANÁLISIS.....	94
12.5.1.	<i>Cuantificación simultánea del SMX, PRO y CBZ.....</i>	94
12.5.2.	<i>Cuantificación de oxidantes electrogenerados (utilizando RNO y por método iodométrico)</i>	95
12.5.3.	<i>Identificación de subproductos</i>	95
12.5.4.	<i>Pruebas de toxicidad aguda con la bacteria Vibrio fischeri.....</i>	96
12.5.5.	<i>Parámetros a seguir durante el tratamiento del efluente de una PTAR</i>	97
13.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	97
13.1.	EFFECTO DE ÁCIDOS HÚMICOS EN LA DEGRADACIÓN SIMULTÁNEA DE LOS FÁRMACOS.....	97
13.2.	PRUEBAS DE TOXICIDAD AGUDA CON LA BACTERIA VIBRIO FISCHERI.....	101
13.3.	IDENTIFICACIÓN DE SUBPRODUCTOS	108
13.3.1.	<i>Mecanismo de degradación de la SMX</i>	110
13.3.2.	<i>Mecanismo de degradación del PRO.....</i>	111
13.3.3.	<i>Mecanismo de degradación de la CBZ</i>	111
13.3.4.	<i>Mecanismos de degradación propuestos para la SMX.</i>	112
13.3.5.	<i>Mecanismos de degradación propuestos para el PRO.</i>	114
13.3.6.	<i>Mecanismos de degradación propuestos para la CBZ.</i>	114
13.3.7.	<i>Halogenación (cloración y bromación).....</i>	114
13.3.8.	<i>Mecanismo de sustitución electrofílica aromática que explica la formación de 9 cloroacridina a partir de la acridina. 115</i>	
13.4.	DEGRADACIÓN DE LOS FÁRMACOS EN AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL	118
13.4.1.	<i>Bicarbonatos (HCO_3^-).....</i>	125
13.4.2.	<i>Cloruros (Cl)</i>	126
13.4.3.	<i>Demanda bioquímica de oxígeno a cinco días (DBO_5):</i>	127
13.4.4.	<i>Demanda química de oxígeno (DQO).....</i>	128
13.4.5.	<i>Nitrógeno</i>	129
13.4.6.	<i>Nitrificación por el $\bullet OH$</i>	129
13.4.7.	<i>Carbón orgánico total (COT):</i>	132
CONCLUSIONES		134
REFERENCIAS		135

1. Introducción y objetivos

El objetivo general de este proyecto es desarrollar tecnología para el tratamiento biológico avanzado de aguas residuales con el objeto de remover simultáneamente materia orgánica, nutrientes y contaminantes emergentes, así como para la generación de energía limpia como producto del tratamiento de las aguas residuales.

En la STAR se han realizado estudios y se ha desarrollado tecnología para tratamiento de aguas residuales, se han construido e instalado prototipos con altos niveles de eficiencia, se han obtenido patentes para varios de los desarrollos tecnológicos, algunos de los cuales han sido exitosamente transferidos. Actualmente se cuenta con dos prototipos con potencial de patentados. Para lograr la protección intelectual se necesita realizar la evaluación de la tecnología desarrollada a escala real y demostrar su efectividad. Los sistemas con biomasa inmovilizada permiten obtener agua tratada con una calidad mucho mayor que la obtenida con el uso de los sistemas de tratamiento convencionales, asegurando así una mayor protección de la salud humana, e implementación de reúso del agua en las comunidades, centros públicos, comerciales e institucionales, áreas recreacionales y turísticas, industrias. El sistema de reactor con PU desarrollado en 2016 en laboratorio y piloto puede promover un uso del suelo con patrones de baja densidad poblacional pero el sistema se puede usar y en zonas de mayor densidad poblacional, permitiendo oportunidades de reúso de agua para riego de áreas verdes, fuentes y lagos artificiales, lo cual mejora la calidad de la vida. El objetivo para el año 2017 es su evaluación a escala real, así como desarrollar otras tecnologías para el tratamiento biológico avanzado y oxidación química de aguas residuales para remover simultáneamente materia orgánica, nutrientes y contaminantes emergentes, así como para la generación de energía limpia como producto del tratamiento de las aguas residuales.

En el mercado existen varios sistemas de tratamiento de aguas residuales intradomiciliarios los cuales en su mayoría son ineficientes y tienen un alto costo de inversión. El IMTA está desarrollando nuevos sistemas de tratamiento de aguas residuales para tratar pequeños caudales. Uno de los sistemas de tratamiento son la biofiltros y celdas de combustibles microbianas. Juntado estas dos componentes se puede tratar el agua residual obteniéndose simultáneamente electricidad producto de la degradación de la materia orgánica. En este sentido, se realizó el diseño de un nuevo sistema de tratamiento intradomiciliario conformado por un biofiltro empacado con Ficus y un stack de celdas de combustible microbianas para tratar 1.3 L/d de agua residual doméstica. Se comenzó con el arranque y puesta en marcha del sistema de tratamiento intradomiciliario híbrido alimentado con agua residual proveniente de la unidad habitacional "El Texcal". Actualmente se está llevando la evaluación tecnológica del sistema que consiste en pruebas hidrodinámicas, remoción de DBO, DQO, nitrógeno, fósforo y producción de electricidad bajo diferentes conexiones (serie y paralelo).

A continuación se indican los trabajos experimentales realizados en este proyecto, a escala real y en laboratorio:

- Evaluación del prototipo del biorreactor integral con biomasa inmovilizada en un empaque de poliuretano para la remoción de materia orgánica y nutrientes a escala real para generar

evidencia y sustentar la patentabilidad del sistema. En esta evaluación se realizó la operación del reactor sin recirculación del efluente.

- Evaluación del prototipo con CCM a escala real para generar evidencia y sustentar la patentabilidad del sistema.
- Evaluación de la remoción de materia orgánica, nutrientes y contaminantes emergentes (CE) mediante reactores con biomasa inmovilizada utilizando membranas sumergidas. Experimentos en laboratorio.
- Tratamiento mediante oxidación avanzada. Experimentos en laboratorio.

2. Evaluación del prototipo del biorreactor integral con biomasa inmovilizada en un empaque de poliuretano para la remoción de materia orgánica y nutrientes a escala real para generar evidencia y sustentar la patentabilidad del sistema. En esta evaluación se realizó la operación del reactor sin recirculación del efluente.

2.1. Metodología

Las variables principales son la carga orgánica y el tiempo de residencia hidráulico (TRH). La concentración de materia orgánica presente en el agua residual determina la carga orgánica en el reactor. El reactor fue operado de septiembre a diciembre 2017, el caudal de alimentación inicial fue de 0.069 L/s, posteriormente el caudal se incrementó durante cada mes.

Unas semanas después del arranque de la operación del reactor comenzó el muestreo para realizar el seguimiento de los parámetros físico- químicos en el influente y el efluente. El seguimiento del proceso se realizó con los siguientes parámetros de calidad del agua: DQO, nitrógeno amoniacal (N-NH₄), nitritos (N-NO₂), nitratos (N-NO₃) y fósforo (P-PO₄) así como pH. La frecuencia de muestreo fue de tres veces por semana.

Tabla 2.1 Parámetros de muestreo, frecuencia y puntos de muestreo.

Parámetro	Unidades	Frecuencia	Influente	Efluente
pH	N/A		X	X
Temperatura	°C		X	X
DQO			X	X

Parámetro	Unidades	Frecuencia	Influyente	Efluente
N-NH ₄	mg/L	3 semana	X	X
N-NO ₂ y N-NO ₃			X	X
P-PO ₄			X	X

En la tabla 2.2 se muestran las técnicas analíticas que se utilizaron para determinar cada parámetro físico-químico.

Tabla 2.2 Técnicas analíticas para la determinación de parámetros físico-químicos

Parámetro	Técnica
pH	Medición directa de acuerdo con la NMX-AA-008-SCFI-2000.
DQO	Espectrofotometría de acuerdo con la NMX-AA-30-SCFI-2001 y Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, No. 5220 (2001).
N-NH ₄	Espectrofotometría HACH 8038, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, No. 4500 (2001) y a la NMX-AA-026-SCFI-2001.
N-NO ₂	Espectrofotometría HACH y de acuerdo con la NMX-AA-099-SCFI-2006.
N-NO ₃	Espectrofotometría HACH y de acuerdo con la NMX-AA-079-SCFI-2001.
P-PO ₄	Espectrofotometría HACH 8048, de acuerdo con la NMX-AA-029-SCFI-2001.

2.2. Resultados

2.2.1. Remoción de materia orgánica determinada como DQO

La eficiencia de remoción de materia orgánica en el sistema experimental se determinó mediante el parámetro de DQO. Los valores de DQO en el influente y en el efluente del reactor durante todo el periodo de evaluación se presenta en la figura 3.1 y en la tabla 3.1. Como se puede observar en la figura 3.1, la DQO en el agua residual presentaba variaciones entre 154.94 y 695.79 mg/L. El valor promedio de la DQO fue de 293.54 mg/L durante la primera fase experimental, de 389.87 mg/L durante en la segunda, de 436.22 mg/L en la

tercera y de 386.41 mg/L para la última fase. El promedio de la DQO para todo el período de evaluación del reactor fue de 375.16 ± 110.79 mg/L. Los valores de DQO en el efluente fueron entre 18.95 y 144.97 mg/L, con un promedio de 44.44 ± 21.77 mg/L.

Tabla 3.1 Valores promedio de DQO en el influente y efluente en cada fase experimental.

Días de operación	Caudal, [L/s]	Fase experimental	DQO promedio, [mg/L]	
			Influente	Efluente
1-31	0.069	Primera	293.54 ± 79.54	41.37 ± 20.01
36-59	0.390	Segunda	389.87 ± 71.59	46.65 ± 15.93
64-93	1.076	Tercera	436.22 ± 139.31	48.99 ± 29.72
94-115	2.208	Cuarta	386.41 ± 83.25	33.20 ± 8.76

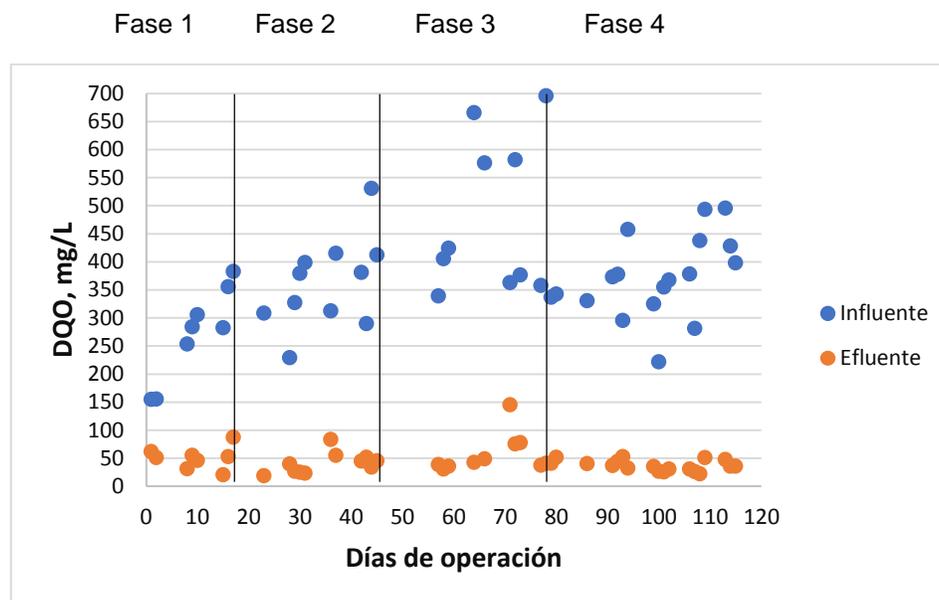


Figura 3.1 Concentración de DQO en el influente y efluente del reactor.

Las remociones de DQO obtenidas se muestran en la figura 3.2 y en la tabla 3.2 se muestran los valores promedio de las remociones por fase experimental.

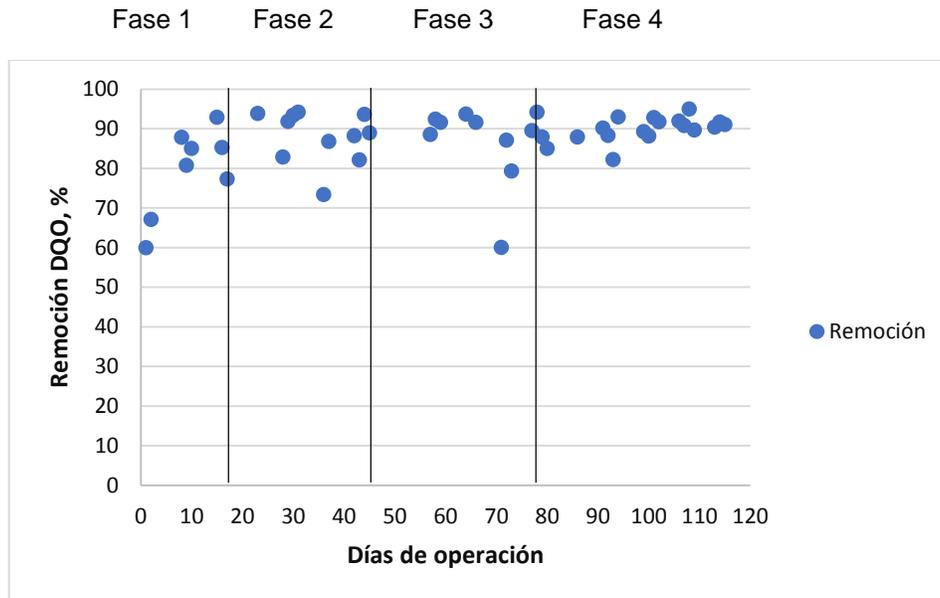


Figura 3.2 Remociones de DQO obtenidas.

Tabla 3.2 Remociones promedio de DQO en las diferentes fases experimentales.

Días de operación	Caudal, [L/s]	Fase experimental	Remoción DQO, [%]
1-31	0.069	Primera	84.00±10.67
36-59	0.390	Segunda	87.28±6.23
64-93	1.076	Tercera	81.05±8.82
94-115	2.208	Cuarta	91.26±1.84

Durante la primera fase experimental (día 1 al día 31) se operó con un caudal de 0.069 L/s y una DQO promedio de 293.54 mg/L. La remoción promedio de DQO en esta fase experimental fue de 84.00±10.67% obteniendo un efluente con un valor promedio de 41.37±20.01 mg/L. De acuerdo a la remoción promedio obtenida el proceso se consideró estable y se prosigió a evaluar las siguientes fases experimentales.

En la segunda fase experimental, la cual comprende del día 36 al día 59, se alimentó con un caudal de 0.390 L/s y una DQO promedio de 389.87±71.59 mg/L. Como se puede observar en la figura 3.2, al aumentar el caudal de alimentación se presentó un ligero decaimiento en

la remoción de DQO, sin embargo, la remoción obtenida durante esta fase experimental fue de $87.28 \pm 6.23\%$, mayor en un 3.28% a la fase anterior. El efluente presentó un valor promedio de 46.65 ± 15.93 mg/L.

Durante la tercera fase experimental (día 64 al día 93), el caudal de alimentación se incrementó a 1.076 L/s, la DQO promedio fue de 436.22 ± 139.31 mg/L y se obtuvo un efluente de 48.99 ± 29.72 mg/L en promedio. Como se puede observar en la figura 3.2, la remoción durante esta fase experimental presentó un ligero decaimiento, obteniéndose una remoción promedio de $81.05 \pm 8.82\%$, menor en un 6.23% en comparación con la segunda fase experimental. Sin embargo, el valor promedio de la DQO en esta fase experimental es mayor en comparación con las otras fases experimentales y el valor promedio del efluente es ligeramente mayor (2.34 mg/L) en comparación con el efluente obtenido en la fase experimental anterior.

La cuarta fase experimental abarcó del día 94 al día 115, durante esta fase el caudal de alimentación fue de 2.208 L/s y la DQO fue de 386.41 ± 83.25 mg/L. El efluente presentó un valor de 33.20 ± 8.76 mg/L. Como se aprecia en la figura 3.2, la remoción de DQO presentó valores más estables obteniendo una remoción promedio de $91.26 \pm 1.84\%$.

2.2.2. Remoción de nitrógeno

En la figura 3.3 se muestran las concentraciones de nitrógeno amoniacal obtenidas en el influente y efluente del reactor durante las diferentes fases experimentales.

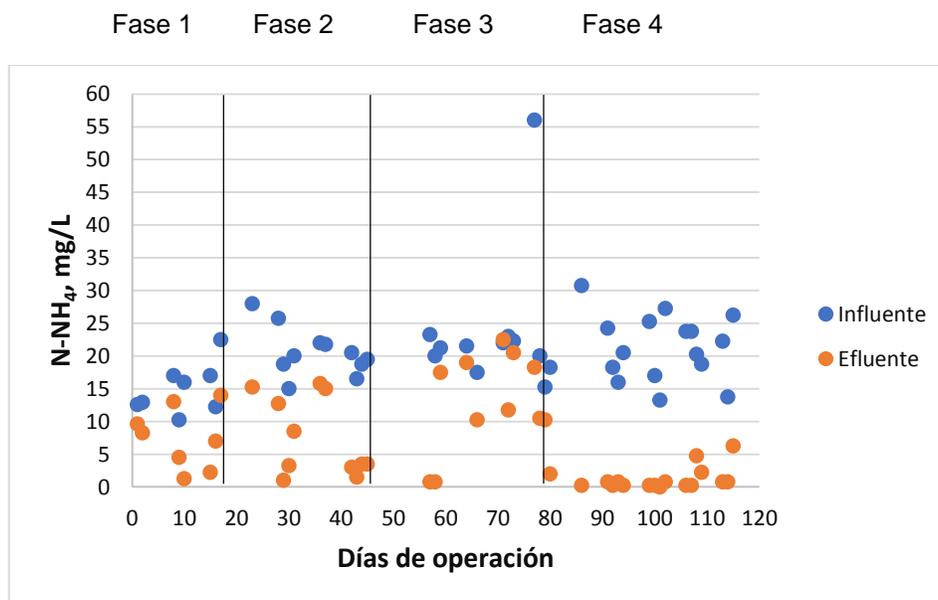


Figura 3.3 Concentración de $N-NH_4$ en el influente y efluente del reactor.

Como se puede observar en la figura 3.3, las concentraciones de nitrógeno amoniacal en el influente varían de 10.3 hasta 56.00 mg/L, con un promedio de 20.6 ± 6.90 mg/L. La tabla 3.3 muestra los valores promedios de las concentraciones de $N-NH_4$ en el influente y efluente en cada una de las diferentes fases experimentales.

Tabla 3.3 Concentraciones promedio de $N-NH_4$ en el influente y efluente en las diferentes fases experimentales.

Días de operación	Caudal, [L/s]	Fase experimental	N- NH_4 promedio, [mg/L]	
			Influente	Efluente
1-31	0.069	Primera	17.54 ± 5.37	7.74 ± 5.01
36-59	0.390	Segunda	20.39 ± 2.00	6.81 ± 7.07
64-93	1.076	Tercera	23.47 ± 10.59	9.77 ± 8.38
94-115	2.208	Cuarta	21.00 ± 4.63	1.40 ± 2.03

Durante la evaluación de la primera fase se operó con un caudal de alimentación de 0.069 L/s, se obtuvo una remoción promedio de $55.81 \pm 24.81\%$, con una concentración promedio en el influente de 17.54 ± 5.37 mg/L y en el efluente de 7.74 ± 5.01 mg/L. En la segunda fase experimental, se obtuvo una mayor remoción de $67.73 \pm 32.24\%$ a pesar del incremento en el caudal de alimentación, el influente presentó una concentración promedio de $N-NH_4$ de 20.39 ± 2.00 mg/L y el efluente de 6.81 ± 7.07 mg/L. Para la tercera fase experimental donde se operó con un caudal de alimentación de 1.076 L/s, la remoción obtenida fue de $61.4 \pm 34.3\%$ ligeramente menor en un 6.33% en comparación con la fase anterior. Las concentraciones promedio de nitrógeno amoniacal fueron en el influente de 23.47 ± 10.59 mg/L y en el efluente de 9.77 ± 8.38 mg/L. En la cuarta fase experimental, se obtuvo la mayor remoción promedio de nitrógeno amoniacal, la cual fue de $93.61 \pm 8.67\%$ lo cual puede atribuirse al desarrollo de las bacterias nitrificantes en el consorcio microbiano en el reactor. La concentración de $N-NH_4$ en el influente fue de 21.00 ± 4.63 mg/L y en el efluente de 1.40 ± 2.03 mg/L.

Tabla 3.4 Remociones promedio de $N-NH_4$ en las diferentes fases experimentales.

Días de operación	Caudal, [L/s]	Fase experimental	Remoción N- NH_4 , [%]
1-31	0.069	Primera	55.81 ± 24.81
36-59	0.390	Segunda	67.73 ± 32.24
64-93	1.076	Tercera	61.40 ± 34.26
94-115	2.208	Cuarta	93.61 ± 8.67

Las concentraciones promedio de nitratos y nitritos en el influente y en el efluente durante todo el periodo de evaluación se muestran en la tabla 3.5 y 3.6 respectivamente. La presencia de nitritos y nitratos en el agua residual es mínima, esto debido a las condiciones sépticas. En el influente, la concentración promedio de nitratos durante todo el periodo de evaluación fue mínima de 0.07 ± 0.08 mg/L y en el efluente de 2.19 ± 1.91 mg/L. La concentración promedio de nitritos en el influente fue de 0.043 ± 0.034 mg/L y en el efluente fue de 0.477 ± 0.542 mg/L.

Tabla 3.5 Concentraciones promedio de N-NO₃ en el influente y efluente en las diferentes fases experimentales.

Días de operación	Caudal, [L/s]	Fase experimental	N-NO ₃ promedio, [mg/L]	
			Influente	Efluente
1-31	0.069	Primera	0.09 ± 0.11	2.38 ± 2.16
36-59	0.390	Segunda	0.10 ± 0.13	2.81 ± 2.39
64-93	1.076	Tercera	0.04 ± 0.02	1.74 ± 1.88
94-115	2.208	Cuarta	0.04 ± 0.01	1.99 ± 1.24

Tabla 3.6 Concentraciones promedio de N-NO₂ en el influente y efluente en las diferentes fases experimentales.

Días de operación	Caudal, [L/s]	Fase experimental	N-NO ₂ promedio, [mg/L]	
			Influente	Efluente
1-31	0.069	Primera	0.060 ± 0.049	0.740 ± 0.661
36-59	0.390	Segunda	0.038 ± 0.025	0.676 ± 0.649
64-93	1.076	Tercera	0.034 ± 0.010	0.326 ± 0.399
94-115	2.208	Cuarta	0.037 ± 0.035	0.207 ± 0.224

Como se observa en la figura 3.4, las concentraciones de nitratos en el influente fueron menores a 0.1 mg/L y se mantuvieron estables durante todo el periodo de evaluación. La presencia de nitratos en el efluente se observa a partir del arranque de la operación del reactor, las concentraciones presentaron variaciones de 0.02 a 7.95 mg/L, lo cual indica que el proceso de desnitrificación estaba presente en el reactor, sin embargo, al inicio de cada fase experimental se observa una ligera desestabilización del proceso esto debido al aumento del caudal de alimentación que se realizaba en cada fase. Así mismo durante la operación del reactor una parte de la capa biopelícula se desprende, periódica o continuamente.



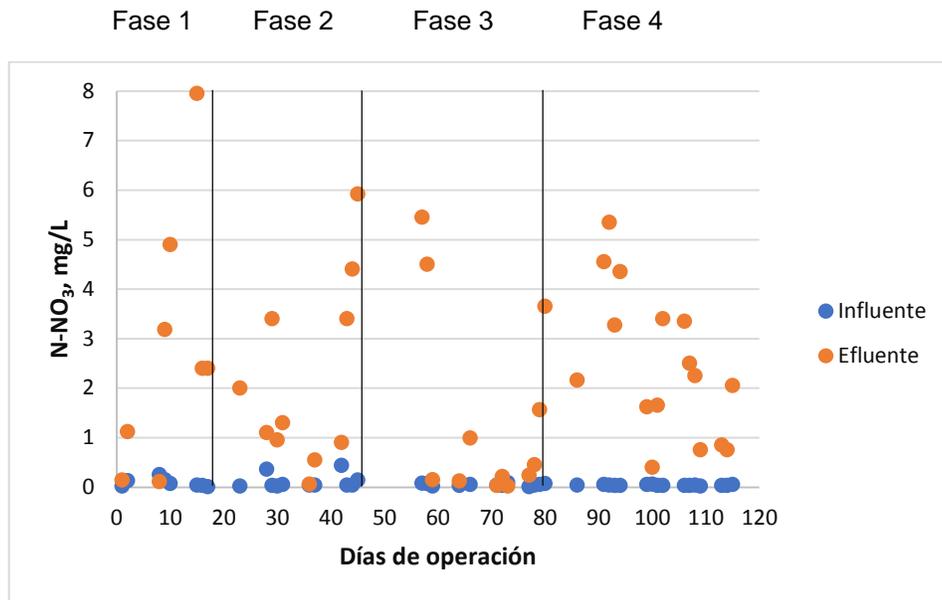


Figura 3.4 Concentración de N-NO₃ en el influente y efluente del reactor.

De acuerdo con la figura 3.5, la concentración de nitritos en el influente es menor a 0.1 mg/L.

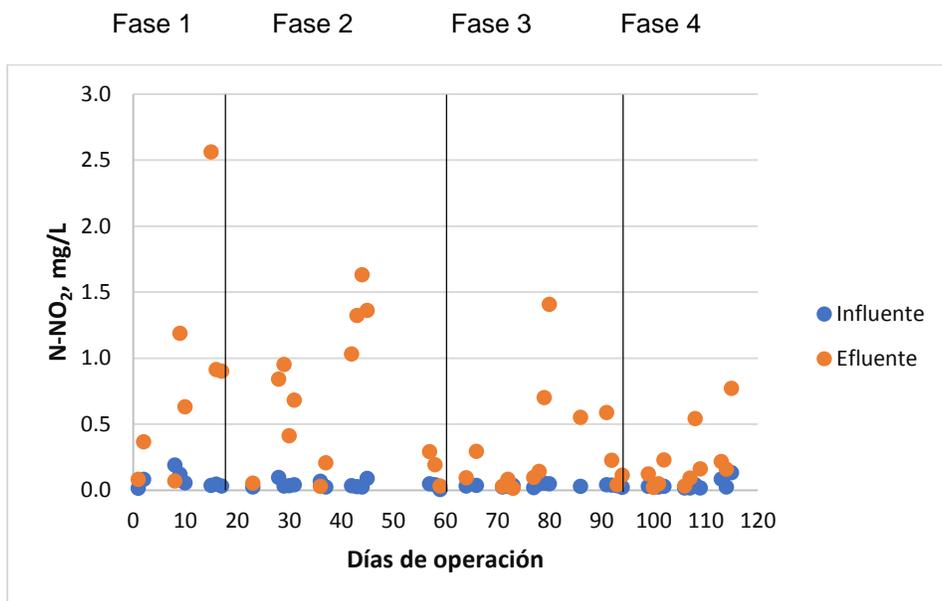


Figura 3.5 Concentración de N-NO₂ en el influente y efluente del reactor.

2.2.3. Remoción de fósforo

En la figura 3.6 se observa la concentración de fósforo en el influente y en el efluente durante todo el periodo de evaluación del reactor. En la tabla 3.7 se muestran las concentraciones promedio de fósforo en cada una de las diferentes fases experimentales. Como se observa en la figura 3.6, la concentración de fósforo en el influente presentó valores de 8.2 a 26.6 mg/L, con un promedio de 13.64 ± 3.12 mg/L, valor típico para aguas residuales.

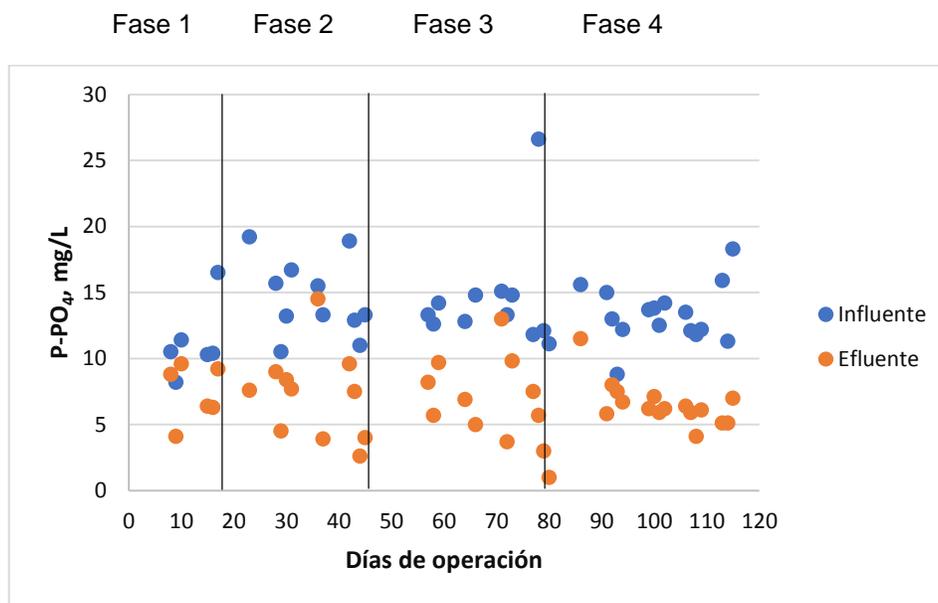


Figura 3.6 Concentración de $P-PO_4$ en el influente y efluente del reactor.

Tabla 3.7 Concentraciones promedio de $P-PO_4$ en el influente y efluente en las diferentes fases experimentales.

Días de operación	Caudal, [L/s]	Fase experimental	P- PO_4 promedio, [mg/L]	
			Influente	Efluente
1-31	0.069	Primera	12.96 ± 3.52	7.42 ± 1.88
36-59	0.390	Segunda	13.89 ± 3.52	7.30 ± 3.72
64-93	1.076	Tercera	14.22 ± 4.19	6.80 ± 3.36
94-115	2.208	Cuarta	13.46 ± 1.99	5.98 ± 0.86

En la gráfica 3.7 se puede apreciar que la remoción de fósforo en los primeros días de operación de la primera fase experimental presenta valores menores al 20%, posteriormente el desempeño del reactor mejoró incrementando la remoción a valores superiores al 30%,

obteniendo una remoción promedio de $41.27 \pm 14.77\%$, la concentración promedio de fósforo en el influente fue de 12.96 ± 3.52 mg/L y en el efluente de 7.42 ± 1.88 mg/L.

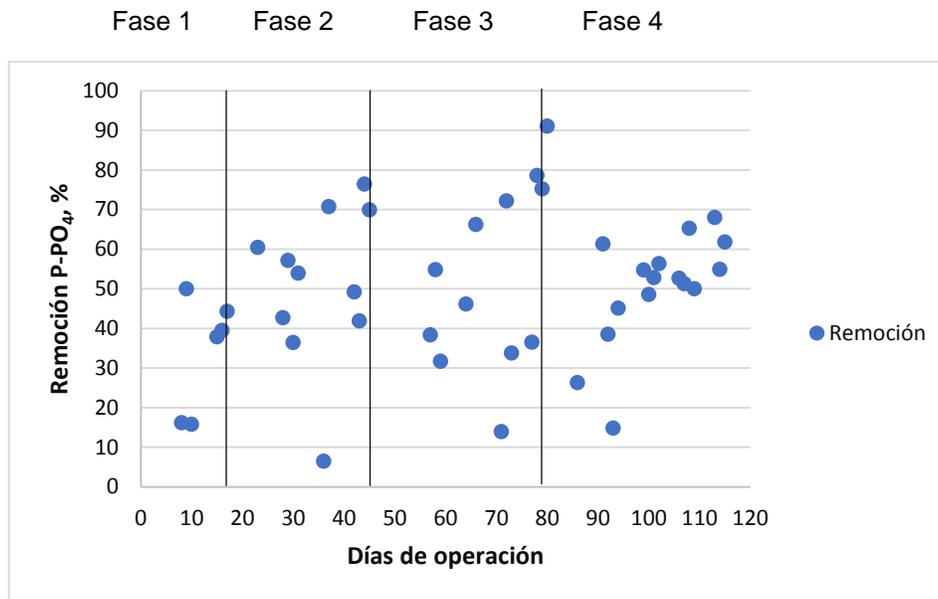


Figura 3.7 Remoción de P-PO₄ en el reactor.

La remoción promedio obtenida en la segunda fase experimental fue de $48.81 \pm 22.26\%$, mayor en un 7.54% con respecto a la fase experimental anterior a pesar de haber operado con un caudal de alimentación mayor. Las concentraciones de P-PO₄ en el influente presentaron valores de 11.00 a 18.9 mg/L, con un promedio de 13.89 ± 2.23 mg/L. En el efluente se obtuvo un valor promedio de 7.30 ± 3.72 mg/L.

En la tercera fase experimental, la remoción promedio obtenida fue de $50.33 \pm 25.36\%$ ligeramente mayor en un 1.53% en comparación con la segunda fase. En el influente se presentaron valores de fósforo de 8.8 a 26.6 mg/L y en el efluente de 3.00 a 13.00 mg/L. El valor promedio en el influente fue de 14.22 ± 4.19 y de 6.80 ± 3.36 en el efluente.

En la última fase experimental, se obtuvo la mayor remoción de fósforo durante el periodo de evaluación del reactor con un promedio de $55.10 \pm 6.80\%$ y como se puede observar en la figura 3.7 los valores de remoción presentaron un comportamiento estable mayores al 45%. La concentración de fósforo en el influente y en el efluente presentaron valores de 11.3 a 18.3 mg/L y de 4.1 a 7.1 mg/L respectivamente. El promedio obtenido de la concentración de fósforo en el influente fue de 13.46 ± 1.99 mg/L y en el efluente de 5.98 ± 0.86 mg/L.

Tabla 3.8 Remociones promedio de P-PO₄ en las diferentes fases experimentales.

Días de operación	Caudal, [L/s]	Fase experimental	Remoción P-PO ₄ , [%]
1-31	0.069	Primera	41.27 ± 14.77

Días de operación	Caudal, [L/s]	Fase experimental	Remoción P-PO ₄ , [%]
36-59	0.390	Segunda	48.81±22.26
64-93	1.076	Tercera	50.33±25.36
94-115	2.208	Cuarta	55.10±6.80

2.2.4. pH

El valor promedio obtenido del pH durante cada fase experimental se muestra en la tabla 3.9 y en la figura 3.8 se muestran los valores obtenidos durante todo el periodo de evaluación.

Tabla 3.9 Valores promedio de pH en el influente y efluente en las diferentes fases experimentales.

Días de operación	Caudal, [L/s]	Fase experimental	pH promedio	
			Influente	Efluente
1-31	0.069	Primera	7.31±0.28	7.33±0.29
36-59	0.390	Segunda	7.04±0.22	6.98±0.16
64-93	1.076	Tercera	7.06±0.12	7.00±0.13
94-115	2.208	Cuarta	6.96±0.22	7.00±0.14

El valor del pH en el reactor permaneció constante como se aprecia en la figura 3.9, con valores entre 6.54 a 7.88 en el influente y de 6.71 a 7.87 en el efluente durante el periodo de evaluación. El promedio obtenido durante el periodo de evaluación fue de 7.10±0.25 en el influente y de 7.09±0.24 en el efluente.

Los valores de pH en el influente para la primera fase experimental presentaron valores de 6.56 a 7.88, con un promedio de 7.31±0.28. En el efluente los valores variaron de 6.92 a 7.87, con un promedio 7.33±0.29.

Para la segunda fase experimental los valores de pH en el influente fueron de 6.75 a 7.28, con un promedio de 7.04±0.22; en el efluente los valores variaron de 6.71 a 7.17 obteniendo un promedio de 6.98±0.16.

El promedio de pH obtenido en la evaluación de la tercera fase experimental para el influente fue de 7.06±0.12 y para el efluente de 7.00±0.13. Los valores de pH en el influente iban de 6.84 a 7.26 y para el efluente variaron de 6.69 a 7.18.

La última fase evaluada presentó un comportamiento similar respecto a las variaciones de pH en el influente y efluente, con valores de 6.54 a 7.27 y de 6.75 a 7.30 respectivamente. Los promedios de pH fueron de 6.96±0.22 en el influente y de 7.00±0.14 en el efluente.

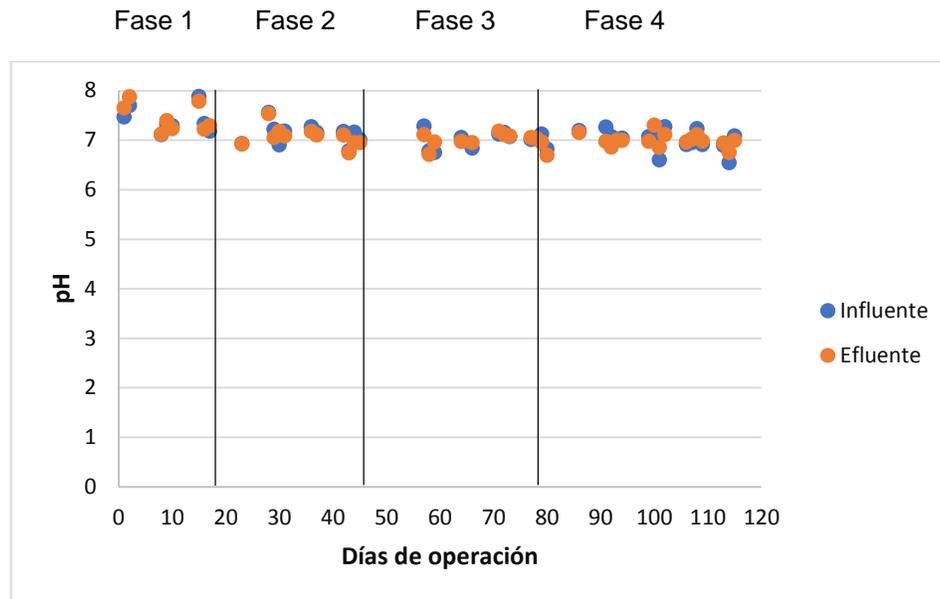


Figura 3.8 Valores de pH en el influente y efluente del reactor.

3. Evaluación del prototipo con CCM a escala real para generar evidencia y sustentar la patentabilidad del sistema.

CAPITULO 1

3.1. Pruebas de trazado en el sistema intradomiciliario biofiltro-stack de celdas de combustibles microbianas

3.1.1. Tiempo de Retención Hidráulico (THR)

El tiempo que el agua permanece en el sistema se conoce como el tiempo de retención hidráulico (TRH). Este tiempo de retención hidráulico TRH se asocia con el tiempo necesario para que se lleven a cabo los procesos necesarios para garantizar un tratamiento adecuado (Cano, 2010).

3.1.2. Pruebas de trazado

Para conocer el tiempo de retención hidráulico efectivo de un reactor bajo las condiciones reales de operación, lo más simple y eficaz es llevar a cabo una prueba de trazado, dicha prueba consiste en introducir una sustancia, denominada trazador, en la entrada del influente al reactor y posteriormente cuantificar la presencia del trazador en el efluente (Domínguez, 2012).

El tiempo que tarda el trazador en aparecer en el efluente se determina colectando una serie de muestras para un periodo de tiempo o realizando mediciones en continuo usando métodos instrumentales. El método usado para introducir el trazador determina el tipo de respuesta observada en el efluente. Existen dos formas de ingresar el trazador al sistema por evaluar: el primer método consiste en la inyección de una cantidad determinada de trazador (algunas veces se refieren a esta inyección como pulso) durante un periodo corto de tiempo; en este método es importante mantener el tiempo de inyección mucho menor que el TRH esperado. En el segundo método una alimentación continua de trazador se introduce al sistema hasta que la concentración del efluente iguala la concentración del influente. Otra curva de respuesta puede ser medida después de que la inyección de trazador ha terminado y el trazador ha sido purgado del reactor (Metcalf & Eddy, 2003).

Las pruebas con trazadores han sido usadas por muchos años como medio para determinar el flujo en canales, ríos, reservorios y en acuíferos subterráneos.

En plantas de tratamiento su uso ha sido limitado, pero muy útil para determinar la distribución del flujo en unidades paralelas y evaluar las condiciones hidráulicas. En la actualidad estos ensayos se utilizan principalmente para determinar los tiempos reales de retención y sus principales características concomitantes: tipos de flujo, espacios muertos y cortocircuitos hidráulicos en unidades de tratamiento como mezcladores rápidos, floculadores, sedimentadores, así como en modelos de reactores en etapa de diseño para conocer su comportamiento hidráulico y deficiencias en forma previa a su construcción, lo cual es de enorme utilidad práctica. También tienen aplicación los ensayos de trazadores para la medición de caudal (Pérez, 2005).

3.1.3. Estudios de trazado

Una de las consideraciones prácticas más importantes que involucra el diseño de reactores es cómo alcanzar las condiciones ideales postuladas en el diseño. El uso de trazadores para la determinación de las curvas de distribución del tiempo de residencia (DTR) es uno de los métodos más simples y exitosos utilizados para evaluar el diseño hidráulico de los reactores (Alatorre, 2013).

Los estudios de trazado efectuados en reactores tienen por objeto la determinación del tiempo medio de retención hidráulica o tiempo de retención hidráulica real de cada una de las moléculas dentro de un reactor o recipiente o más exactamente la distribución de tiempos de residencia de la corriente del fluido (Levenspiel, 1972).

Estos estudios se basan en la inyección de un trazador dentro del sistema (método experimental estímulo-respuesta) que representa el comportamiento hidráulico del fluido (figura 1). A la salida del reactor, el trazador es detectado y cuantificado en función del tiempo (Morgan, 1997).



Figura 1 Curva de un estudio de trazado

3.2. Función de Distribución de Tiempos de Residencia (DTR)

La idea de usar la distribución de tiempos de residencia (DTR) en el análisis del desempeño de reactores químicos se propuso por primera vez en un trabajo pionero de MacMullin y Webber en 1935. Sin embargo, parece ser que el concepto no se aplicó ampliamente antes de principios de la década de 1950, cuando Danckwerts estructuró y organizó el tema definiendo la mayor parte de las distribuciones de interés. El cada vez más amplio acervo de trabajos sobre el tema que se han acumulado desde entonces se ha ajustado en general a la nomenclatura de función Dankwerts.

Es evidente que, durante el flujo de un fluido a través de un reactor, los distintos elementos del fluido al seguir diferentes caminos a lo largo del reactor (canalizaciones y / o recirculaciones) tendrán por lo tanto diferentes tiempos de residencia dentro del reactor. La función que describe la distribución de estos tiempos de residencia de un fluido que fluye a través de un reactor se denomina función de distribución de tiempos de residencia (DTR), $E(t)$. En otras palabras, la función de distribución de tiempos de residencia $E(t)$ es la función que describe de forma cuantitativa cuánto tiempo han pasado en el reactor diferentes elementos de un fluido (Fogler, 2001). Es conveniente representar la DTR de tal manera que el área bajo la curva sea la unidad, es decir:

$$\int_0^{\infty} E dt = 1$$

Este procedimiento se denomina normalización de la distribución y en la figura 2 se muestra esta distribución normalizada. La curva E es la distribución que ha de tenerse en cuenta en el flujo no ideal (Alatorre, 2013).

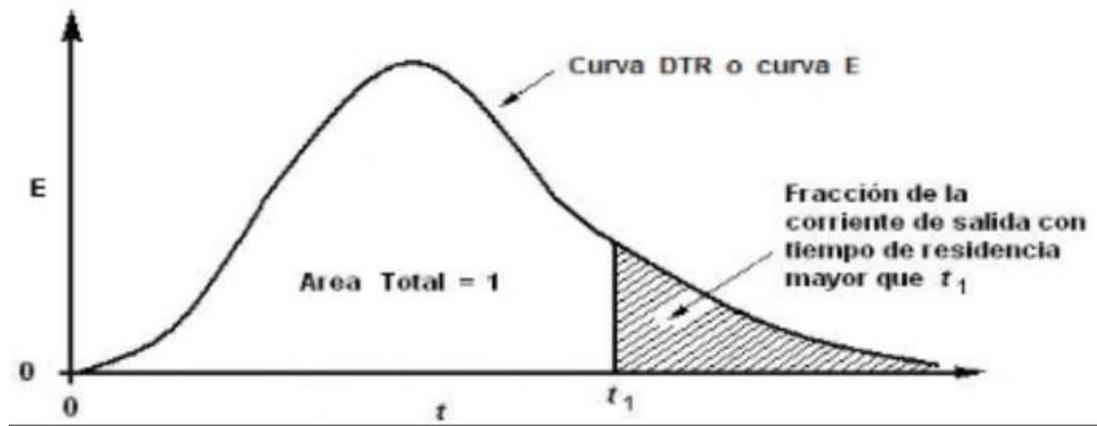


Figura 2 Curva de distribución de Tiempos de Residencia (DTR)

3.3. Métodos experimentales para la medición de la Distribución de Tiempos de Residencia (DTR)

En la realización de estudios de trazado se recurre a una serie de técnicas experimentales que se engloban en la denominación general de técnicas estímulo-respuesta. En este tipo de experimentación, el estímulo es la inyección de un trazador al sistema y la respuesta es el comportamiento en función del tiempo que tiene el trazador a la salida del sistema.

El tipo de estudio de trazado, así como el tratamiento matemático por emplear para obtener la información correspondiente dependen de cómo se inyecte el trazador, es decir si es en forma continua durante todo el estudio de trazado (inyección tipo escalón, *Curva F*), si es una inyección en un lapso muy corto de tiempo respecto al tiempo de retención hidráulica a evaluar (inyección tipo pulso, *Curva C*) o si es arbitraria o cíclica.

En la figura 3 se representan las técnicas de estímulo respuesta utilizadas en un estudio de trazado (Levenspiel, 1972).

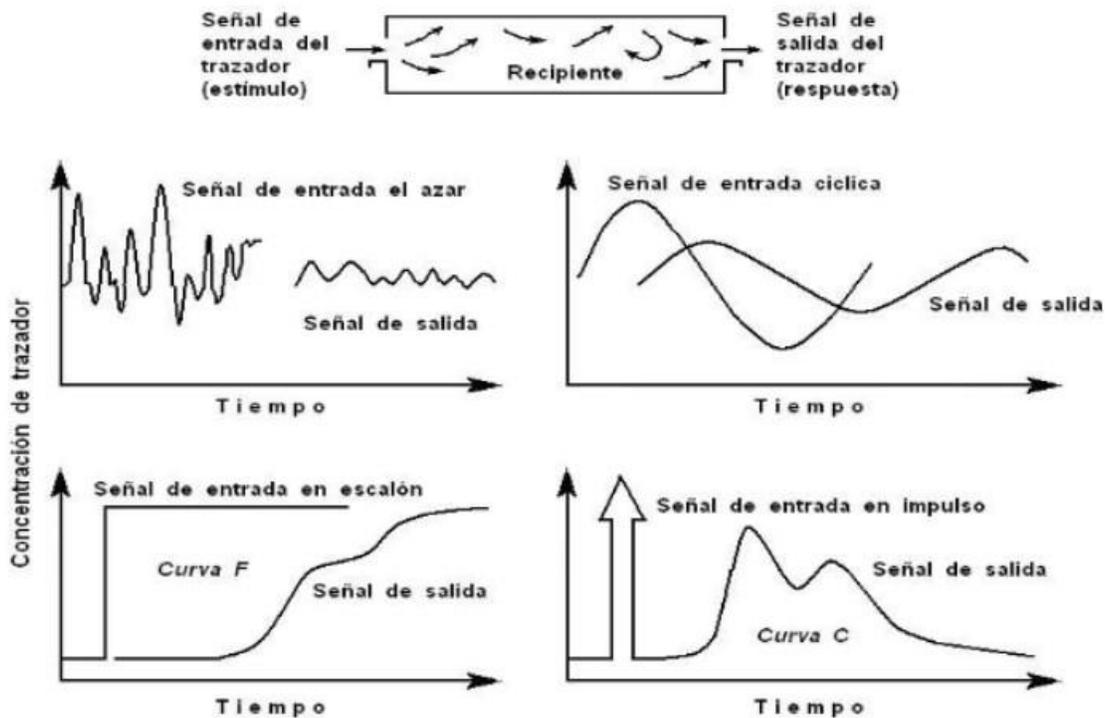


Figura 3 Técnicas estímulo respuesta empleadas en estudios de trazado.

La información proporcionada por el estudio de trazado no depende del tipo de inyección que se efectúe.

En el experimento tipo F, la inyección del trazador a una misma concentración y flujo, es continua durante todo el experimento. Este tipo de experimento finaliza cuando se observa que la concentración del trazador en la corriente de salida y entrada al del sistema son iguales. En el experimento tipo C, la inyección de la totalidad del trazador debe ser efectuada en el menor tiempo posible para que ello no afecte los resultados obtenidos. Se recomienda que la inyección sea menor a un 1% del total del tiempo de retención teórico del sistema (utilizar una disolución del trazador concentrada).

Los experimentos de trazado deben ser efectuados cuando se tengan condiciones estables de operación en el sistema a evaluar. Por otra parte, hay que tomar en cuenta que para poder detectar el trazador, se deberá tomar en forma continua o intermitente una muestra de la corriente de salida del sistema. Esta muestra deberá ser representativa de la concentración del trazador en el punto de salida del sistema. Si la muestra de trazador es tomada intermitentemente, se debe prever la forma de la curva del trazador y planear un muestreo más intenso en las regiones donde la variación de la respuesta de éste sea mayor con respecto al tiempo. Con el objeto de relacionar E con C hay que hacer notar que E representa la distribución de tiempo de residencia de un "lote", parte o fracción del fluido. En el experimento tipo C, al inyectarse una cantidad determinada de trazador (lote) se estará

reproduciendo el significado de E. Es decir, la curva E y C son exactamente iguales (Alatorre, 2013).

3.3.1. Características y selección del trazador

Por años, un número de trazadores han sido utilizados para evaluar el diseño hidráulico de los reactores. De acuerdo a las condiciones de operación de un reactor, la sustancia a utilizarse como un trazador deberá poseer ciertas características entre las que se encuentran:

- El trazador no debe afectar el flujo (debe ser esencialmente de la misma densidad al agua cuando es diluido).
- El trazador debe ser estable bajo las condiciones de operación del experimento.
- El trazador tiene que poseer estabilidad en función del tiempo.
- El trazador no debe absorberse o adsorberse en la biomasa o en el soporte de ella.
- El trazador debe poder ser inyectado en un periodo corto de tiempo.
- El trazador debe poder ser detectado mediante una respuesta lineal precisa y exacta en función del tiempo y dentro de un intervalo de concentración aceptable de acuerdo con las condiciones del experimento.

Todas estas características antes mencionadas, son para evitar que el trazador tenga interferencias en la simulación del comportamiento hidráulico de un fluido o sustancia (Morgan, 1997).

Entre los químicos y colorantes que han sido utilizados exitosamente en los estudios de trazado se incluyen el rojo congo, cloruro de litio (LiCl), gas hexafloruro (H_2SiF_6), potasio, permanganato de potasio, rhodamina WT, y cloruro de sodio (NaCl). Algunas de estas sustancias utilizadas como trazadores requieren mayor atención e inversión para su uso. Tal es el caso del NaCl, donde se detecta mediante conductividad. En este caso la temperatura deberá mantenerse constante. Otro ejemplo, es el uso de trazadores que son detectados por medio de absorción atómica (LiCl); el inconveniente se presenta por lo costoso del equipo y la toxicidad del litio. Algo similar sucede con los trazadores radioactivos donde su detección es costosa y los desechos pueden causar problemas ambientales y de salud (Metcalf & Eddy, 2003).

3.4. *Criterio para la interpretación de la curva de trazado*

La información que brinda una curva de distribución de tiempos de residencia (DTR) es función de su forma. Morgan, 1997, ante la dificultad de contar con un parámetro simple y ágil que describa la curva de DTR propuso emplear un índice con base a la excentricidad y la altura de la curva. Curvas con gran altura y baja excentricidad describen el comportamiento de sistemas tendientes a flujo pistón, mientras que curvas con alta excentricidad lo harán para sistemas tendientes a flujos totalmente mezclados.

Es posible suponer la existencia de dos tipos de zonas muertas dentro de un sistema: aquellas ocasionadas por canalizaciones o cortos circuitos hidráulicos y las provocadas por fluido estancado. Las primeras se denominan zonas muertas hidráulicas y las segundas zonas muertas estancadas. La cola debida a zonas muertas estancadas es larga con un área bajo la curva pequeña, mientras que las colas debidas a factores hidráulicos son cortas con una mayor área bajo la curva (Figura 4).

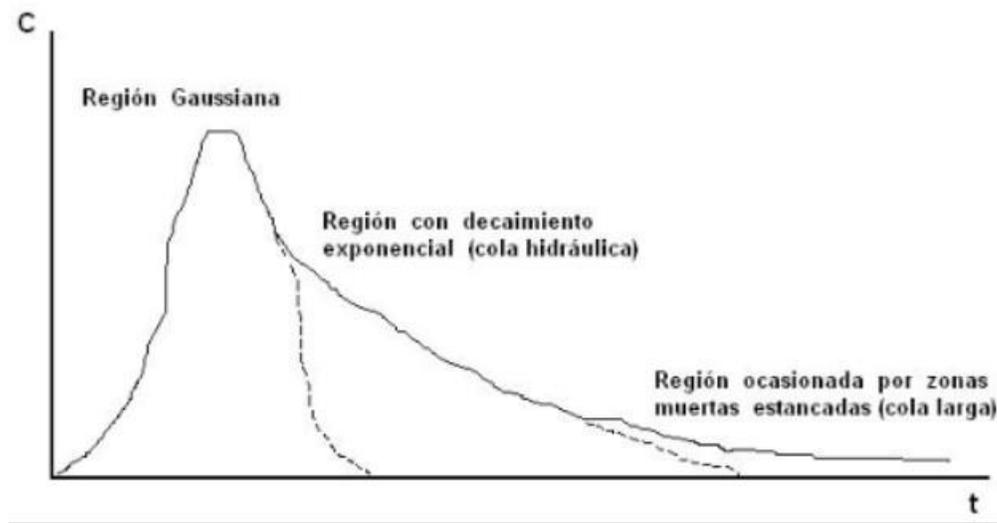


Figura 4 Partes de la curva de distribución de tiempos de residencia

Debido a que el perfil y área bajo la curva de distribución de tiempos de residencia es un reflejo del tipo e intensidad de los fenómenos hidráulicos y difusivos que suceden en un sistema, el área bajo la “cola” es una medida de la contribución de estos tipos de zonas muertas dentro de un sistema. De esta forma, en la mayoría de las curvas de distribución de tiempos de residencia será posible observar dos regiones; una de tipo Gaussiana y otra con decaimiento exponencial (cola hidráulica). En el caso de sistemas con zonas estancadas aparecerá una tercera región correspondiente a una cola más pronunciada (Figura 4). La región de tipo Gaussiana (distribución normal) se presenta al inicio de la curva y es simétrica respecto al punto máximo de la misma. La región de decaimiento exponencial (cola hidráulica) se encuentra en la parte final de la curva (en el caso de existir zonas estancadas sería la región media) al tener como punto de partida el máximo de la misma.

Con base en todo lo anterior Morgan, 1997, propuso un índice que denomina ϕ , para la interpretación de las curvas de distribución de tiempos de residencia basados en la forma de

estas. El índice propuesto se basa en una relación de áreas en donde divide el área de la cola hidráulica entre el área total de la curva. El cálculo de las áreas bajo la curva se aproxima mediante el uso de triángulos. Con estas relaciones la excentricidad con la altura de la curva. En la figura 5 se muestran las relaciones que considera para el cálculo del índice que propone (Alatorre, 2013).

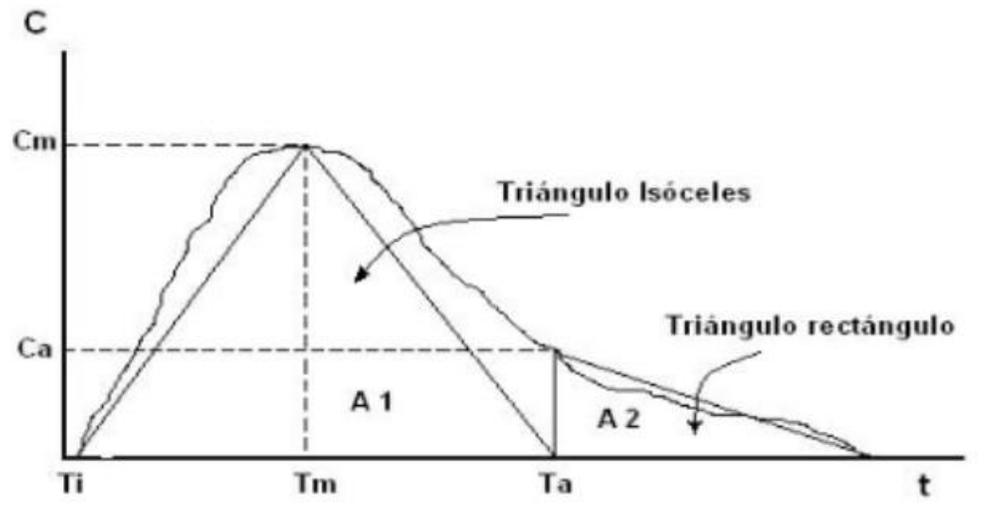


Figura 5 Parámetros del índice propuesto por Morgan, 1997

3.5. Teoría de ensayos con trazadores

Es conocido el método de aforo por medio de trazadores y se aplica a menudo para determinar el flujo en canales, ríos o reservorios.

En plantas de tratamiento su uso ha sido limitado, pero es muy útil para determinar la distribución del flujo de reactores paralelos y evaluar la eficiencia hidráulica y configuración de unidades de distribución, entrada y recolección de agua en reactores; actualmente son utilizados principalmente para definir los tiempos reales de retención y sus principales características relacionadas: tipos de flujo, espacios muertos y cortocircuitos en las unidades de tratamiento, tales como mezcladores, floculadores y sedimentadores, así como en modelos de reactores en etapa de diseño para conocer su comportamiento hidráulico y deficiencias en forma previa a su construcción, lo cual es de enorme utilidad práctica (Hernández, 2012).

3.6. Tipos de ensayos con trazadores.

Se agregan sustancias llamadas trazadoras con una concentración conocida, en el afluente o efluente de la unidad que se quiere analizar, para determinar la salida del mismo, la forma

como dicha concentración se distribuye a través del tiempo se determina en que forma está operando la unidad, espacios muertos, tipos de flujo cortos circuitos y otras características hidráulicas deseadas.

La adición de trazadores puede hacerse de maneras distintas:

3.6.1. En forma continua

Para este caso se aplica un peso de trazador con una concentración C_0 , por un tiempo no menor de tres veces el tiempo de retención nominal, y luego se interrumpe bruscamente la dosificación

La forma continua tiene la ventaja de permitir establecer comparaciones entre las curvas que se presentan a la entrada del trazador (cuando se inicia la dosificación) y al final (cuando se concluye la misma). Además se obtiene una concentración de equilibrio.

La toma de muestra en la salida de la unidad que se está evaluando debe extenderse por un periodo de tiempo hasta obtener por lo menos tres ensayos consecutivos al valor de la concertación C_0 (Hernández, 2012).

3.6.2. En forma instantánea

En este caso se aplica una concentración C_0 a la entrada de la unidad a analizar en un tiempo muy corto, inferior a $1/30$ del tiempo teórico de retención t , en un punto en que se mezcle instantáneamente con la masa de agua que se piense analizar. En la dosis instantánea la concentración C_0 que se escoja debe ser tal que se pueda determinar con facilidad en el agua (Hernández, 2012).

3.7. *Sistemas dispersos*

En teoría, toda clase de materia que esté finamente dividida puede estar en estado coloidal. Los coloides quedan en dispersión en el medio que los rodea. Los coloides forman la fase dispersa y el medio toma el nombre de medio dispersante.

Los sistemas coloidales se pueden clasificar en función de los estados de la fase dispersa y del medio dispersante. Además, se pueden definir los sistemas dispersos por un intervalo de tamaño de partícula (Belloc, 2012).

3.8. *Mezclado*

Esta operación puede hacerse mecánica o hidráulicamente en tanques especiales, en secciones de otros tanques, o en sistemas de tubería. Se basa en el principio fundamental de agitar violentamente el agua que se va a tratar, con el producto químico que se aplique, durante un corto tiempo, pudiéndose llevar a cabo con agitadores de hélice accionados por motor, o mediante canales con deflectores, creándose condiciones turbulentas por cualquiera de estos dos métodos (Hilleboe, 2008).

4. Metodología pruebas de trazado

4.1. Caracterización del sistema intradomiciliario

Para realizar los ensayos del Tiempo de Retención Hidráulico (TRH) teórico y real se llevó a cabo la caracterización del sistema intradomiciliario, calculando la capacidad máxima de agua por medio de sus formas geométricas. Se cabe notar que el sistema en su estructura interior cuenta con fragmentos de *ficus benjamina*, tezontle y tuberías con celdas electroquímicas como medio de empaque, lo cual cubre un espacio dentro del reactor y la capacidad de agua calculada teóricamente no sería la real. Se tuvo la necesidad de aforar el sistema en un cierto periodo de tiempo para saber la cantidad real de agua para realizar los cálculos pertinentes para las pruebas de trazado.

4.1.1. Cálculo de la capacidad máxima de agua del sistema.

Para saber la cantidad teórica del agua del sistema se realizaron los cálculos pertinentes, de acuerdo a las diferentes formas geométricas que contiene el reactor. Las cuales fueron un cilindro mayor, un cono truncado y un cilindro menor. Se realizó el primer cálculo con el cilindro de mayor tamaño del sistema de acuerdo con la ecuación 1.

$$V = \pi r^2 h$$

Donde:

V = Volumen total del cilindro.

πr^2 = Radio del cilindro.

h = Altura del cilindro.

Sustitución de la forma geométrica del cilindro con las diferentes medidas (Figura 6).

Sustitución (cilindro):

$$V = \pi r^2 h$$

$$V = \pi (0.54 \text{ m})^2 (1.04 \text{ m})$$

$$V = \pi 0.2916 \text{ m}^2 (1.04 \text{ m})$$

$$V = \pi (0.54 \text{ m})^2 (1.04 \text{ m})$$

$$V = \frac{0.9527 \text{ m}^3 \times 1000 \text{ L}}{\text{m}^3} = 952.73 \text{ L}$$

Datos:

Diámetro: 1.08 m

Radio: 0.54 m

Altura: 1.04m

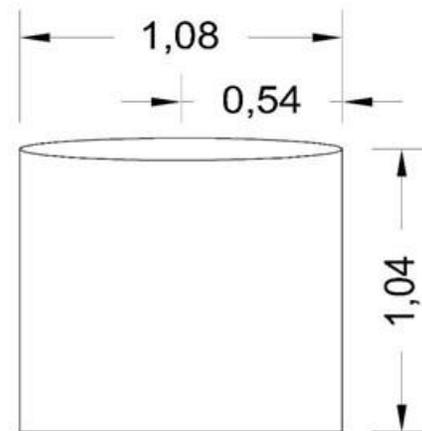


Figura 6 Cilindro mayor del sistema intradomiciliario.

Se realizaron los cálculos utilizando la ecuación 2 para la forma geométrica del cono truncado del sistema intradomiciliario (Figura 7).

Fórmula 2:

$$V = \frac{\pi \cdot h}{12} (D^2 + Dd + d^2)$$

Donde:

V = Volumen total del cono.

$\frac{\pi \cdot h}{12}$ = Relación de la altura.

D^2 = Diámetro mayor al cuadrado del cono.

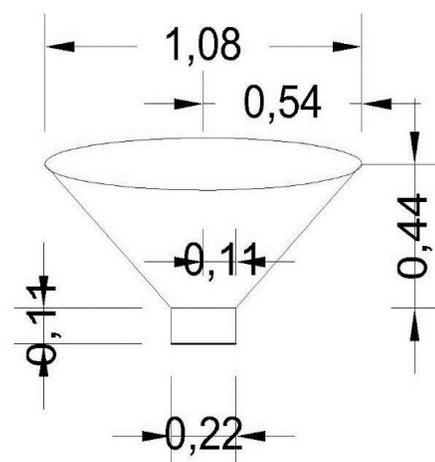


Figura 7 Cono truncado del sistema intradomiciliario

D = Diámetro mayor del cono.

d = Diámetro menor del cono.

d^2 = Diámetro menor al cuadrado del cono.

Datos:

Diámetro mayor: 1.08 m

Diámetro menor: 0.22 m

Altura: 0.44 m

Sustitución en la ecuación 2:

$$V = \frac{(13.1416)(0.44 \text{ m})}{12} [(1.08 \text{ m})^2 + (1.08 \text{ m})(0.22 \text{ m}) + (0.22 \text{ m})^2]$$

$$V = 0.1152 \text{ m} [1.1664 \text{ m}^2 + 0.2376 \text{ m}^2 + 0.0484 \text{ m}^2]$$

$$V = 0.1152 \text{ m} [1.4524 \text{ m}^2]$$

$$V = 0.1673 \text{ m}^3 \times 1000 / \text{m}^3$$

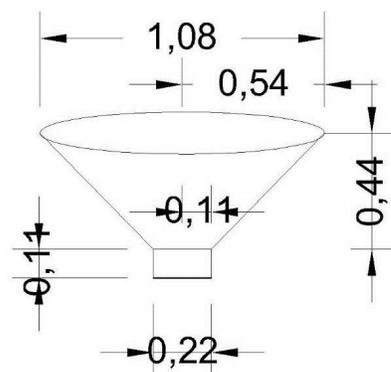
$$V = 167.3164 \text{ L}$$

La sustitución en la ecuación 2 del cono truncado del sistema dio un total de agua calculada teóricamente de 167.3164 L.

Por último se realizó el cálculo del cilindro menor del sistema intradomiciliario que se localiza en la parte inferior del cono truncado (Figura 8).

Se utilizó la ecuación 1:

$$V = \pi r^2 h$$



Donde:

V = Volumen total del cilindro.

πr^2 = Radio del cilindro.

h = altura del cilindro.

Figura 8 Cilindro menor localizado en la parte inferior del cono truncado

Datos:

Diámetro: 1.08 m

Radio: 0.54m

Sustitución (cilindro):

$$V = 3.1416(0.11 \text{ m})^2(0.11 \text{ m})$$

$$V = 3.1416 (0.0121 \text{ m}^2)(0.11 \text{ m})$$

$$V = 0.00418 \text{ m}^3$$

$$V = \frac{0.004181\text{m}^3 \times 1000\text{L}}{\text{m}^3} = 4.181 \text{ L}$$

La sustitución en la ecuación 1 del cilindro menor del sistema dio un total de agua calculada teóricamente de 4.181 L.

Se sumaron los tres cálculos de agua de cada forma geométrica del sistema intradomiciliario, brindado un resultado de 1124.2274 L de agua. Este resultado es el total de agua que teóricamente tiene el sistema.

4.1.2. Cálculo de la capacidad real de agua del sistema

Debido a que en el cálculo de agua del sistema intradomiciliario se realizó por medio de sus formas geométricas, brindado un resultado de 1123.2274 L de agua que teóricamente es el total máxima de agua, pero no se tomó en cuenta que el sistema contiene en su interior fragmentos de *ficus benjamina*, tezontle, tuberías y tubos de PVC de 2" con celdas electroquímicas. Lo cual cubrieron un espacio dentro del reactor. Se tuvo la necesidad de

saber la cantidad de agua real que contiene el reactor, para así poder calcular la cantidad de trazador a utilizar durante las pruebas.

Para saber la cantidad real de agua que contiene el reactor y tomando en cuenta los materiales antes mencionados, se aforó el sistema con agua de grifo hasta un cierto tiempo.

Se tomó un caudal de 7840 mL/min con lo cual se aforó el sistema en un tiempo de 96 minutos. Sustituyendo con una regla de tres se llegó a un resultado real del agua del sistema como a continuación de muestra.

$$X = \frac{96 \text{ min} \times 7840 \text{ mL}}{\text{min}} = 839040 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 839.03 \text{ L}$$

El volumen real del agua del sistema es de 839.03 L de agua, tomando en cuenta que los materiales que contiene el sistema en su interior desalojaron 285.1974 L de agua que sumados brindan 1124.2274 L de agua que teóricamente fue calculada.

4.2. *Tiempo de Retención Hidráulico (TRH)*

Antes de realizar el ensayo práctico del Tiempo de Retención Hidráulico (TRH) del sistema, se calculó la cantidad en g del cloruro de sodio (NaCl), la rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) y por último el azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$).

4.2.1. Cálculo de la cantidad de trazador para cloruro de sodio (NaCl)

Se calculó la cantidad de trazador para el cloruro de sodio (NaCl) con una pureza del 100% mediante la fórmula 3.

$$P = \frac{V \times K \times Co}{I \times 1000}$$

Fórmula 3.

Donde:

P = Peso del trazador en (kg).

Datos:

$P = ?$

$V = 0.8390 \text{ m}^3$

$K = 1.65$

$Co = 50 \text{ g/ m}^3$

$I = 100\%$

V = Volumen del reactor en (m^3).

K = Constante de corrección para NaCl.

C_o = Concentración en (kg/ m^3).

I = Grado de pureza del trazador.

Sustitución en la fórmula 3 para saber la cantidad de trazador en g.

$$P = \frac{0.839 \text{ m}^3 \times 1.65 \times \frac{50 \text{ g}}{\text{m}^3}}{100\% \times 1000} = 0.0693 \text{ kg}$$

$$P = 0.0693 \text{ kg} \times \frac{1000 \text{ g}}{1\text{kg}} = 69.3 \text{ g}$$

La cantidad a utilizar en la prueba de trazado con cloruro de sodio (NaCl) es de 69.3 g esta sustancia es la que determinará el comportamiento hidráulico del sistema en el ensayo práctico por medio de la conductividad eléctrica.

4.2.2. Cálculo de la cantidad de trazador para rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)

Se calculó la cantidad de trazador para la rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) con una pureza del 99% mediante la ecuación 4. La concentración que se utilizó fue de 17.8930 g/m^3 .

$$P = \frac{V \times C_o}{I \times 1000}$$

Ecuación 4

Datos:

$$P = ?$$

$$V = 0.8390 \text{ m}^3$$

$$C_o = 17.8930 \text{ g/m}^3$$

$$I = 99\%$$

Donde:

P = Peso del trazador en (kg).

V = Volumen del reactor en (m^3).

C_o = Concentración en (g/ m^3).

I = Grado de pureza del trazador.

Sustitución en la ecuación 4 para saber la cantidad de trazador en g .

$$P = \frac{0.839 m^3 \times 17.90 g/m^3}{0.99 \times 1000} = 0.01517 kg \times \frac{1000g}{kg} = 15.1697 g$$

La cantidad a utilizar en la prueba de trazado con rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) 15.1697 g, esta sustancia es la que determinará el comportamiento hidráulico en el ensayo práctico del sistema por medio de la concentración en mg/L.

4.2.3. Cantidad de trazador para azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$)

En esta prueba se utilizó 15.1697 g, la misma cantidad que la de la rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), para interpretar el comportamiento del azul de metileno como sustancia trazadora.

4.3. *Ensayo teórico del Tiempo de Retención Hidráulico (TRH)*

Se realizaron dos tipos de ensayos, el primer ensayo fue calculado teóricamente por medio de modelos matemáticos obtenidos de las unidades del sistema intradomiciliario. El segundo ensayo se realizó en la prácticamente por medio de las sustancias trazadoras con cloruro de sodio (NaCl), rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) y por último con el azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$).

4.3.1. Modelos matemáticos

Una vez ya teniendo calculada la cantidad de agua real del sistema se realizó el ensayo teórico del Tiempo de Retención Hidráulico (TRH) del sistema intradomiciliario. Este ensayo se llevó a cabo con un caudal de $1.3 m^3/día$ y el volumen real de 839.03 L de agua. El Tiempo de Retención Hidráulico (TRH) se determinó mediante la ecuación 5.

$$t = \frac{V}{Q}$$

Ecuación 5.

Donde:

t = Tiempo teórico de retención (h)

V = Volumen del sistema (L)

Q = Caudal (L/h)

Se realizó la conversión del caudal de 1.3 m³/día a 54.1666 L/h para la sustitución en la ecuación 5, teniendo en cuenta que el sistema contiene un volumen total de agua de 839.03 L. En la sustitución de los resultados quedó de la siguiente manera.

Sustitución:

$$t = \frac{839.03 \text{ L}}{54.1666 \text{ L/h}}$$

$$t = 15.4897 \text{ h}$$

El Tiempo de Retención Hidráulico (TRH) teórico del sistema intradomiciliario es de 15.4897 h. Esto para comparar con el tiempo de retención real del sistema.

4.4. *Materiales, equipos y reactivos utilizados en las pruebas de trazado*

4.4.1. Materiales

- ✓ Viales de cristal con tapón de rosca.
- ✓ Vasos de precipitados de diferentes medidas para recolectar la muestra.
- ✓ Papel higiénico con poca rugosidad.

4.4.2. Equipos

- ✓ Multiparámetro (con electrodo para la conductividad eléctrica).
- ✓ Espectrofotómetro marca HACH modelo DR 2800 con precisión ± 1.5 nm.

4.4.3. Reactivos

- ✓ Cloruro de sodio (NaCl).
- ✓ Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$).
- ✓ Azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$).
- ✓ Agua desionizada.

4.5. *Materiales, equipos y reactivos utilizados en las pruebas de coagulación y floculación*

4.5.1. Materiales

- ✓ 6 vasos de precipitados de 1 L.
- ✓ 5 vasos de precipitados de 40 mL.
- ✓ 5 vasos de precipitados de 100 mL.
- ✓ 1 Charola de metal.
- ✓ 1 Mortero manual.
- ✓ 1 Extractor de Soxhlet.
- ✓ 1 parrilla de agitación con plancha de calentamiento.
- ✓ Micropipeta con capacidad de 5 mL.

4.5.2. Equipos

- ✓ Horno Marca BIOBASE modelo: BOV-V136F con intervalo de medición $tr + 10 - 250$ °C.
- ✓ Agitador de jarras marca PHIPPS BIRD modelo PB - 700.
- ✓ Balanza analítica marca OHAUS modelo AR2140 con intervalo de medición de 0 - 210 g con precisión 0.0001 g.
- ✓ Espectrofotómetro marca HACH modelo DR/2400 con intervalo de medición de 400 – 830 nm con precisión ± 1 nm

- ✓ Multiparámetro marca WTW modelo 3500i.
- ✓ Turbidímetro marca HANNA modelo HI93703 con intervalo de medición 0.00 - 1000 NTU.
- ✓ Condensador (cuarto frío) marca BOHN DE MÉXICO modelo SJH0201M2CE con intervalo de medición 4 ± 1 °C.
- ✓ Refrigerador marca TORREY modelo R - 16.
- ✓ Digestor marca HACH modelo DRB 200 con intervalo de medición 37 – 165 °C, 0 - 480 min con precisión ± 2 °C.
- ✓ Multiparámetro marca ORION modelo VERSASTAR 90.

4.5.3. Reactivos

- ✓ Metanol
- ✓ Cloruro de sodio (NaCl).
- ✓ Sal de mar
- ✓ Hidróxido de sodio al 17%
- ✓ Ácido sulfúrico 1.8 M.
- ✓ Semillas de Moringa oleífera.

4.6. *Ensayo práctico del Tiempo de Retención Hidráulico (TRH)*

Para realizar el ensayo práctico del Tiempo de Retención Hidráulico (TRH) del sistema para el trazador cloruro de sodio (NaCl) se calibró el multiparámetro con sus respectivas unidades para conductividad eléctrica. Para la rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) y el azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$) se realizaron curvas de calibración en el espectrofotómetro marca HACH modelo DR 2800 con intervalo de precisión de ± 1.5 nm para medir la concentración en mg/L. El caudal que se utilizó fue de 1.3 m³/día.

Antes de empezar la prueba de trazada primeramente se controló un caudal de con la ayuda de una bomba peristáltica Masterflex, modelo 77200-60 para las tres sustancias trazadoras que ingresaran al sistema. El fluido que se utilizó para las pruebas fue agua del grifo.

4.6.1. Ensayo con cloruro de sodio (NaCl).

La primera prueba que se llevó a cabo fue con el trazador cloruro de sodio (NaCl).

Una vez ya teniendo el caudal trabajando se tomó una muestra en la salida del sistema como minuto 0, el cual fue de 423 μ S/cm como muestra inicial.

Se agregó tres veces la cantidad calculada en el apartado 7.2 para cloruro de sodio (NaCl) brindando un resultado de 207.9 g la cual se disolvió en 1 L de agua desionizada y fue vertido de forma instantánea en la entrada del reactor (Figura 9).



Figura 9 Vertido del cloruro de sodio (NaCl) en la entrada del sistema intradomiciliario

Luego de ser vertido el trazador en la entrada del sistema, se comenzó a tomar una cantidad 300 mL como muestra mínima en la salida de la unidad con la ayuda de un vaso de precipitados cada 30 min.

El ensayo práctico se dio finalizado cuando el parámetro $\mu\text{S}/\text{cm}$ permaneció constante igual al valor determinado inicialmente (minuto 0).

El tiempo de residencia que tuvo el trazador cloruro de sodio (NaCl) fue de 3510 min equivalente a 58.5 h o 2.4575 días lo cual estuvo por encima de tiempo teórico de retención hidráulico.

4.6.2. Ensayo con rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$)

Para realizar la prueba de trazado con rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$), se tuvo que llevar a cabo una curva de calibración en el espectrofotómetro marca Hach modelo DR 2800 en una longitud de onda de 570 nm con una concentración de 1- 50 mg/L. los valores que se obtuvieron se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Valores de la curva de calibración de rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$)

VALORES DE CALIBRACIÓN

mg/L	Abs
0.0000	0.000
1.0000	0.045
5.0000	0.218
25.000	0.976
35.000	1.226
50.000	1.628

En la siguiente gráfica se observan los valores obtenidos en el espectrofotómetro para saber si la curva se encuentra entre el rango 0.99 como r^2 .

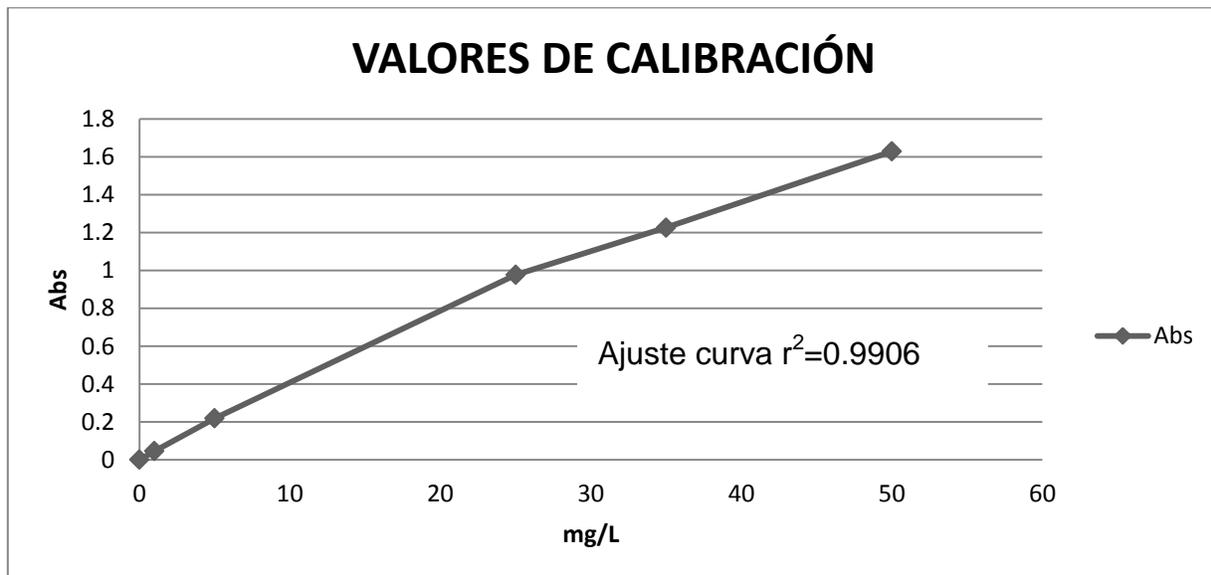


Figura 10 Valores de la curva de calibración para rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)

En la Figura 10, se muestra los 5 puntos que se tomaron para la curva de calibración y los resultados de la absorbancia de la solución de rodamina B. La $r^2=0.9906$ confirma que la curva de calibración es confiable para la lectura de la rodamina en la prueba de trazado.

El segundo ensayo que se llevó a cabo fue con rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$). Se trabajó con mismo caudal de $1.3 \text{ m}^3/\text{día}$ tomando una muestra inicial en la salida del sistema como minuto 0 antes de ser vertido la sustancia trazadora, el cual fue de -0.70 mg/L de concentración.

La cantidad calculada en el apartado 7.2.2 la cual fue de 15.1697 g de rodamina B se disolvió en 100 mL de agua desionizada y fue vertido de forma instantánea en la entrada del reactor (Figura 11).



Figura 11 Vertido de la rodamina B ($C_{28}H_{31}ClNO_3$)

Luego de ser vertido el trazador en la entrada del sistema, se comenzó a tomar una cantidad de 100 mL como muestra mínima en la salida de la unidad (Figura 12) con la ayuda de un vaso de precipitados cada 30 min.



Figura 12 Toma de muestra de la rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)

Con la ayuda de una micropipeta se extrajo la muestra del vaso de precipitados y se colocaron 10 mL en diferentes viales (Figura 13), debido a que la concentración permanecía constante.



Figura 13 Colocación de 10 mL de la muestra en viales para su lectura

Teniendo los viales con la muestra dentro se procedió a su lectura con el espectrofotómetro dentro de la curva de calibración realizada anteriormente (Figura 13).

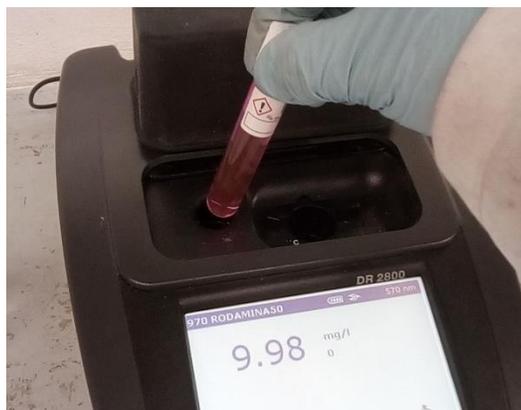


Figura 14 Lectura de la concentración de la rodamina ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)

Se limpiaron las paredes de las celdas con papel higiénico y agua normal de grifo para eliminar cualquier imperfección que pueda causar interferencia en la medición de la concentración.

Durante el transcurso de la prueba, el agua del sistema se tiñó de un color rosa purpura (Figura 15).



Figura 15 Sustancia trazadora rosa purpura

La prueba finalizó cuando el parámetro de concentración (mg/L) permaneció constante igual al valor determinado inicialmente (minuto 0).

El tiempo de residencia que tuvo la sustancia rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) fue de 6870 min equivalente a 114.5 h o 4.7708 días, lo cual, estuvo muy por encima de tiempo teórico de retención hidráulico.

4.6.3. Ensayo con azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$)

El tercer ensayo que se llevó a cabo fue con azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$). Antes realizar la prueba se tuvo que llevar a cabo una curva de calibración semejante a la rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) en el espectrofotómetro marca Hach modelo DR 2800 pero ahora en una longitud de onda de 660 nm con la concentración de 1- 50 mg/L. Los valores que se obtuvieron se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Valores de la curva de calibración del azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$)

VALORES DE CALIBRACIÓN	
mg/L	Abs

VALORES DE CALIBRACIÓN	
mg/L	Abs
0.0000	0.000
1.0000	0.069
5.0000	0.322
35.000	2.222
50.000	2.770

Se utilizaron los puntos 1, 5, 35 y 50 para la curva de calibración para el azul de metileno la cual se muestra en la Tabla 2, lo rangos de la absorbancia se midieron en el espectrofotómetro para determinar la concentración entre la entrada del reactor y el comportamiento del fluido hasta la salida del sistema.

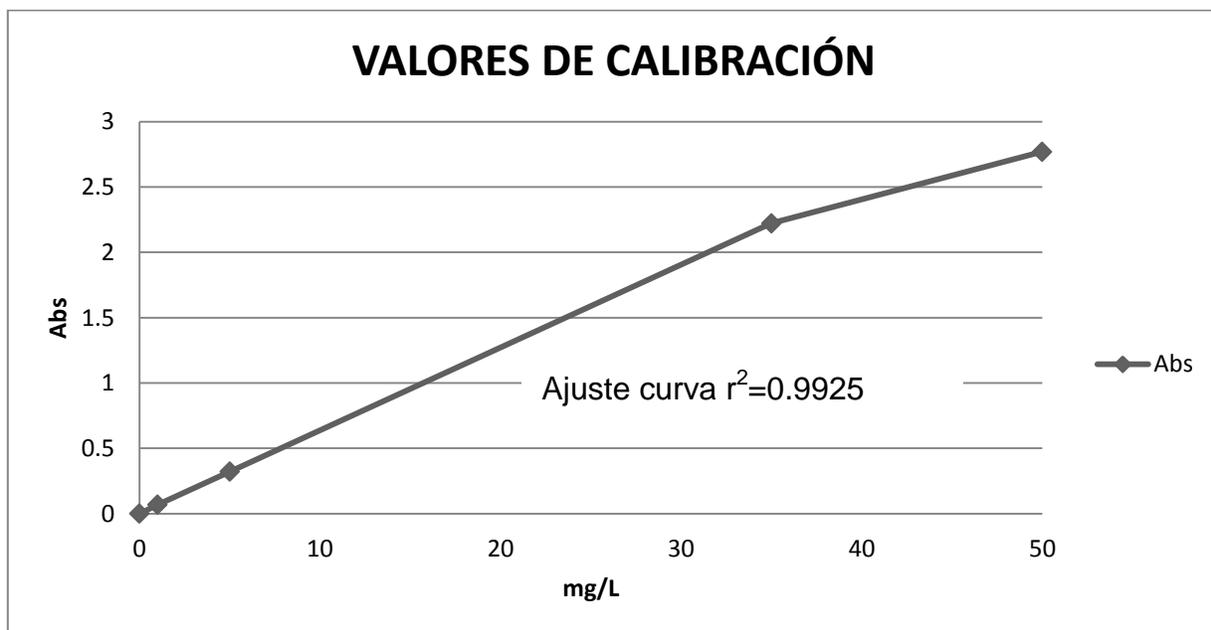


Figura 16 Valores de la curva de calibración del azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$)

En la Figura 16, se muestran los 4 puntos que se tomaron para la curva de calibración y los resultados de la absorbancia del azul de metileno brindaron una $r^2 = 0.9925$ la cual confirma que la curva de calibración es confiable para la lectura de la concentración del azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$), debido a que si la r^2 estuviera por debajo de 0.99 la curva no sería confiable y se tendría que hacer una nueva curva para esta prueba de trazado.

Se trabajó igualmente como en las pruebas anteriores con el mismo caudal de $1.3 \text{ m}^3/\text{día}$, se tomó una muestra inicial en la salida del sistema como min 0 antes de verter la sustancia trazadora entrada de la unidad. La concentración inicial que se obtuvo fue de 0.70 mg/L .

Se utilizó 15.1697 g la misma cantidad que en la prueba con rodamina B, esto para evaluar el azul de metileno como sustancia trazadora. Esta cantidad se disolvió en 1 L de agua desionizada la cual fue vertida en la entrada del sistema.

Luego de ser vertido el trazador en la entrada del sistema, se comenzó a tomar una cantidad de 100 mL como muestra mínima en la salida de la unidad con la ayuda de un vaso de precipitados cada 30 min .

Con la ayuda de una micropipeta se extrajo la muestra del vaso de precipitados y se colocaron 10 mL en diferentes viales y se trasladaron al espectrofotómetro para su lectura. La lectura se realizó cada vez que se tomaba la muestra debido a que si permanecía en los viales la concentración del azul de metileno aumentaba. La prueba finalizó cuando el parámetro de concentración (mg/L) permaneció constante igual al valor determinado inicialmente (min 0).

El tiempo de residencia que tuvo la sustancia azul de metileno fue de 3570 min equivalente a 59.5 h o 2.4791 días , lo cual, estuvo por encima de tiempo teórico de retención hidráulico calculado en el apartado 7.3.

4.7. Interpretación del ensayo práctico

El cloruro de sodio (NaCl) brindó buenos resultados debido a su menor tiempo de salida dentro del sistema intradomiciliario. Esta sustancia esta 3.77 veces el tiempo de retención teórico del sistema. La conductividad eléctrica varió de $433 \mu\text{S/cm}$ a $213,3 \mu\text{S/cm}$ en los primeros 60 min esto se debió por la temperatura de 26.9°C .

La rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) está 7.39 veces el tiempo de retención teórico del agua dentro del sistema, esto se debió a que la sustancia presentó una alta resistencia para desplazarse en el fluido del sistema. Otro factor importante por el cual la sustancia tardo demasiado en salir del sistema fue el empaque que contiene dentro, ya que el empaque es orgánico de fragmentos de *ficus benjamina* y tezontle la cual la sustancia trazadora se adhirió en su estructura.

El azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$) presentó un incremento de concentración si la muestra permanecía almacenada a diferencia de la rodamina B, debido a que su concentración no cambia con el tiempo ni con la temperatura.

Hubo una desviación del tiempo de residencia, pues las tres pruebas con sustancias trazadoras estuvieron por encima del tiempo de retención teórico. Lo que confirma que el

haber utilizado agua de grifo el sistema presentó olor, esto se debió por el empaque orgánico con la que trabaja el sistema.

Si con el agua de grifo el sistema presentaba olor, al agregar el agua residual de texcal se tendrá un problema, debido a que las pruebas de trazado determinaron que el tiempo de retención hidráulico real está por encima del tiempo de retención teórico del sistema.

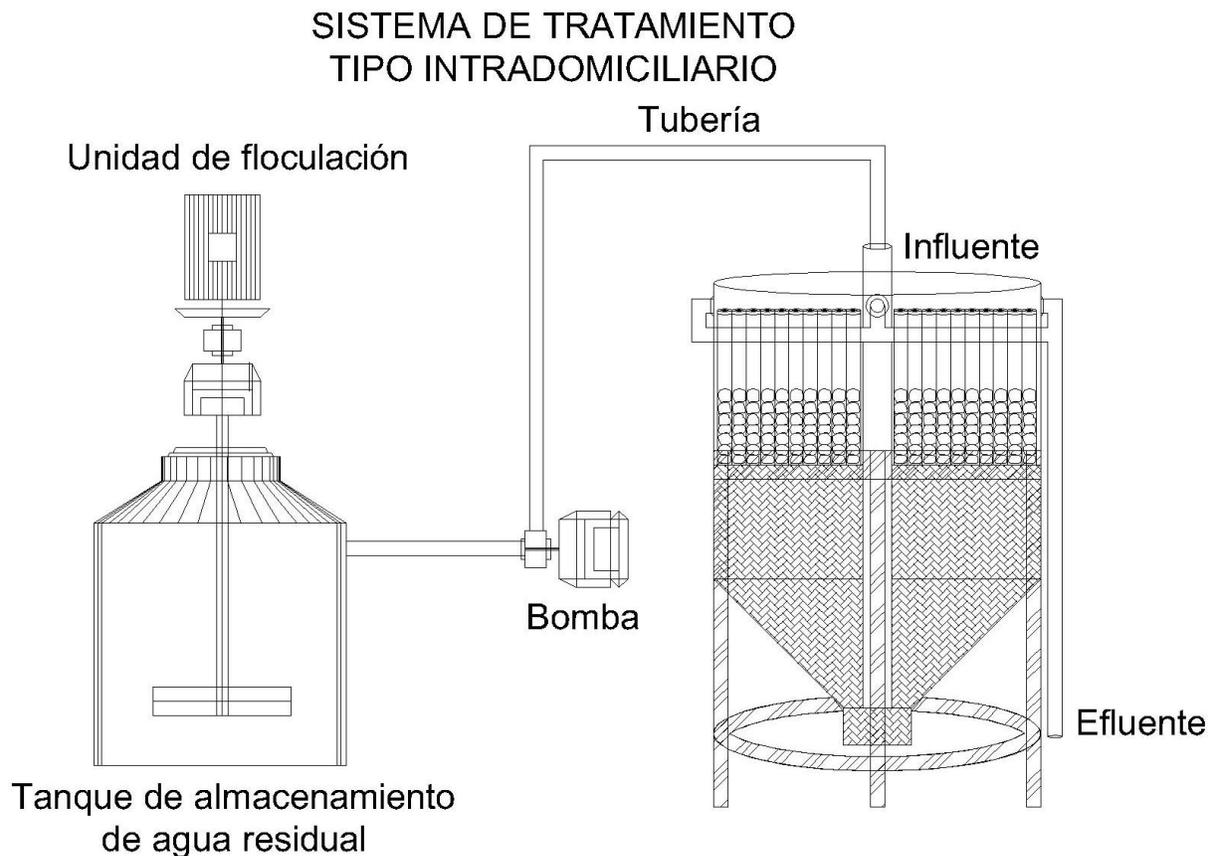


Figura 17 Sistema de tratamiento intradomiciliario biofiltro-stack de celdas de combustible microbianas

4.7.1. Resultados

En la Tabla 3 se observan los resultados que se obtuvieron en el ensayo con el trazador cloruro de sodio (NaCl). La toma de muestra fue cada 30 min en la salida del sistema, el parámetro a medir fue la conductividad eléctrica en $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabla 3 Resultados obtenidos en la prueba de trazado con cloruro de sodio (NaCl)

No. de muestra	Tiempo en Min	Conductividad eléctrica $\mu\text{S/cm}$	No. de muestra	Tiempo en Min	Conductividad eléctrica $\mu\text{S/cm}$
1	0	423	60	1770	499
2	30	228	61	1800	498
3	60	213	62	1830	494
4	90	248	63	1860	493
5	120	295	64	1890	491
6	150	296	65	1920	488
7	180	304	66	1950	485
8	210	340	67	1980	488
9	240	383	68	2010	481
10	270	386	69	2040	482
11	300	389	70	2070	483
12	330	398	71	2100	480
13	360	424	72	2130	476
14	390	444	73	2160	479
15	420	465	74	2190	479
16	450	485	75	2220	474
17	480	499	76	2250	472
18	510	509	77	2280	472
19	540	503	78	2310	455
20	570	506	79	2340	450
21	600	501	80	2370	451
22	630	488	81	2400	466
23	660	474	82	2430	442
24	690	476	83	2460	462
25	720	480	84	2490	463
26	750	531	85	2520	461
27	780	579	86	2550	460

No. de muestra	Tiempo en Min	Conductividad eléctrica $\mu\text{S/cm}$	No. de muestra	Tiempo en Min	Conductividad eléctrica $\mu\text{S/cm}$
28	810	599	87	2580	461
29	840	602	88	2610	460
30	870	602	89	2640	457
31	900	598	90	2670	455
32	930	597	91	2700	456
33	960	595	92	2730	455
34	990	590	93	2760	456
35	1020	580	94	2790	451
36	1050	558	95	2820	450
37	1080	567	96	2850	448
38	1110	566	97	2880	451
39	1140	566	98	2910	448
40	1170	563	99	2940	449
41	1200	554	100	2970	450
42	1230	551	101	3000	452
43	1260	549	102	3030	449
44	1290	550	103	3060	445
45	1320	550	104	3090	446
46	1350	550	105	3120	444
47	1380	543	106	3150	440
48	1410	545	107	3180	438
49	1440	539	108	3210	436
50	1470	535	109	3240	438
51	1500	531	110	3270	434
52	1530	531	111	3300	438
53	1560	534	112	3330	437
54	1590	534	113	3360	434
55	1620	522	114	3390	433
56	1650	517	115	3420	433
57	1680	513	116	3450	433
58	1710	508	117	3480	425
59	1740	508	118	3510	423

4.7.2. Análisis de la curva de concentración del cloruro de sodio (NaCl)

Al aplicar trazadores a un reactor y analizar las muestras de agua tomadas a la salida, se obtiene una serie de valores de concentración que aumenta con el tiempo hasta llegar a un máximo y luego disminuyen progresivamente, originando una curva como se ilustra en la Figura 18.

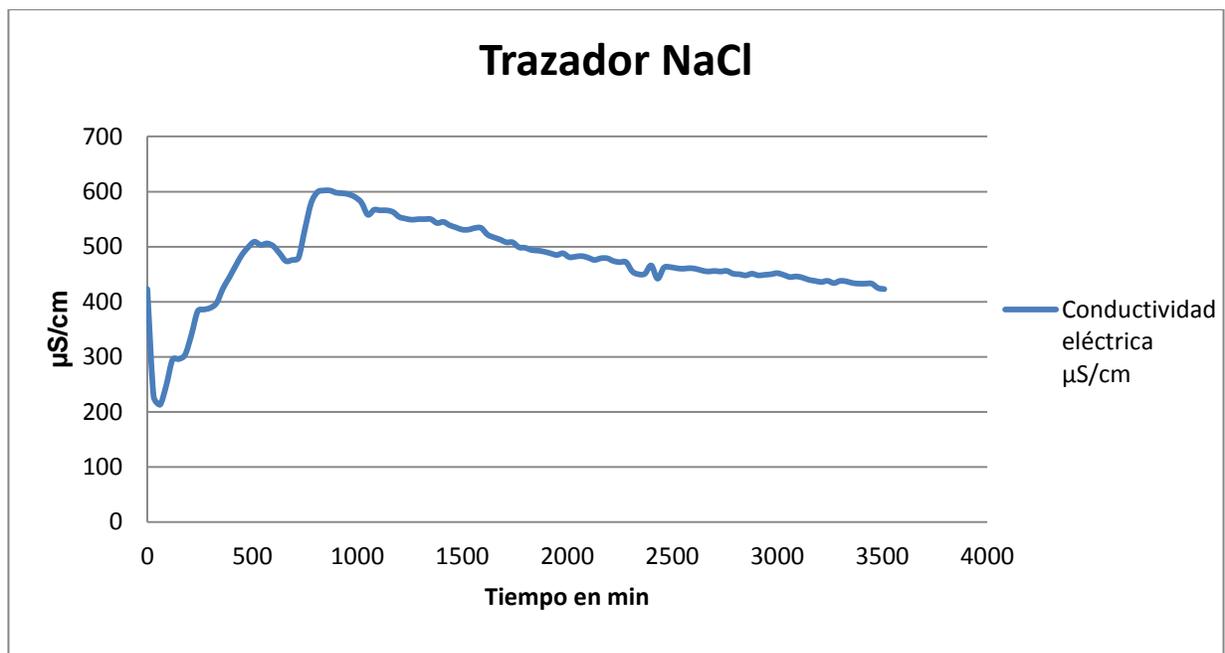


Figura 18 Comportamiento del cloruro de sodio (NaCl) como sustancia trazadora

En la Figura 18 se observa el comportamiento del cloruro de sodio (NaCl) como sustancia trazadora, se observa una desviación después del minuto 0 debido a las bajas temperaturas que presentaba el agua del caudal, la conductividad eléctrica disminuyó y se estabilizó en el minuto 360, debido a que la temperatura del agua aumentó. Después de ese tiempo la conductividad eléctrica nuevamente aumento hasta una concentración de 602 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en el minuto 870 la cual fue el nivel máximo detectable, después de ese tiempo la conductividad eléctrica fue disminuyendo hasta el minuto 3510 lo cual dio a la formación de una cola hidráulico como se aprecia en la Figura 10 debido al empaque que contiene el reactor y lo que da entender que hay la presencia de zonas muertas dentro del sistema.

Alatorre (2013) menciona: que el comportamiento hidráulico de un reactor empacado está influenciado por el diseño del mismo. A su vez este comportamiento hidráulico es afectado

por un número de factores tales como la forma geométrica, el material de empaque y las condiciones de operación, lo cual conlleva a una situación hidráulica desfavorable (zonas muertas y cortos circuitos) que se ve reflejada en la capacidad de tratamiento del sistema.

Se puede apreciar la formación de una cola hidráulica en la gráfica 3, así como lo reporta Alatorre (2013) dice: que es debido a que el perfil y área bajo la curva de distribución de tiempos de residencia es un reflejo del tipo e intensidad de los fenómenos hidráulicos y difusivos que suceden en un sistema, el área bajo la “cola hidráulica” es una medida de la contribución de estos tipos de zonas muertas dentro de un sistema.

El tiempo de residencia que tuvo el trazador cloruro de sodio (NaCl) fue de 3510 min equivalente a 58.5 h o 2.4575 días lo cual estuvo por encima de tiempo teórico de retención hidráulico calculado.

4.7.3. Resultados del ensayo con rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)

Los resultados que se obtuvieron en la prueba de trazado con rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) se muestran en la Tabla 4 en donde la toma de muestra fue cada 30 min en la salida del reactor, las muestras fueron leídas en el espectrofotómetro marca Hach modelo DR 2800 y el parámetro a medir fue la concentración en mg/L de la rodamina B.

Tabla 4 Resultados obtenidos en la prueba de trazado con rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)

No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L	No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L
1	0	-0.70	116	3450	2.08
2	30	-0.70	117	3480	2.23
3	60	-0.76	118	3510	1.77
4	90	-0.70	119	3540	1.87
5	120	-0.69	120	3570	1.72
6	150	-0.76	121	3600	2.06
7	180	-0.75	122	3630	1.88
8	210	-0.32	123	3660	1.75
9	240	0.50	124	3690	2.10
10	270	2.09	125	3720	2.26
11	300	5.19	126	3750	2.17
12	330	8.46	127	3780	1.46
13	360	11.53	128	3810	1.37
14	390	14.67	129	3840	1.36
15	420	15.30	130	3870	1.48
16	450	15.18	131	3900	1.26

No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L	No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L
17	480	14.10	132	3930	1.56
18	510	13.07	133	3960	1.75
19	540	13.62	134	3990	1.58
20	570	14.65	135	4020	1.58
21	600	15.20	136	4050	1.58
22	630	14.40	137	4080	1.98
23	660	14.08	138	4110	1.23
24	690	13.27	139	4140	1.15
25	720	12.14	140	4170	1.22
26	750	11.46	141	4200	1.19
27	780	10.91	142	4230	1.41
28	810	10.46	143	4260	1.50
29	840	10.32	144	4290	1.40
30	870	10.06	145	4320	1.38
31	900	9.69	146	4350	1.65
32	930	9.27	147	4380	1.60
33	960	9.02	148	4410	1.39
34	990	8.43	149	4440	1.04
35	1020	7.90	150	4470	1.15
36	1050	7.48	151	4500	1.12
37	1080	6.82	152	4530	1.17
38	1110	6.06	153	4560	1.25
39	1140	5.97	154	4590	1.44
40	1170	5.65	155	4620	1.40
41	1200	5.61	156	4650	1.48
42	1230	5.34	157	4680	1.26
43	1260	5.06	158	4710	1.00
44	1290	4.79	159	4740	1.07
45	1320	4.53	160	4770	1.12
46	1350	4.57	161	4800	1.19
47	1380	4.50	162	4830	1.35
48	1410	4.53	163	4860	1.22
49	1440	4.21	164	4890	1.47
50	1470	4.22	165	4920	1.41
51	1500	4.19	166	4950	1.28
52	1530	4.24	167	4980	0.83
53	1560	4.31	168	5010	1.04
54	1590	4.04	169	5040	1.13
55	1620	4.01	170	5070	1.12
56	1650	3.89	171	5100	0.91
57	1680	3.96	172	5130	0.91
58	1710	4.16	173	5160	0.56

No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L	No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L
59	1740	4.29	174	5190	0.45
60	1770	4.55	175	5220	0.53
61	1800	4.77	176	5250	0.64
62	1830	4.73	177	5280	0.73
63	1860	4.50	178	5310	0.65
64	1890	4.69	179	5340	0.86
65	1920	4.75	180	5370	0.92
66	1950	4.81	181	5400	0.98
67	1980	4.38	182	5430	1.20
68	2010	4.29	183	5460	1.06
69	2040	4.51	184	5490	0.91
70	2070	4.67	185	5520	0.75
71	2100	4.76	186	5550	0.78
72	2130	4.12	187	5580	0.88
73	2160	4.15	188	5610	0.85
74	2190	4.29	189	5640	0.79
75	2220	3.73	190	5670	0.79
76	2250	3.78	191	5700	0.82
77	2280	3.02	192	5730	0.94
78	2310	3.14	193	5760	1.11
79	2340	3.03	194	5790	1.19
80	2370	3.27	195	5820	0.82
81	2400	3.33	196	5850	0.66
82	2430	3.76	197	5880	0.78
83	2460	2.86	198	5910	0.87
84	2490	2.88	199	5940	0.92
85	2520	2.97	200	5970	0.93
86	2550	2.54	201	6000	0.98
87	2580	2.66	202	6030	1.00
88	2610	3.33	203	6060	0.87
89	2640	3.37	204	6090	0.99
90	2670	3.03	205	6120	1.15
91	2700	3.31	206	6150	0.71
92	2730	3.44	207	6180	0.60
93	2760	3.59	208	6210	0.30
94	2790	2.47	209	6240	0.35
95	2820	2.39	210	6270	0.61
96	2850	2.42	211	6300	0.66
97	2880	2.40	212	6330	0.63
98	2910	2.39	213	6360	0.70
99	2940	2.85	214	6390	0.75
100	2970	2.55	215	6420	0.82

No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L	No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L
101	3000	2.37	216	6450	0.83
102	3030	2.24	217	6480	0.87
103	3060	2.28	218	6510	0.89
104	3090	2.27	219	6540	0.70
105	3120	2.66	220	6570	0.75
106	3150	2.58	221	6600	0.60
107	3180	2.32	222	6630	0.65
108	3210	2.43	223	6660	0.60
109	3240	2.33	224	6690	0.65
110	3270	2.43	225	6720	0.69
111	3300	1.69	226	6750	0.75
112	3330	1.99	227	6780	0.78
113	3360	2.09	228	6810	0.70
114	3390	1.68	229	6840	0.70
115	3420	2.04	230	6870	-0.70

4.7.4. Análisis de la curva de concentración de rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)

El comportamiento de la rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) fue similar al cloruro de sodio (NaCl), debido a la formación de la cola hidráulica, lo cual indica la presencia de zonas muertas y cortos circuitos esto debido al empaque que contiene el sistema.

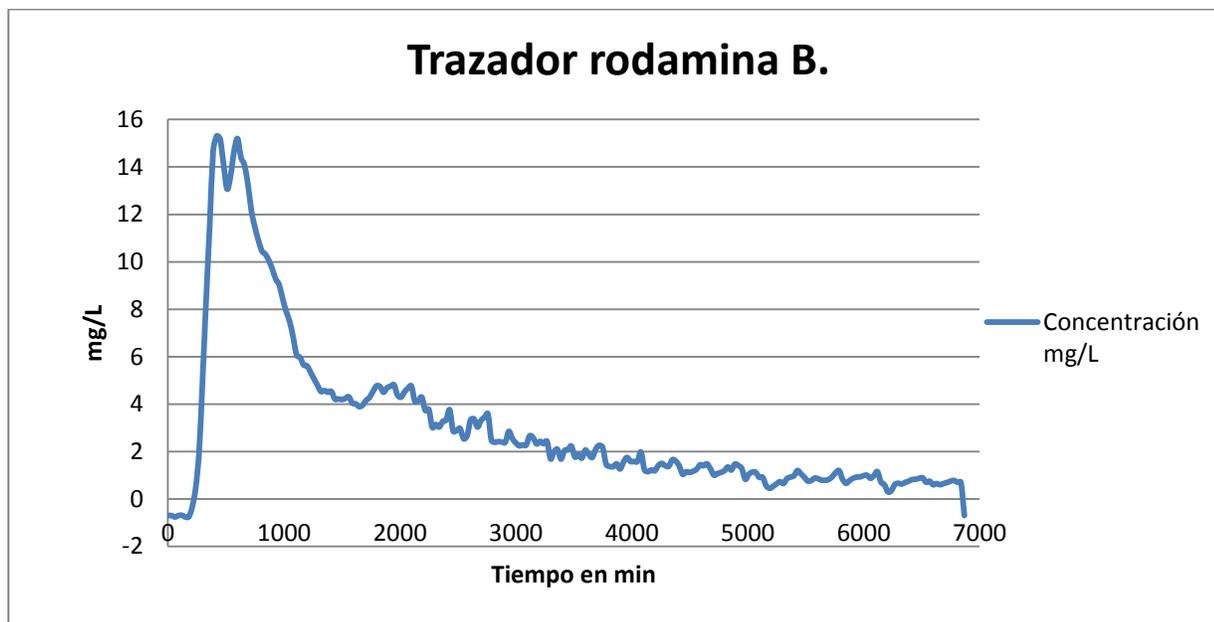


Figura 19 Comportamiento de la rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) como sustancia trazadora

En la Figura 19 se muestra el comportamiento de la rodamina B, se muestra que después del min 0 hay un incremento de la concentración de la sustancia hasta llegar a 15.30 mg/L como concentración máxima en el min 420, la concentración disminuyó debido a la viscosidad de la sustancia en el min 510 brindando un resultado de 13.07 mg/L. nuevamente el trazador incremento su intensidad hasta llegar a 15.20 mg/L en el min 600, después de ese tiempo la concentración fue disminuyendo hasta el min 6870, la cual dio a la formación de una cola hidráulica (zonas muertas) este resultado es debido a que la sustancia trazadora fue disuelta en 100 mL de agua desionizada y contaba con una alta viscosidad en su estructura, el empaque de ficus benjamina y el tezontle también causaron interferencia en el desplazamiento de la sustancia trazadora.

Domínguez (2012) menciona: que “el Tiempo de Retención Hidráulico (THR) de un biofiltro con mayor tamaño de partícula demostró tener una mayor desviación de la idealidad”. Lo cual es similar a esta prueba debido a que el tiempo de retención teórico del sistema intradomiciliario es de 15.4897 h y el tiempo de retención hidráulico real marcada en la prueba de trazado es de 114.5 h, la cual hay una gran diferencia de los dos tiempos.

El tiempo de residencia que tuvo la sustancia rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) fue de 6870 min equivalente a 114.5 h o 4.7708 días, lo cual, estuvo muy por encima de tiempo teórico de retención hidráulico.

4.7.5. Resultados del ensayo con azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$).

Los resultados obtenidos durante el transcurso de la prueba con azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$) se muestran en la Tabla 5 en donde la toma de muestra fue cada 30 min en la salida del sistema, utilizando espectrofotómetro marca Hach modelo DR 2800 para leer las muestras. El parámetro a medir fue la concentración en mg/L de azul de metileno.

Tabla 5 Resultados obtenidos en la prueba de trazado con azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$)

No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L	No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L
1	0	-0.09	61	1800	2.12
2	30	-0.31	62	1830	2.04
3	60	-0.29	63	1860	2.02
4	90	-0.26	64	1890	2.05
5	120	-0.20	65	1920	2.02
6	150	-0.15	66	1950	1.97
7	180	-0.04	67	1980	1.97
8	210	0.33	68	2010	1.76

No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L	No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L
9	240	1.15	69	2040	1.51
10	270	1.59	70	2070	1.60
11	300	2.18	71	2100	1.15
12	330	2.98	72	2130	0.99
13	360	3.63	73	2160	0.90
14	390	3.83	74	2190	0.78
15	420	4.72	75	2220	0.64
16	450	4.65	76	2250	0.51
17	480	4.05	77	2280	0.73
18	510	2.98	78	2310	0.61
19	540	5.61	79	2340	0.58
20	570	6.29	80	2370	0.61
21	600	5.97	81	2400	0.51
22	630	5.72	82	2430	0.59
23	660	4.96	83	2460	0.61
24	690	4.14	84	2490	0.50
25	720	4.31	85	2520	0.67
26	750	4.77	86	2550	0.63
27	780	4.65	87	2580	0.76
28	810	4.59	88	2610	0.62
29	840	4.82	89	2640	0.62
30	870	4.86	90	2670	0.51
31	900	4.60	91	2700	0.52
32	930	3.48	92	2730	0.39
33	960	3.16	93	2760	0.35
34	990	1.63	94	2790	0.26
35	1020	2.77	95	2820	0.32
36	1050	2.13	96	2850	0.40
37	1080	1.89	97	2880	0.14
38	1110	1.67	98	2910	0.20
39	1140	2.12	99	2940	0.37
40	1170	2.24	100	2970	0.20
41	1200	2.28	101	3000	0.16
42	1230	1.99	102	3030	0.06
43	1260	2.30	103	3060	0.27
44	1290	1.98	104	3090	0.10
45	1320	2.07	105	3120	0.57
46	1350	2.23	106	3150	0.50
47	1380	2.47	107	3180	0.43
48	1410	2.51	108	3210	0.56
49	1440	2.57	109	3240	0.45
50	1470	2.50	110	3270	0.54

No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L	No. de muestra	Tiempo en min	Concentración mg/L
51	1500	2.58	111	3300	0.64
52	1530	2.52	112	3330	0.61
53	1560	2.41	113	3360	0.52
54	1590	2.33	114	3390	0.53
55	1620	2.30	115	3420	0.40
56	1650	2.26	116	3450	0.40
57	1680	2.12	117	3480	0.45
58	1710	2.14	118	3510	0.20
59	1740	2.14	119	3540	0.06
60	1770	2.12	120	3570	-0.09

4.7.6. Análisis de la curva de concentración del azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$).

La sustancia trazadora de azul de metileno se comportó similar que las demás pruebas con rodamina B y cloruro de sodio, en ella se aprecian la formación de la cola hidráulica igual como lo reporta Alatorre (2013).

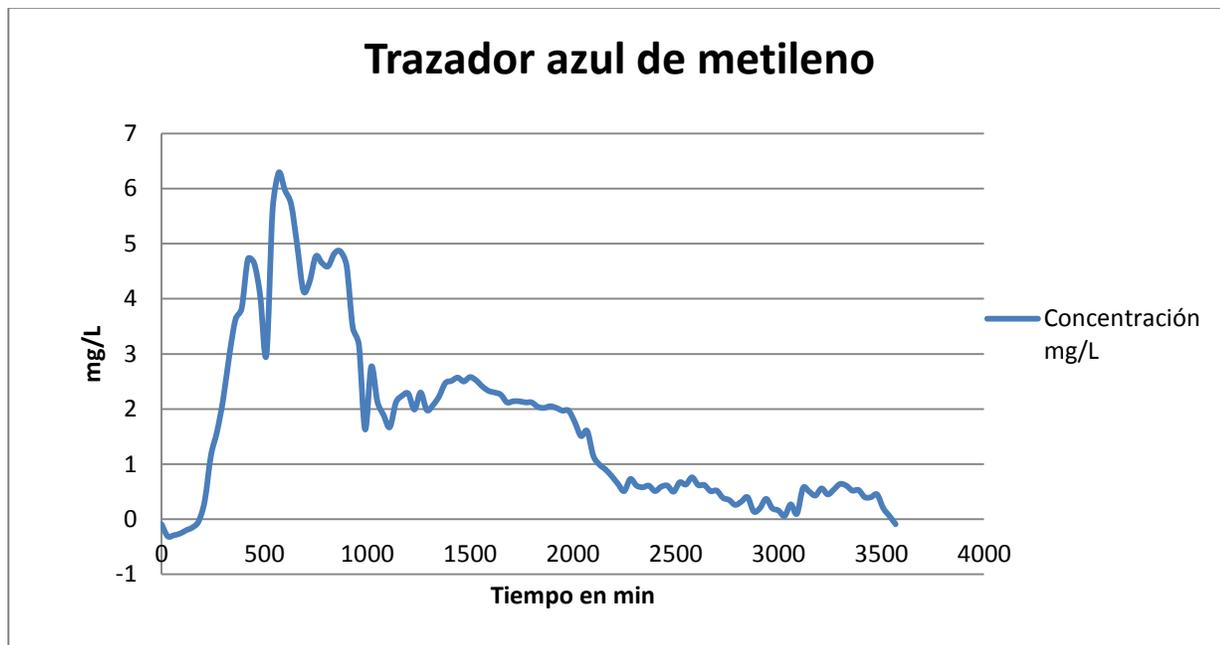


Figura 20 Comportamiento del azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$) como sustancia trazadora

En la Figura 20, se muestra que después del min 0 hay un incremento de la concentración y da a la formación de una curva con menor intensidad en el min 420, la concentración disminuye en el min 510 con una concentración de 2.98 mg/L, después de ese tiempo la concentración aumenta a 6.29 como concentración máxima en el min 570. El comportamiento disminuye y hay variaciones entre tiempo y concentración hasta el min 3570, la cual da a la formación de una cola hidráulica con menor intensidad, se observa en la gráfica 5 la presencia de zonas muertas dentro del sistema.

La presencia de zonas muertas y cortos circuitos dentro del sistema se debe por el empaque orgánico de *ficus benjamina*, tezontle y la forma geométrica del sistema. La presencia de zonas muertas es debido a que el tiempo de retención real excedió el tiempo de retención teórico del sistema.

El tiempo de residencia que tuvo la sustancia azul de metileno fue de 3570 min equivalente a 59.5 h o 2.4791 días, lo cual, estuvo por encima de tiempo teórico de retención hidráulico.

5. Evaluación de la remoción de materia orgánica, nutrientes y contaminantes emergentes (CE) mediante reactores con biomasa inmovilizada utilizando membranas sumergidas.

5.1. Contaminación emergente

Cuanta más capacidad tenemos de analizar el mundo que nos rodea, apreciamos mucho mejor nuestra huella en él. Con el desarrollo de la tecnología se han producido muchos compuestos químicos sintéticos, lo que ha generado un incremento en el número de contaminantes que son considerados un potencial amenazador para el ambiente y todo organismo vivo (García *et al.*, 2011). Hoy en día se conoce que los medicamentos que usamos se convertirán en un problema para los ecosistemas incluso después de pasar por las depuradoras (Campillo, 2015). Y no solo los fármacos. Existen muchas otras sustancias que están cambiando el mundo que conocemos y ahora mismo no tenemos solución directa para ello. Los contaminantes emergentes son compuestos difíciles de remover, muy persistentes y que tienen consecuencias imprevistas, desde afectar el ciclo reproductivo de varias especies de peces; o cambiar por completo el ciclo ecológico de algunos moluscos. Incluso, pueden volver a través de los ciclos del agua y afectarnos directamente a los seres humanos al ser los cuerpos de recepción de aguas residuales una fuente de agua para potabilizar poblaciones ubicadas aguas abajo.

El término de contaminantes emergentes (CE) generalmente se utiliza para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos; no obstante, ahora están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial

de acarrear un impacto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud (Barceló & López, 2007; Stuart, 2012)

Una de las principales fuentes de contaminantes emergentes son las aguas residuales que no reciben ningún tratamiento y los efluentes de plantas tratadoras de aguas, las cuales no están diseñadas para remover este tipo de sustancias, por lo que una alta proporción de estos compuestos y sus metabolitos no sufren ningún cambio y entran con una gran toxicidad al medio acuático, como acuíferos y sistemas marinos entre otros (Dougherty, et al., 2010). La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente (Barceló & López, 2007).

Los CE comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales, que no están incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas; también incluyen la síntesis de nuevos compuestos químicos o cambios en el uso y disposición de los productos químicos ya existentes (Murray, et al., 2010; Herrero, 2012) de los cuales existe una limitada información disponible sobre el efecto que puede causar en la salud humana y en la ecología (Smital, 2008).

El análisis bibliográfico realizado demuestra la necesidad de mejorar el conocimiento sobre los contaminantes emergentes. Se necesitan más datos para describir los efectos y el destino en el medio acuático. Debe definirse el impacto ambiental aceptable de los productos farmacéuticos y otros contaminantes emergentes. Estos productos no están sujetos a evaluación ambiental antes de ser puestos en el mercado y a pesar de ser seguros para el uso humano, no queda totalmente definido su impacto sobre el medio ambiente. La Comisión Europea está considerando incluir algunos productos farmacéuticos en su lista de sustancias prioritarias de las Normas de Calidad Ambiental, por lo que es muy probable que esto pudiera impulsar el tratamiento en las PTAR's para su eliminación (Becerril, 2009).

5.2. *Problemáticas asociadas a los contaminantes emergentes*

Hoy en día los contaminantes emergentes siguen siendo ignorados al no ser monitoreados. Efectos adversos en la vida acuática y humana aún no han sido reportados del todo., El riesgo de su impacto sobre la salud y medio ambiente ha promovido el estudio de estos contaminantes y de las posibles opciones de remoción con nuevos sistemas de tratamiento de aguas residuales.

Un estudio demostraba que las poblaciones de varias especies de pez de río se estaban viendo afectadas por culpa de ciertos vertidos. Estos no son otros que hormonas y precursores de hormonas procedentes de los métodos anticonceptivos usados (pastillas del día después, tratamientos anticonceptivos tradicionales, etc.) (Campillo, 2015). Estos compuestos pasan por el cuerpo humano y son expulsados por la orina y en las heces (65 y 35% respectivamente (Lienert *et al.*, 2007)) tras lo que van a parar a la depuradora de aguas y, en la mayoría de los casos, salen en el mismo estado y concentraciones en las que entraron, pero esta vez al cauce de un río. La razón de no ser removidas en las PTAR es

muy simple, es porque estas no están diseñadas para ello. Las depuradoras de aguas no están preparadas para deshacerse de este tipo de medicamentos y sustancias, que ni siquiera están reguladas y de cuya presencia en el agua vertida, hasta hace muy poco, se desconocía por completo. Y no solo ocurre con los anticonceptivos. Los antibióticos, los analgésicos, antidepresivos y muchas otras sustancias químicas de síntesis son arrojadas a las aguas (Campillo, 2015).

La concentración que al principio puede parecer inocua se convierte en algo importante. En primer lugar, porque no hace falta una gran cantidad para que afecte a un organismo. En segundo, porque no afectan a los organismos de un río igual que nos afectan a los humanos. En tercero, porque realmente no sabemos cuánto pueden durar y concentrarse, aunque ya estén surgiendo artículos sobre ello, las perspectivas no son favorables. Además de los fármacos, existen otros tipos de sustancias que se habían tomado como inofensivas y que son ahora uno de los contaminantes emergentes más activos. Sus descubrimientos ponen de manifiesto que se necesita más investigación sobre ellos, ya que, de lo contrario, estos contaminantes emergentes pueden ingresar a las fuentes de agua potable y afectar directamente a las poblaciones.

El problema de los contaminantes emergentes radica en que no es posible su tratamiento por medios convencionales. Y es que la naturaleza de estos contaminantes emergentes es muy duradera. La intención de un CE como un medicamento es que dure en el organismo (que no deja de ser una depuradora muy potente), todo el tiempo posible hasta ser expulsada (pero no por ello destruida) (Campillo, 2015). Las depuradoras tratan residuos que conocemos, cada vez más eficientemente, pero no están preparadas para tratar venenos, fármacos o antibióticos.

A pesar de que la mayoría de los fármacos son diseñados para atacar rutas metabólicas específicas en humanos y animales, ellos pueden tener numerosos efectos desconocidos en sistemas metabólicos en organismos no blanco, especialmente invertebrados.

A pesar de que algunos fármacos frecuentemente muestran una pobre solubilidad en agua, favoreciendo la sorción en partículas suspendidas en aguas residuales, ellos pueden ser sorbidos a coloides, y así, ser descargados en efluentes (Daughton y Ternes, 1999). Plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) representan una de las mayores fuentes de descargas de fármacos, ya que los sistemas convencionales de tratamiento no están diseñadas para su remoción (Luo *et al.*, 2014).

Algunos de los problemas que podemos esperar debido a la presencia de contaminantes emergentes son:

- Deterioro de la calidad del agua.
- Pérdida de la biodiversidad de los cuerpos de agua por la modificación al ciclo reproductivo.
- Riesgos para la salud pública por mutación y adaptación de patógenos a los antibióticos.
- Restricción al uso de cuerpos de agua.

Objetivo general de este estudio: Evaluar la remoción de microcontaminantes en aguas residuales mediante un reactor aerobio con biomasa inmovilizada utilizando membranas sumergidas.

Objetivos específicos:

- Evaluar el desempeño del sistema de tratamiento para la remoción de materia orgánica, nitrógeno y fósforo.
- Determinar el efecto de los parámetros de operación; tiempo de retención de sólidos, tiempo de residencia hidráulica y la carga orgánica, sobre la remoción de los compuestos emergentes.

5.3. *Marco teórico*

5.4. *El metabolismo humano y los fármacos*

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente. Como consecuencia del rápido desarrollo humano y económico y del uso inadecuado que se le ha hecho, ha sufrido un alarmante deterioro (Gutiérrez, et al., 2014). Debido al amplio consumo de productos farmacéuticos en la sociedad moderna, es posible encontrar este tipo de moléculas en aguas residuales de industrias farmacéuticas, de hospitales y municipales. Sin embargo, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y al ambiente. Aunado a esto, la remediación de aguas contaminadas de diversos orígenes, ha impulsado en los últimos años el desarrollo de nuevas técnicas o tratamientos más específicos y avanzados (Gutiérrez, et al., 2014).

Desde la década del 2000, ha habido un aumento significativo en el número de informes científicos publicados y de política sobre productos farmacéuticos y de higiene personal en el medio ambiente. De hecho, cerca de 15,000 de esos informes se han publicado en los últimos 20 años, con cerca de la mitad publicado en tan sólo los últimos cuatro años (Laurenson *et al.*, 2014). Una multitud de estudios y revisiones por ejemplo, en Reino Unido, Suecia, Corea, Noruega y la Unión Europea, han publicado sobre este tema, la mayoría de los cuales han llegado a conclusiones muy similares (Taylor y Senac, 2014):

- Los productos farmacéuticos ahora pueden detectarse en concentraciones de ng/ L en la mayoría de las aguas superficiales, mientras que anteriormente estaban presentes pero de forma “invisible”.
- La vía principal para el medio ambiente es la excreción de los pacientes, a pesar de los vertidos procedentes de la fabricación, la disposición inadecuada de los productos

farmacéuticos utilizados y la vida expirada de estos productos, también hacen una contribución.

- Las concentraciones son tales que las consecuencias adversas para los seres humanos y los impactos agudos en la vida silvestre son considerados como muy poco probable.
- Los datos son insuficientes para determinar si la exposición a largo plazo a estas concentraciones plantea un riesgo significativo para la salud humana y la vida silvestre.

En un estudio, analizaron las rutas de excreción de 212 fármacos llegando a la conclusión de que un 64% de cada fármaco se excreta vía orina y un 35% vía heces. A su vez, dentro de la orina, un 42% se excreta en su forma metabolizada (Lienert *et al.*, 2007).

La caracterización de las aguas residuales provenientes de la planta depuradora muestra la presencia de contaminantes emergentes en las aguas de vertido. En los vertidos se detectan antiinflamatorios, desinfectantes y puntualmente ansiolíticos y antibióticos. Además, también, se detectan drogas de abuso (Becerril, 2009).

Los contaminantes emergentes son de gran interés científico, ya que sus emisiones en el medio ambiente puede aumentar la presencia de bacterias resistentes (Daughton & Ternes, 1999), además debido a sus propiedades físico-químicas (alta solubilidad en agua y poco biodegradable) son capaces de llegar a cualquier medio natural y representar un grave riesgo para el consumo de agua potable (Janssens, *et al.*, 1997; Knepper T, *et al.*, 1999).

Hoy en día se habla de contaminantes emergentes y se refiere a productos, que alteran las funciones endocrinas (Ankley, *et al.*, 2007). Estos compuestos se pueden clasificar en seis grupos (Virkyute *et al.*, 2010): retardantes de llama bromados, parafinas cloradas, pesticidas polares, compuestos perfluorados, fármacos y productos de higiene personal y drogas. Los estudios sobre contaminantes emergentes son relativamente escasos y recientes, por lo que los conocimientos acerca de su presencia e impacto sobre el medio ambiente y la salud humana se encuentran aún en fase de desarrollo (Patiño *et al.*, 2014).

Estos contaminantes emergentes comprenden los productos farmacéuticos, del cuidado personal, surfactantes, aditivos industriales, plastificantes, plaguicidas y una gran variedad de compuestos químicos que aunque se encuentran en bajas concentraciones son capaces de alterar las funciones endocrinas, es por esa razón que han llegado a ser en la actualidad un serio problema (García *et al.*, 2011).

Estos compuestos se encuentran en bajas concentraciones (generalmente en partes por millón o partes por trillón) y la mayoría siguen sin estar regulados o reglamentados por la mayoría de los países (Kuster, *et al.*, 2008).

El paracetamol (N-acetyl-4-aminophenol), analgésico y antipirético comúnmente utilizado en seres humanos y animales domésticos, ha sido reportado como contaminante emergente en efluentes residuales de Europa y Estados Unidos, en concentraciones de hasta $6 \mu\text{g L}^{-1}$ y $10 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente e incluso más de $65 \mu\text{g L}^{-1}$ en el río Tyne, UK (Roberts y Thomas,

2006; Ikehata K et al 2006; Yang L et al., 2008). Estos hallazgos hacen necesario el desarrollo y optimización de métodos que garanticen la destrucción total o mineralización de estos contaminantes emergentes para evitar riesgos medioambientales y de salud pública (Sánchez, et al., 2014).

5.5. *Consecuencias de los contaminantes emergentes en el medio*

Los “contaminantes emergentes” corresponden en la mayoría de los casos a contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia (Becerril, 2009). Ejemplos relevantes de estos compuestos son los surfactantes, productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, aditivos de las gasolinas, retardantes de fuego, antisépticos, aditivos industriales, esteroides y hormonas y subproductos de la desinfección del agua. Para la mayoría de estos contaminantes emergentes, la incidencia, la contribución de riesgo y los datos eco toxicológicos, son deficientes, así que es difícil predecir qué efectos de salud pueden tener en seres humanos y organismos acuáticos (Barceló, 2003).

Los compuestos emergentes presentan efectos significativos alterando al sistema endocrino y bloqueando o perturbando las funciones hormonales, afectan a la salud de los seres humanos y de especies animales aun cuando se encuentran en tan bajas concentraciones (García *et al.*, 2011).

Las dosis requeridas para producir efectos fisiológicos o psicológicos en el hombre son en general bajas, de ahí que la presencia de estos compuestos en el medioambiente, aunque sea en concentraciones muy bajas, pueda resultar peligrosa para los organismos acuáticos que se encuentran expuestos desde los primeros estadios de desarrollo. Por otro lado, el destino y transporte de las drogas y sus metabolitos en el medio acuático también se desconoce. A la vista de las propiedades físico-químicas cabe esperar que la mayor parte de estos compuestos se encuentre fundamentalmente en la fase acuosa, ya que la mayoría son bastante polares, sin embargo, la familia de los cannabinoides, son más lipofílicos y podrían tender a bioacumularse en los organismos o a concentrarse en los sedimentos.

La presencia de contaminantes emergentes o recientemente identificados en nuestros recursos hídricos es motivo de preocupación para la salud y seguridad en el ambiente (García *et al.*, 2011). El tratamiento al que es sometido el agua en la depuradora se ha mostrado eficaz en la eliminación de ciertas familias de contaminantes como la cafeína, analgésicos y reductores de colesterol (Becerril, 2009).

Se ha reportado que el diclofenaco afecta a los tejidos de las branquias y de riñones en peces de agua dulce, lo que sugiere un posible riesgo para este tipo de poblaciones (Hoeger, et al., 2005). Así mismo, pesticidas como Dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) ha causado efectos hormonales provocando adelgazamiento en la cascara de huevo de diferentes especies, daños en la función reproductiva en el hombre y cambios de comportamiento en humanos (Colborn, 2002).

Por su lado, antibióticos como penicilina, sulfonamidas y tetraciclinas causan resistencia en patógenos bacterianos (Witte, 1998). Aunque estos contaminantes los encontramos en muy bajas concentraciones sus efectos son significativos, por lo que es necesario implementar adecuados diseños de tratamientos de aguas para su eficiente remoción (García *et al.*, 2011).

Los fármacos comprenden una gran clasificación de compuestos orgánicos predominantes. La gran variedad de compuestos en uso y su actividad fisiológica, aunado a sus características químicas contribuyen a su persistencia y a su amplia distribución en el ambiente. Todos los fármacos administrados son excretados en varios estados y descargados directamente en el sistema de alcantarillado. Estos compuestos se distribuyen en el agua residual y entonces su concentración es afectada en los sistemas de tratamiento de aguas residuales, dependiendo de sus propiedades físicas y químicas, incluyendo la solubilidad en agua, volatilidad y la lipofilicidad. Así, la concentración de los compuestos emergentes se ve afectada a lo largo del tren de tratamiento, removiéndose en el sedimentador primario (cuando las propiedades de sorción permiten a la molécula quedar inmersa en los sólidos removidos en el reactor) o degradándose en los ambientes biológicos oxidativos, lo que depende de su susceptibilidad a la degradación biológica. Siendo así que algunos compuestos pueden ser degradados mientras otros pueden persistir (Khan y Ongerth, 2004).

La contaminación por fármacos en cada país está íntimamente relacionada con los índices de venta y consumo. Un estudio en una población en Hidalgo, México estableció que, dentro de los fármacos vendidos sin receta, los cinco más solicitados en México son naproxeno, paracetamol, ibuprofeno, ácido acetilsalicílico y diclofenaco con cantidades que oscilan entre 6 y 30 Kg al año, de los cuales los primeros dos son hepatotóxicos y el ibuprofeno ha demostrado actividad genotóxica (Rodríguez-Anaya *et al.*, 2015).

En general, a la entrada de aguas a la PTAR, se encontraron positivos en compuestos como ibuprofeno, ketoprofeno, progesterona, carbamazepina, paracetamol, sulfametozol, diazepam, cenfibrozil, genfibrozil, esteroides, FFBS y PFOS, drogas de abuso y sus metabolitos: EDDP, cocaína y su metabolito BE, cannabis y su metabolito (Becerril, 2009).

Los CE se han estudiado durante décadas y, en consecuencia, se tiene un razonable conocimiento sobre su presencia y destino en el medio acuático. En los últimos años la preocupación en torno a estos productos se centra en los metabolitos, productos de degradación, que han sido en su mayor parte ignorados hasta la fecha y que se ha visto que pueden ser más tóxicos que los compuestos a partir de los cuales se generan (Geerdink, et al., 2002; Sinclair & Boxall, 2003; Kolpin, et al., 1998). Algunas de estas sustancias orgánicas como los pesticidas, están prohibidas ya que son persistentes, bioacumulables y poseen características de toxicidad capaces de ocasionar efectos adversos al ambiente y a la salud como cáncer hepático y defectos congénitos en personas y animales (ATSDR. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2002).

Se necesita más información respecto a la obtención de eficiencias de remoción de los CE en condiciones donde los mecanismos de remoción (volatilización, sorción y transformación química y biológica) son influenciados por las características del contaminante a remover

(físico-químicas y de degradación) y el papel de las propiedades de la biomasa (diversidad microbiana, estructura de los arreglos, actividad enzimática, etc.).

5.6. Tecnologías de remoción de emergentes

La creciente demanda que tiene las aguas contaminadas por residuos no tratados, han ido incrementando conforme a los años. Se han identificado numerosas sustancias orgánicas, tóxicas, y no biodegradables tanto en aguas residuales como en ríos y otras corrientes superficiales e incluso en aguas potables tratadas. Esto ha generado la necesidad de generar e implementar nuevas tecnologías para su remediación (García, et al., 2014).

Los fármacos son eliminados del cuerpo humano después de ser parcial o completamente convertidos a metabolitos solubles o, en algunos casos sin ser metabolizados aún (Khan y Ongerth, 2004). Dos fases pueden ser distinguidas en varias rutas de biotransformación. La fase uno incluye la adición de grupos funcionales reactivos por oxidación, reducción o hidrólisis. La fase dos consiste en la conjugación de los grupos reactivos presentes tanto en la molécula original como en la molécula resultado de la fase uno. Comúnmente, los conjugados de glucurónido y sulfato de los fármacos originales son los principales metabolitos de la fase dos. Estos sustituyentes metabólicos dejan la mitad del fármaco original biológicamente activa o intacta. Alguna evidencia sugiere que los productos metabólicos de algunas drogas (principalmente conjugados de glucurónido y sulfato) pueden hidrolizarse al menos parcialmente en las aguas residuales, lo que aumenta la contribución excretada a las concentraciones ambientales de la sustancia.

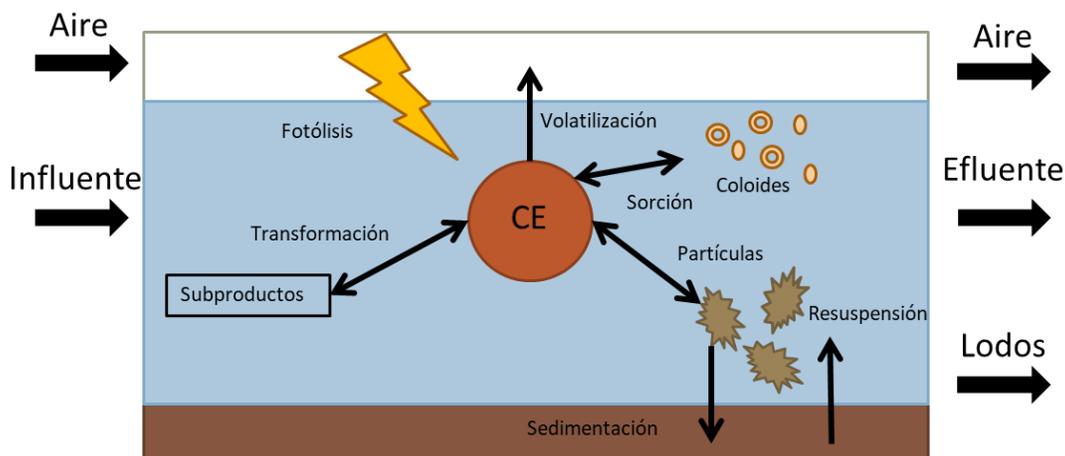


Figura 1. Mecanismos que afectan la concentración de los CE en aguas residuales, modificado de Clouzot et al., 2013.

Biodegradación y sorción son los más importantes mecanismos en la remoción de los fármacos en el proceso del tratamiento biológico. Biodegradación ha sido identificada como la mayor ruta de remoción de estos tipos de CE, en particular para fármacos hidrofílicos no persistentes (Ternes y Joss, 2007; Majewsky et al., 2011). La estructura de los compuestos juega un papel muy importante en su resistencia a la biodegradación. Los microcontaminantes persistentes contienen halógenos o grupos funcionales aceptores de

electrones. En contraste, la alta eficiencia en la remoción de la mayoría de los compuestos con grupos funcionales donadores de electrones. Sin embargo, el análisis detectó muchas excepciones los cuales siguen sin explicación dada la falta de conocimiento sobre los compuestos (Tadkaew *et al.*, 2011). Los estudios han mostrado que la biodegradación de farmacéuticos en aguas residuales es debido a la actividad metabólica de los microorganismos autótrofos, mientras que los organismos heterótrofos degradan los farmacéuticos por vía de mecanismos de cometabolismo más metabolismo (según la carga orgánica a la que se les exponen, obligando a usar los fármacos como fuente de carbono). Si los compuestos están presentes en niveles traza, no se reflejará un crecimiento microbiano derivado de la degradación del CE, y su degradación se deberá totalmente a la actividad cometabólica (Tran *et al.*, 2013). Sin embargo, en condiciones de baja carga orgánica a altos tiempos de retención de sólidos, pueden obligar a los microorganismos a usar a los fármacos como fuentes de carbono (Maeng *et al.*, 2013). Altas tasas de remoción son alcanzadas con un tiempo de retención de sólidos mayor a 10 días; valores altos favorecen el desarrollo de consorcios nitrificantes de lento crecimiento

Las propiedades fisicoquímicas de los compuestos emergentes pueden derivar análisis sobre su concentración y movilidad en el reactor. La biodegradabilidad (K_{biol}) y los coeficientes de partición o distribución entre fases sólidas y líquidas (K_d) son considerados para determinarlo (Fatta-Kassinos *et al.*, 2010).

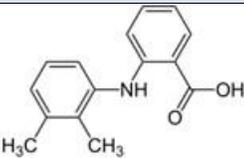
- Compuestos con alta K_{biol} son transformados eficazmente independientemente de las condiciones operacionales.
- El grado de transformación de compuestos con K_{biol} moderada y K_d baja será proporcional al TRH del sistema.
- Compuestos con baja K_{biol} y altos valores de K_d son retenidos en el tanque de aireación por sorción y transformados significativamente cuando los TRS son lo suficientemente altos para permitir una degradación biológica.
- Compuestos con valores de K_{biol} y K_d moderados son moderadamente transformados durante el proceso biológico, siendo la remoción positivamente afectada y dependiente del TRS.
- Compuestos con bajas tasas de K_{biol} y K_d no son removidos ni transformados bajo condiciones de operación convencionales.
- La transformación biológica de compuestos cuya K_{biol} es moderada, depende de parámetros a los que la biomasa se desempeña en una cinética de pseudo primer orden, tales como temperatura y concentración de lodos.
- La diversidad microbiana influye en la degradación de ciertos microcontaminantes cuando estos son considerados recalcitrantes (baja K_{biol}) en procesos de lodos activados.
- Remoción de sustancias ácidas que son parcialmente desprotonadas a pH neutral, puede ser potenciada mediante la adición de coagulantes catiónicos.

- Remoción de sustancias ionizables durante el tratamiento primario puede ser controlada mediante el pH, por lo cual puede ser factible la sorción.
- Remoción de compuestos lipofílicos (alta K_d), puede ser potenciado durante el tratamiento primario en presencia de grasas por adsorción.

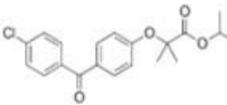
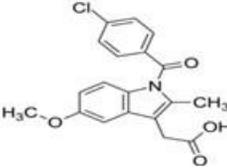
Una vez liberado al ambiente, los microcontaminantes son sujetos a diferentes procesos, así como su distribución entre diferentes fases, degradación biológica y abiótica. Estos procesos contribuyen a su eliminación y afecta su biodisponibilidad. La dilución, degradación y procesos de sorción. Considerando la descarga de los productos farmacéuticos (por ejemplo disruptores endocrinos) a la superficie del agua, la repartición en fase sólida (sólidos en suspensión o conjunto de sedimentos) y la biota disminuirá su presencia en la columna de agua. La variación temporal puede afectar la presencia de los productos farmacéuticos en las aguas superficiales por los parámetros, la actividad microbiana, la temperatura y la precipitación. El rol de los procesos antes mencionados en el destino de los microcontaminantes, depende de las propiedades físico-químicas de esos compuestos (polaridad, solubilidad en el agua, presión de vapor) (las cuales se exponen en la tabla 1) y en el tipo de ambiente (natural o mecánico), donde los microcontaminantes estén presentes (agua subterránea, superficial, sedimentos, sistemas de tratamiento de aguas residuales e instalaciones de agua potable). Como resultado, diferentes reacciones de transformación pueden llevarse a cabo, produciendo metabolitos que frecuentemente difieren en su comportamiento en el medio ambiente y los perfiles ecotoxicológicos de sus precursores. Así, muchos efectos de esos compuestos en organismos acuáticos han sido reportados como toxicidad crónica y aguda, disrupción endócrina, bioacumulación y biomagnificación.

Los componentes activos de los medicamentos son moléculas complejas con pesos moleculares entre 200 a 500/1000 Da, que son desarrollados y usados debido a su actividad biológica específica (Kümmerer, 2009). Un gran número de compuestos farmacéuticos (más de 4,000 en Europa) son descargados al medio ambiente después del uso humano y veterinario (Mompelat *et al.*, 2009). En contraste a los otros compuestos emergentes, cuyas concentraciones deberán disminuir en un futuro debido a leyes y normas regulatorias, el uso de los farmacéuticos, se espera, incrementará debido a sus beneficios a la salud pública.

Tabla 6 Propiedades físicoquímicas de los fármacos propuestos en el estudio.

Contaminante emergente	Estructura	Peso molecular (g/mol)	Clasificación	Solubilidad en agua a 25°C (mg/L)	pKa	Log K_{ow}	Constante de la Ley de Henry atm·m ³ /mol
Ácido Mefenámico		241.285	Neutro	20 (Yalkowsky y Dannenfelser, 1992)	4.2 (Sangster, 1997)	5.12 (Hansch <i>et al.</i> , 1995)	2.57X10 ¹¹ (Meylan y Howard, 1991)

Contaminante emergente	Estructura	Peso molecular (g/mol)	Clasificación	Solubilidad en agua a 25°C (mg/L)	pKa	Log K _{ow}	Constante de la Ley de Henry atm·m ³ /mol
Fluoxetina		309.3	Neutro	60.3 (Meylan <i>et al.</i> , 1996)	9.8 (Viswanadhan <i>et al.</i> , 1989)	4.05 (Adlard <i>et al.</i> , 1995)	8.9x10 ⁸ (Meylan y Howard, 1991)
Metroprolol		267.364	Neutro	16.9 (McFarland <i>et al.</i> , 2001)	9.67 (Viswanadhan <i>et al.</i> , 1989)	1.88 (Hansch <i>et al.</i> , 1995)	1.4x10 ¹³ (Meylan y Howard, 1991)
Ibuprofeno		206.29	Ácido	21 (Yalkowsky y Dannenfelser, 1992)	4.4 (Khan y Ongerth, 2004)	3.97 (Khan y Ongerth, 2004)	15x10 ⁷ (Meylan y Howard, 1991)
Naproxeno		230.26	Ácido	15.9 (Yalkowsky y Dannenfelser, 1992)	4.2 (Khan y Ongerth, 2004)	3.18 (Khan y Ongerth, 2004)	3x10 ⁻¹⁰ (Khan y Ongerth, 2004)
Gemfibrozil		250.34	Ácido	10.93 (Meylan <i>et al.</i> , 1996)	4.8 (Khan y Ongerth, 2004)	4.77 (Khan y Ongerth, 2004)	1x10 ⁻⁸ (Khan y Ongerth, 2004)
Diclofenaco		296.16	Ácido	2425 (Meylan <i>et al.</i> , 1996)	4.5 (Khan y Ongerth, 2004)	4.51 (Khan y Ongerth, 2004)	5x10 ⁻¹² (Khan y Ongerth, 2004)
Acido clofibrico		214.65	Ácido	340 (Meylan <i>et al.</i> , 1996)	3 (Ramos, 2009)	2.85 (Meylan y Howard, 1991)	2.19x10 ⁻⁸ (Meylan y Howard, 1991)
Fenoprofeno		242.28	Ácido	1.66 (Meylan <i>et al.</i> , 1996)	7.3 (Merk Index, 1996)	3.6 (Meylan <i>et al.</i> , 1996)	1.28x10 ⁻⁹ (Meylan y Howard, 1991)

Contaminante emergente	Estructura	Peso molecular (g/mol)	Clasificación	Solubilidad en agua a 25°C (mg/L)	pKa	Log K _{ow}	Constante de la Ley de Henry atm·m ³ /mol
Fenofibrato		360.84	Ácido	0.41 (Meylan <i>et al.</i> , 1996)		5.19 (Meylan <i>et al.</i> , 1996)	4.46x10 ⁻⁹ (Meylan y Howard, 1991)
Indometacina		357.8	Ácido	0.93 (Yalkowsky y Dannenfelser, 1992)	4.5 (Hansch <i>et al.</i> , 1995)	4.27 (Hansch <i>et al.</i> , 1995)	3.13x10 ⁻¹⁴ (Meylan y Howard, 1991)

El primer estudio de los medicamentos en muestras ambientales apareció en 1970 (Hignite y Azarnoff, 1977). La investigación subsecuente sobre los efectos de esos compuestos en el medio ambiente empezó en 1990, cuando se descubrió que algunos de esos compuestos interfieren en los ecosistemas a niveles de concentraciones de unos pocos microgramos por litro (Halling-Sørensen *et al.*, 1998). En paralelo, durante esa década la primera optimización de los métodos analíticos fue desarrollado para la determinación de bajas concentraciones de los contaminantes emergentes en muestras ambientales (Ternes, 1998).

A lo largo de la historia las plantas de tratamiento de aguas residuales han sido diseñadas para la eliminación de materia orgánica y ciertos tipos de contaminantes, especialmente los que se especifican en las normas oficiales. Sin embargo, el estudio de nuevos contaminantes como los emergentes, los cuales poseen una amplia gama de propiedades químicas, requieren de tratamientos avanzados para una segura incorporación de las aguas residuales al medio ambiente (García *et al.*, 2011).

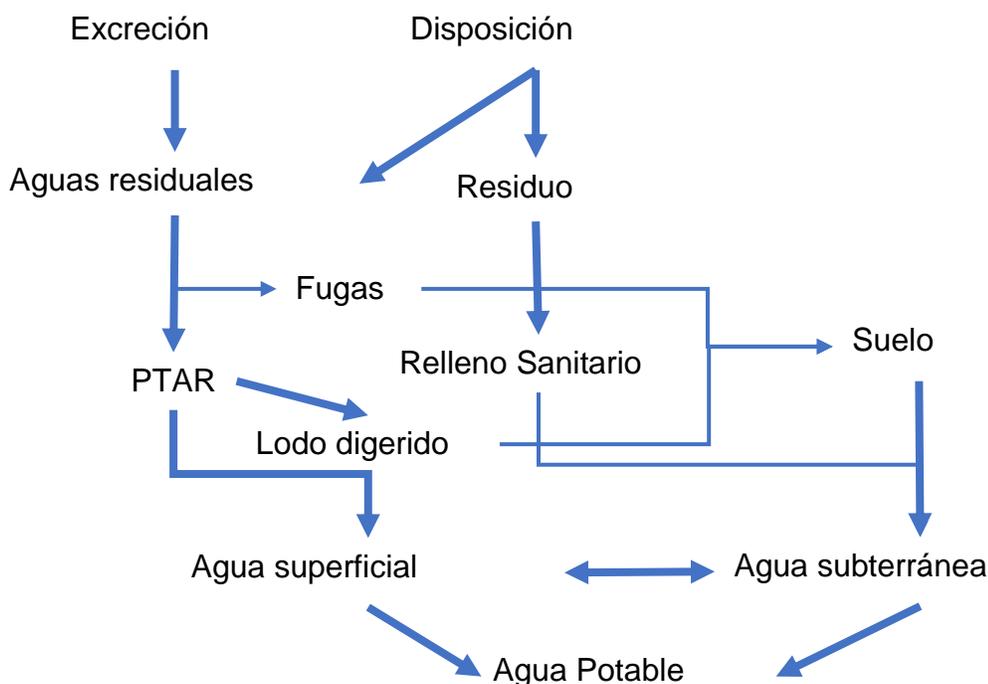


Figura 2. Rutas de incorporación de los fármacos a los cuerpos de agua. Modificado de (Ternes, 1998)

Diversos tratamientos han sido aplicados para la eliminación de estos contaminantes; como adsorción por carbón activado, procesos de oxidación (ozono y peróxido de hidrógeno), coagulación/flotación, procesos biológicos como lodos activados y filtración por membranas. Los procesos por medio de carbón activado y membranales han demostrado ser los más eficientes para la remoción de contaminantes emergentes. Así también son varias las investigaciones que demuestran el gran potencial de los sistemas avanzados para la remoción de contaminantes emergentes, los cuales son principalmente utilizados como un pre y/o post tratamiento para obtener un agua con mayor biodegradabilidad. Desafortunadamente la mayoría de las plantas tratadoras de aguas no cuentan con estos tipos de sistemas por lo que estos contaminantes emergentes están siendo arrojados al ambiente, es por eso la importancia de implementar diversas tecnologías para lograr un buen tratamiento de estos compuestos y una mejora al medio ambiente (García *et al.*, 2011).

La mayoría de los procesos experimentales producen residuos peligrosos, los cuales necesitan ser confinados o incinerados, además de que esto conlleva a hacerlo menos atractivos bajo la ética de la sustentabilidad (Durrán, *et al.*, 1999). La remoción biológica de emergentes es principalmente usada para disminuir los niveles de concentración de estos a la salida de aguas residuales municipales tratadas.

5.6.1. Tratamientos fisicoquímicos

Diferentes tratamientos fisicoquímicos como coagulación, flotación y cloración se han utilizado para eliminar contaminantes emergentes en aguas residuales (García *et al.*, 2011). En un estudio realizado a nivel laboratorio utilizando diversos tratamientos (coagulación/flotación, suavización con cal, ozonación, cloración y adsorción con carbón activado granular (CAG)) se analizó la eliminación de 30 diferentes compuestos farmacéuticos, no se obtuvo una remoción significativa (<20%) con los procesos de coagulación/flotación ni suavización con cal, pero si un buen resultado con carbón activado granular y oxidación por ozono y cloración (>90%) (Westerhoff, et al., 2005). Estos resultados concuerdan con (Adams, et al., 2002), donde compuestos farmacéuticos (carbadox, sulfadimetoxina, trimetoprim) no fueron removidos utilizando coagulantes como sulfato de aluminio y sulfato férrico. De igual manera en otros estudios, la coagulación resultó ineficiente para la eliminación de diclofenaco, carba, azepina, ibuprofeno y ketoprofeno (Petrovic, et al., 2003; Vieno, et al., 2006).

Otras investigaciones concuerdan que procesos de adsorción por carbón activado y tratamientos de oxidación son efectivos para remover contaminantes emergentes (Filale, et al., 2004; Westerhoff, et al., 2005) y esto se debe a las interacciones hidrofóbicas con los compuestos orgánicos polares (Ying, et al., 2004), aunque diversas causas reducen el alcance de la separación por carbón activado, como la competencia por sitios activos en la superficie y/o el bloqueo de los poros con otras partículas, sin embargo, resulta ser el adsorbente más eficaz, especialmente para aguas residuales que contienen materia orgánica refractaria y compuestos no biodegradables. (Schafer, et al., 2003) utilizó CAG y obtuvo la remoción de más del 90 % con varios compuestos emergentes. Otro estudio comparó coagulación y adsorción por carbón activado para eliminar estrógenos donde se afirma que este último proceso resultó el más eficiente logrando una remoción mayor al 90%, incluso mejor que un sistema de nanofiltración por membranas (Bodzek & Dudziak, 2006).

Por otro lado los procesos de oxidación por ozono y cloración resultan ser una buena alternativa, sin embargo, al reaccionar con diferentes químicos se pueden generar subproductos de efectos desconocidos (García *et al.*, 2011). Estos procesos se recomiendan para una baja carga de carbono orgánico disuelto (COD) ya que este parámetro representa una fuerte influencia en el proceso (Huber, et al., 2005).

Los procesos de oxidación por ozono se caracterizan por el ataque directo de ozono sobre los compuestos e/o indirectamente por la generación de radicales hidroxilos (OH•), los cuales se caracterizan por un gran potencial de oxidación lo que representa una buena alternativa para el tratamiento de contaminantes (Trujillo, et al., 2010). Aunque los sólidos suspendidos (SS) incrementan la demanda de ozono, la influencia en general es menor, ya que, en un tratamiento dado, una dosis de 5 mg/l es suficiente para altas concentraciones de SS (Huber, et al., 2005).

5.6.2. Tratamientos biológicos.

Tratamientos convencionales como sistemas de lodos activados o filtros biológicos percoladores pueden rápidamente convertir diversos compuestos orgánicos en biomasa que

posteriormente por medio de clarificadores pueden ser separados. Sin embargo, no sucede lo mismo con moléculas como los emergentes (García *et al.*, 2011). En un agua residual de una planta tratadora en Suiza se encontraron compuestos como diclofenaco, naproxeno y Carbamazepina, con una eficiencia de remoción de un 69, 45 y 7% respectivamente (Tixier, et al., 2003). También se realizó la degradación de pesticidas (isoproturon, terbutilazina, mecoprop y metamitrona) a nivel laboratorio, donde se alcanzó casi el 100% de remoción, pero con un largo tiempo de adaptación de los lodos activados. En una planta de tratamiento de aguas residuales convencional esto representa una desventaja ya que la utilización de plaguicidas es realizada durante un corto periodo y cuando el lodo activado recibe una carga de estos contaminantes no se encuentra aclimatado para una remoción satisfactoria (Nitscheke, et al., 1999). Un largo período de aclimatación (alrededor de 4 meses) se observó a nivel laboratorio en reactores batch para la eliminación del plaguicida 2,4-D, donde se obtuvo prácticamente una completa eliminación (>99%) (Mangat & Elefsiniotis, 1999). En una planta de tratamiento de aguas residuales convencional esto representa una desventaja, ya que la utilización de plaguicidas es realizada durante un corto periodo, y cuando el lodo activado recibe una carga de estos contaminantes no se encuentra aclimatado para una remoción satisfactoria (Nitscheke, et al., 1999)

Debido a todos los estudios sobre la presencia de emergentes en efluentes de tratamientos biológicos, se ha monitoreado en el reino unido la remoción de los PhCs en varias etapas del proceso en las aguas residuales urbanas, aguas superficiales y en aguas potables y para evaluar las capacidades de remoción de los procesos más comunes, estos generalmente son limitados a un número específico de compuestos, en particular a antibióticos (principalmente ciprofloxacino, sulfametoxazol, etc.) y antiinflamatorios/analgésicos (paracetamol, ibuprofeno y diclofenaco) (Barceló y Alastuey, 2012) (Brooks & Huggett, 2012).

5.6.3. Procesos avanzados

Los tratamientos biológicos se han catalogado como la tecnología más viable en el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, solo generan una remoción parcial de contaminantes emergentes los cuales en la mayoría son descargados en los efluentes de las plantas tratadoras. Es por esta razón que hoy en día se busca tecnología más eficiente no solo para el tratamiento de aguas residuales, sino también para agua de consumo. En los últimos años se han estudiado sistemas membranales ya sea biológicos (MBRs) o no biológicos (osmosis inversa, ultrafiltración y nanofiltración) y procesos de oxidación avanzada (POA), estos sistemas son considerados como los más apropiados para remover concentraciones traza de contaminantes emergentes (García *et al.*, 2011).

Los reactores biológicos de membrana (MBR) son considerados como una mejora al tratamiento microbiológico de aguas residuales, sin embargo debido a cuestiones económicas es limitada su aplicación como en plantas tratadoras de aguas industriales o municipales (García *et al.*, 2011). Estos sistemas presentan considerables ventajas a los tratamientos biológicos convencionales debido a que se genera una baja carga de lodo en términos de DBO, lo que hace que las bacterias se vean obligadas a mineralizar los compuestos orgánicos de poca biodegradabilidad, además el largo tiempo de vida del lodo da a las bacterias tiempo suficiente para adaptarse al tratamiento de sustancias resistentes (Cote, et al., 1997).

Tabla 7 Principales diferencias entre un sistema de lodos activados convencional a un BRM

	Lodos activados convencional	Bioreactores de membrana
Mecanismo de separación s l⁻¹	Clarificador secundario	Membranas de MF/UF
Película delgada	No requerida	Requerida (1-3 mm)
Volumen del reactor	Mayor	Menor
Tamaño de la planta	Grande	Compacta
Concentración típica de SSV en licor mezcla	1,500 – 3,000 mg l ⁻¹	4,000 – 20,000 mg l ⁻¹
Carga orgánica volumétrica (kg CODm⁻³d⁻¹)	0.4 – 0.8	0.8 – 1.5
Producción de lodos	0.6 KgSSV Kg DBO ₁ ⁻¹	0-0.3 KgSSV Kg DBO ₁ ⁻¹
Tiempo de retención celular	3 – 15 días	20 – 60 días
Tamaño de los flóculos	~60 µm	< 40 µm
Requerimiento de aireación	Oxidación de materia orgánica	Oxidación de M.O. + Oxidación de nitrógeno + Control de ensuciamiento
Flujo de recirculación del lodo activado (% del influente)	50 – 100	300 – 500
Calidad del efluente	Tratamiento secundario	Tratamiento terciario
SST efluente	40 mg/L	<1 mg/L
Lodos residuales	Clarificadores secundarios	Licor mezcla de BRM

Un BRM es un sistema biológico de tratamiento de agua residual, donde la membrana constituye el límite físico que separa la zona donde se produce la degradación biológica de

los contaminantes y la zona del agua tratada, libre de contaminantes y microorganismos. La acción de las membranas garantiza un efluente de alta calidad favoreciendo las condiciones necesarias para su reutilización (Zuriaga y Bes, 2010). En un estudio se logró remover más del 90% de nonifenol y bisfenol utilizando tres unidades de MBRs y una unidad externa de ultrafiltración seguida de una absorción por medio de carbón activado granular (CAG), este sistema fue implementado para un agua residual proveniente de una planta de lixiviados de residuos vegetales (Wintgens, et al., 2002), en este mismo trabajo también se sugirió como alternativa, un módulo de membrana de nanofiltración seguido del tratamiento de MBRs donde se logró la retención del 70% de estos compuestos emergentes.

6. Procesos biológicos con biomasa fija y membranas

El material poroso en un reactor funciona como soporte sobre el que crecen bacterias. Conforme el agua residual pasa a través del lecho, las bacterias se nutren del material orgánico y de oxígeno disuelto. Como consecuencia del aumento poblacional de las bacterias se forma una especie de costra (biopelícula) sobre la superficie del empaque, presentando un aspecto gelatinoso, espesor uniforme y estratificado que con frecuencia es de color gris a gris café, que se oscurece en algunos casos (Moeller *et al.*, 2015).

La capa superficial de los microorganismos o bacterias consume rápidamente el oxígeno, por lo que frecuentemente se encuentran zonas anaerobias en el interior de la biopelícula. Cuando se desprende la biopelícula, esta es arrastrada por el agua tratada hasta el fondo del filtro llegando hasta la salida del reactor y es separada por medios físicos.

Los flóculos son los responsables de la remoción de la materia contaminante, están conformados por microorganismos tales como bacterias y protozoos. La fuente de alimentación puede estar en forma soluble o como materia particulada que es primeramente solubilizada por la acción de los microorganismos (Horan, 2013).

En el campo del tratamiento de aguas residuales, la tecnología de membranas en un principio, estaba limitada a tratamientos de afino o sistemas terciarios dentro del proceso convencional. La microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y la ósmosis inversa se utilizaban en áreas donde había requerimientos de vertido muy rigurosos o donde se pretendía reutilizar el agua depurada. Los factores principales que limitaban el desarrollo de la tecnología de membrana eran el elevado coste de inversión y de operación. Por lo que con el desarrollo de módulos de membrana menos costosos y más efectivos junto con el endurecimiento de los requisitos de vertido han hecho que surja un nuevo concepto de tratamiento biológico: el biorreactor de membrana (Zuriaga y Bes, 2010). La tecnología de biorreactor de membrana (BRM) combina el proceso de degradación biológica usando biomasa en estado suspendido con una separación sólido-líquido por filtración utilizando una membrana. El uso de la tecnología de membranas de micro y ultrafiltración (con tamaño de poro que oscila desde 0.05 hasta 0.4 micras) en los sistemas de BRM permite la retención física completa de flóculos bacterianos y prácticamente todos los sólidos suspendidos en el biorreactor. De esta manera se pueden obtener altas concentraciones de sólidos suspendidos dentro del biorreactor que permite un funcionamiento con altas cargas orgánicas volumétricas (Kimura, et al., 2005).

Una membrana es una lámina semipermeable que permite el paso selectivo de sustancias a través de ella. El flujo de estas sustancias puede venir determinado por diferentes fuerzas impulsoras, principalmente: la presión, concentración y potencial eléctrico. La selectividad permitirá enriquecer o empobrecer una corriente o carga en una o varias sustancias (Zuriaga y Bes, 2010).

El alimento se introduce en un módulo en el que se encuentra la membrana, y de él se obtienen dos corrientes: el agua filtrada, denominada permeado, constituye el agua tratada (que contendrá a las sustancias que permite pasar la membrana), mientras el rechazo de la membrana (biomasa) queda en el reactor, agitado por aire, formando el licor de mezcla. Una vez alcanzada la concentración de biomasa deseada en el reactor se extrae una corriente de fangos concentrados para mantener el régimen estacionario en la operación (Zuriaga y Bes, 2010).

En los BRM no se da el problema de la sedimentabilidad de la biomasa que se daba en el sedimentador de fangos activos convencional. Por ello, en los BRM se puede utilizar en el reactor una concentración alta de biomasa, lo que hace que el sistema resulte más compacto y efectivo en la eliminación de sustrato. Sin embargo, tal concentración no puede ser excesivamente alta debido a diversos tipos de problemas, tales como la limitación en la transferencia de oxígeno, el incremento de la viscosidad, los cambios en los mecanismos de ensuciamiento de las membranas, etc. (Zuriaga y Bes, 2010), por lo que el uso de materiales de empaque para la creación de biopelículas y obtener un régimen de biomasa fija es una opción.

Lodos activados con remoción simultánea de fósforo y nitrógeno aparecen como una de las tecnologías más eficientes junto a los MBR's, cuando se combina con la remoción de nitrógeno, en términos de remoción de CE. Sin embargo, existe un sesgo derivado de la limitada información disponible sobre los parámetros operacionales de estos sistemas, como por ejemplo los procesos de biomasa fija y biofiltros. Los sistemas MBR basados en la combinación de biomasa suspendida con membranas de filtración ha ganado aceptación en la industria, sin embargo, la mejora en la remoción de emergentes no es lograda debido a fenómenos de filtración debido a los mecanismos de exclusión por tamaño (Hai *et al.*, 2014).

En un biorreactor de membranas para el tratamiento de aguas residuales, el tratamiento con lodos activados es el responsable de la biodegradación de los componentes orgánicos y el sistema de membranas separa físicamente los sólidos del líquido (Hoinkis *et al.*, 2012). Los reactores biológicos de membrana han reportado ser mucho más eficiente que los reactores clásicos de lodos activados (Kimura *et al.*, 2007; Radjenović *et al.*, 2009) y, en el peor desempeño, estos sistemas mantienen eficacias a niveles de tratamiento con lodos activados (Clara *et al.*, 2005; Joss *et al.*, 2005).

Al no existir problemas de sedimentabilidad de la biomasa, en los BRM se puede llevar a cabo el proceso de eliminación de nutrientes (especialmente nitrógeno) por vía biológica en una sola etapa, de forma que incrementando el tiempo de residencia celular en el reactor se consigue eliminar la materia orgánica biodegradable y conseguir la nitrificación del nitrógeno amoniacal; la recirculación hacia una zona anóxica permite realizar el proceso de desnitrificación. De esta forma, el permeado estará libre de materia orgánica y de nitrógeno.

Para la remoción de fármacos, la actividad nitrificante contribuye a la transformación de estos a la par de la oxidación del nitrógeno amoniacal. Una buena actividad nitrificante incrementa la biodegradación de fármacos como ibuprofeno, naproxeno, trimetoprim, eritromicín y fluoxentina, el cometabolismo parece empezar la biotransformación a través de la enzima amonio monooxigenasa, la cual es catalizada, al igual que otras, en el primer paso de la nitrificación, cuyas actividades están potenciadas por las altas tasas de nitrificación que pueden intervenir en la biotransformación (Fernandez-Fontaina *et al.*, 2012).

Por otro lado, reportan una alta degradación de ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, diclofenaco, ácido mefenámico, gemfibrozil, carbamazepina, sulfametoxazol y paracetamol debida a la actividad heterotrófica en biorreactores.

7. Metodología

Durante la primera etapa del proyecto se realizó una búsqueda exhaustiva de toda la información relevante acerca de la problemática de los contaminantes emergentes en aguas de vertido. De este modo fue posible identificar la naturaleza de los contaminantes presentes en cada caso, propiedades físico-químicas, las técnicas analíticas utilizadas para su detección y los principales tratamientos alternativos adecuados para su eliminación. Se determinaron los procedimientos necesarios para la operación de reactores biológicos de membrana.

8. Selección de fármacos

La selección fármacos a trabajar se ha realizó con base en la bibliografía analizada y a las técnicas analíticas desarrolladas por el departamento de calidad del agua del IMTA. Estudios han demostrado la presencia de fármacos, productos de higiene personal y drogas en las aguas residuales. Ejemplos de estos compuestos son la carbamazepina (fármaco de uso psiquiátrico empleado como antiepiléptico y en transtorno bipolar), el diclofenaco (analgésico, antiinflamatorio), el clotrimidazol (antimicótico), etc. (Peñate *et al.*, 2009). Sin embargo, por el momento, no han sido incluidos en la legislación en aguas.

La contaminación por fármacos en cada país está íntimamente relacionada con los índices de venta y consumo. En España los grupos terapéuticos más consumidos, según el sistema nacional de salud, son los analgésicos, antihistamínicos y los antidepresivos (Becerril, 2009). En el estudio realizado por (Gros *et al.*, 2007) en aguas de entrada a siete PTAR españolas, los grupos detectados a mayores concentraciones fueron los antiinflamatorios no esteroideos, los reguladores de lípidos, los β -bloqueadores y los antihistamínicos. De hecho, los valores detectados oscilaron entre 1 y 5 g/día/1000 habitantes. Otros estudios realizados en otros países revelaron similares grupos detectados. El fármaco por excelencia es el Ibuprofeno ya que puede ser adquirido sin receta médica, sin embargo, en la tabla 3 se presenta un reporte de los fármacos frecuentemente presentados en las aguas residuales, cubriendo toda la gama de la clasificación química y terapéutica.

Tabla 8 Fármacos reportados en aguas residuales.

COMPUESTO	FAMILIA
Ibuprofeno	Analgésicos y antiinflamatorios

COMPUESTO	FAMILIA
Ketoprofeno	Analgésicos y antiinflamatorios
Naproxeno	Analgésicos y antiinflamatorios
Diclofenaco	Analgésicos y antiinflamatorios
Indometacina	Analgésicos y antiinflamatorios
Ácido acetilsalicílico	Analgésicos y antiinflamatorios
Ácido salicílico	Analgésicos y antiinflamatorios
Acido mefenámico	Analgésicos y antiinflamatorios
Gemfibrozil	Reguladores de lípidos y del colesterol
Bezafibrato	Reguladores de lípidos y del colesterol
Ácido Clofíbrico	Reguladores de lípidos y del colesterol
Carbamazepina	Uso psiquiátrico
Sulfametoxazol	Antibióticos
Fluoxetina	Antidepresivo
Ofloxacin	Antibióticos
Ciprofloxacina	Antibióticos
Norfloxacina	Antibióticos
Trimetoprim	Antibióticos
Atenolol	β -bloqueadores
Metoprolol	β -bloqueadores
Sotalol	β -bloqueadores
Propranolol	β -bloqueadores

Fuente: Contaminantes emergentes en el agua, caracterización, monitoreo y degradación (Becerril, 2009).

Para las pruebas experimentales se ha propuesto el uso de 11 fármacos.

Los compuestos farmacéuticos se seleccionaron tomando en cuenta el siguiente criterio:

- Fármacos pertenecientes a diferentes clases terapéuticas, cuyos efectos toxicológicos representan un riesgo para el ambiente acuático a las concentraciones detectadas en los influentes y efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales.
- Fármacos que no son completamente removidos en las plantas de tratamiento biológico de aguas residuales.
- Compuestos farmacéuticos que puedan ser detectados y cuantificados mediante técnicas analíticas disponibles (CG o HPLC)

Se usarán los fármacos ácidos diclofenaco, ibuprofeno fenoprofeno, indometacina y al fármaco neutro ácido mefenámico como antiinflamatorios, a los beta bloqueadores ácido

clofibrico, gemfibrozil y metoprolol, al analgésico naproxeno y a la fluoxetina como un antidepresivo. En la tabla 4 se resumen las concentraciones reportadas por diversos autores de los fármacos seleccionados en aguas residuales.

Tabla 9 Concentraciones reportadas en aguas residuales de los fármacos seleccionados

Fármaco	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	Referencia
Ácido mefenámico	1 – 2.4	(Tauxe-Wuersch <i>et al.</i> , 2005)
	1 – 2.8	(Tauxe-Wuersch <i>et al.</i> , 2005)
	2.5 – 4.5	(Tauxe-Wuersch <i>et al.</i> , 2005)
	1.5 – 2.4	(Tauxe-Wuersch <i>et al.</i> , 2005)
	1.6 – 3.2	(Fent <i>et al.</i> , 2006)
	2.4 – 3.2	(Miege <i>et al.</i> , 2009)
Fluoxetina	0.099	(Metcalf <i>et al.</i> , 2003)
	0.012	(Kolpin <i>et al.</i> , 2002)
	0.927 – 1.827	(Rosal <i>et al.</i> , 2010)
	5.85	(Deblonde <i>et al.</i> , 2011)
	2.3	(Al Aukidy <i>et al.</i> , 2014)
Metoprolol	2.2	(Ternes, 1998)
	0.688	(Miege <i>et al.</i> , 2009)
	4.9	(Deblonde <i>et al.</i> , 2011)
	1.2	(Al Aukidy <i>et al.</i> , 2014)
	2.4 – 3.1	(Siemens <i>et al.</i> , 2008)
	0.777-4.9	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)
Naproxeno	0.6	(Stumpf <i>et al.</i> , 1999)
	1.8-4.6	(Carballa <i>et al.</i> , 2004)
	1.2	(Monitorización, 2010)
	0.95	(Quintana <i>et al.</i> , 2005)
	0.7-17.1	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)
	0.025-1.847	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)
Ibuprofeno	41	(Monitorización, 2010)
	2.6-5.7	(Carballa <i>et al.</i> , 2004)
	13.1	(Silva, 2008)
	3.35	(Stumpf <i>et al.</i> , 1999)
	3.4	(Ternes, 1998)
	1.2-84	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)
	0.005-7.3	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)
Diclofenaco	3.7	(Monitorización, 2010)
	0.8	(Silva, 2008)
	2.8	(Quintana <i>et al.</i> , 2005)
	0.35-4.114	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)
	0.005-2.13	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)
Gemfibrozil	2.4	(Monitorización, 2010)
	0.967	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)
	0.436-2.366	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)
	0.436-2.366	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)
Fenoprofeno	0.289-2	
Indometacina	0.64-0.95	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)

Fármaco	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	Referencia
	0.1-0.507	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)
Fenofibrato		
Ácido Clofíbrico	0.015	(Silva, 2008)
	0.066-1	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)
	0.066-0.361	(Rodriguez <i>et al.</i> , 2007)

9. Sistema experimental

El trabajo experimental se llevará a cabo en un reactor de geometría cilíndrica fabricado de acrílico, de un diámetro de 0.2 m (volumen efectivo de 0.011 m^3) que se compone de una zona periférica, la cual será empacada con cubos de poliuretano como soporte para el crecimiento de la biomasa y una zona central de filtración donde fue instalado un módulo de filtración (con membranas de fibra hueca) en modalidad sumergida. El volumen efectivo de la zona empacada es de 0.005 m^3 , el diámetro del cilindro de la zona central es de 0.15 m y su volumen efectivo es de 0.006 m^3 . La profundidad total del reactor es de 0.47 m y el tirante del agua será de 0.37 m. En la parte inferior de la zona de empaque del reactor está instalada una barrera de acrílico perforada que no permite el paso de los cubos de poliuretano a la zona de filtración, de manera que solo la biomasa desprendida del empaque puede pasar a la zona de filtración, de donde se realizarán extracciones periódicas de biomasa dependiendo del tiempo de retención de sólidos deseado. De esta manera se pretende mantener una concentración de biomasa relativamente baja en la zona de filtración, disminuyendo así el ensuciamiento de la membrana. El esquema del sistema experimental se ilustra en la figura 14 y una vista lateral del sistema experimental en operación se presenta en la figura 15.

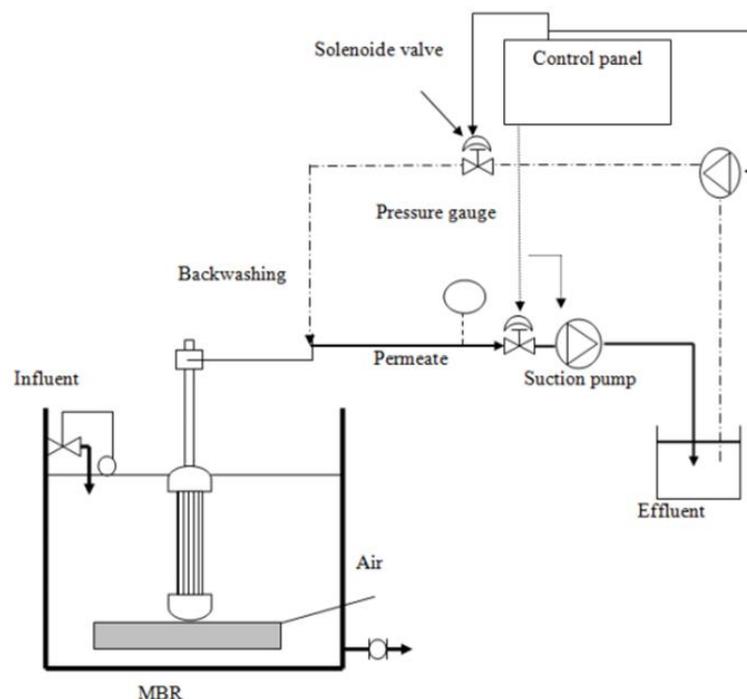


Figura 14 Esquema del sistema experimental.



Figura 15. BRM en operación.

La alimentación del biorreactor se realizará mediante una bomba peristáltica en cuatro puntos de la superficie de la zona periférica empacada de manera que el flujo del agua en la zona empacada es descendiente. Al llegar hasta el fondo de la zona periférica el flujo del agua ingresará a la zona central en la cual se llevará a cabo la extracción del permeado mediante una boba de vacío. En el fondo del reactor están instalados 5 difusores de piedra porosa, uno de estos está ubicado en el centro y debajo del módulo de membrana con el objetivo de provocar turbulencia y disminuir así el ensuciamiento de la membrana. El resto de los difusores están ubicados en cuatro puntos debajo del empaque en la zona periférica. Para el suministro del aire se usará un compresor y conductos con reguladores de flujo. Para el retrolavado se usará agua del permeado que se inyectará en las membranas mediante una tercera bomba peristáltica.

9.1. Soporte de la biomasa

Las propiedades más importantes del medio son el área superficial, la densidad, la rugosidad superficial y porosidad, porcentaje de espacios vacíos, durabilidad del soporte, ya que es lo que influye en el desempeño del reactor. Un área superficial grande permite alojar una mayor masa microbiana por unidad de volumen en el reactor, mientras que mayor cantidad de espacios vacíos mejoran la transferencia de masa (oxígeno y materia orgánica) a la biopelícula y disminuye los riesgos de obstrucción (Wuertz *et al.*, 2003).

Dentro del reactor experimental, se empacará un volumen de 0.005 m^3 que corresponde a la zona donde se llevará a cabo la degradación biológica de la mayor parte de la materia orgánica, incluyendo los CE en estudio. Como empaque se utilizarán cubos de poliuretano elaborados con base poliéter, lo cual les permite ser utilizados en aplicaciones que implican el contacto con agua, su tamaño de poro fue de 10 PPI (10 poros por pulgada). Se usaron 1152 cubos, que tienen un lado de 1.5 cm y un área específica de $900 \text{ m}^2/\text{m}^3$.



Figura 16. Cubos de poliuretano usados como medio de soporte para el crecimiento de la biomasa

Los cubos de poliuretano han sido ampliamente usados como soporte para el crecimiento de biomasa microbiana por su alta porosidad (cercano al 99%) y área superficial ($900 \text{ m}^2/\text{m}^3$), ya que permite alcanzar tiempos de retención de sólidos de hasta 39 días y se obtienen elevadas remociones de nitrógeno amoniacal (alrededor del 99%) (Mijaylova *et al.*, 2008).

9.2. Agua residual

Para el estudio se usará agua residual cruda tipo doméstica proveniente del influente de la planta de tratamientos de aguas residuales de “El Texcal”, Jiutepec, Morelos. A esta agua se le adicionarán los once compuestos emergentes manteniendo constantes sus concentraciones durante todo el período experimental. En la tabla 5 se presentan las concentraciones de los fármacos propuestos para este estudio.

Tabla 10 Concentraciones de fármacos propuestos para la experimentación.

Fármaco	Familia	Concentración ($\mu\text{g}/\text{L}$)
Diclofenaco	Antiinflamatorio	5
Ibuprofeno	Antiinflamatorio	5

Fármaco	Familia	Concentración ($\mu\text{g/L}$)
Ácido clofíbrico	Beta-bloqueador	5
Gemfibrozil	Beta-bloqueador	5
Fenoprofeno	Antiinflamatorio	5
Naproxeno	Analgésico	5
Fenofibrato	Antiepiléptico	5
Indometacina	Antiinflamatorio	5
Ácido mefenámico	Antiinflamatorio	5
Fluoxetina	Antidepresivo	5
Metoprolol	Beta-bloqueador	5

A fin de descartar la intervención de la concentración individual de cada fármaco en la remoción y para lograr una comparación exitosa, se propuso trabajar a la misma concentración los once fármacos en este estudio. Para ello, se elaboraron dos soluciones madre a concentraciones de 0.1 g l^{-1} agrupando a los fármacos dentro de sus propiedades para disociarse en ácidos (diclofenaco, ibuprofeno, ácido clofíbrico, gemfibrozil, fenoprofeno, naproxeno, fenofibrato e indometacina) y neutros (fluoxetina, metoprolol y ácido mefenámico). Estas soluciones fueron evaluadas mediante cromatografía de gases acoplado a masas para verificar su concentración y a partir de ellas calcular el volumen necesario a adicionar al agua residual influente y obtener las concentraciones deseadas.

9.2.1. Desarrollo de la biomasa inmovilizada

La biomasa inmovilizada en los cubos de poliuretano se desarrolló en un reactor empacado alimentado en continuo con agua residual de la planta de tratamientos de aguas residuales del Instituto Mexicano de Tecnologías del Agua (IMTA). Posterior a la elaboración e instalación del sistema experimental se procedió al empacado de la zona periférica del reactor experimental con los cubos con la biomasa desarrollada. Después empezó la alimentación del reactor con el agua residual proveniente de la PTAR del Texcal con los fármacos.

9.2.2. Fases del trabajo experimental

Al arrancar la operación del sistema experimental se realizará una fase de aclimatación de la biomasa a las condiciones de operación y el agua residual modelo hasta lograr la estabilización del proceso. La estabilización del proceso y una actividad nitrificante alta indicó el comienzo la Fase 1 de evaluación del desempeño del sistema experimental con respecto a la remoción de materia orgánica, nitrógeno, fósforo y compuestos emergentes. Los parámetros de operación en cada fase experimental se presentan en la tabla 6.

Tabla 11 Valores experimentales del diseño experimental.

Parámetro	Aclimatación	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4
Caudal, mL min^{-1}	22	22	40	60	85
Caudal, L h^{-1}	1.3	1.3	2.4	3.6	5.1
Tiempo de residencia hidráulica, h	3.8	3.8	2.1	1.4	1.0
Tiempo de retención de sólidos, d	40	40	20	15	10

Se dará seguimiento al proceso mediante la determinación de los parámetros DQO, SST, nutrientes (fósforo, nitrógeno amoniacal y nitratos) y contaminantes emergentes en el afluente, en la zona central y en el efluente del reactor (permeado) conforme el programa de monitoreo propuesto en la tabla 7. Se medirán las concentraciones de oxígeno disuelto (OD) en la zona aerobia, temperatura, potencial redox (E^0) y pH a fin de registrar las condiciones en las que la biomasa se desempeña. Se determinará la cantidad de la biomasa en el reactor de manera indirecta mediante los parámetros de ST y SV en muestras de cubos obtenidos de diferentes puntos de la zona empacada.

Tabla 12 Programa de monitoreo por punto de muestreo.

Punto de muestreo	Parámetro	Frecuencia
Influente	DQO, SST, SSV, NH_4^+ , PO_4^{3-} OD, pH, E^0 , T Contaminantes emergentes	Cada dos días Diario Semanal
Zona de membrana	DQO, SST, SSV, NH_4^+ , PO_4^{3-} OD, pH, E^0 , T Contaminantes emergentes	Cada dos días Diario Semanal
Efluente	DQO, SST, SSV, NH_4^+ , PO_4^{3-} OD, pH, E^0 , T Contaminantes emergentes	Cada dos días Diario Semanal

9.3. Resultados

9.3.1. Pruebas hidráulicas

Para evaluar los rangos de flujo en los cuales se podría desempeñar el sistema BRM se comenzó la experimentación con pruebas hidráulicas en los reactores previamente instalados y con las membranas hidratadas. Para observar el comportamiento de la PTM y la resistencia hidráulica total a la permeabilidad a través de la membrana se utilizó primero agua carente de sólidos, aumentando paulatinamente el flux, con intervalos de flux constante con una duración de 30 min. Los resultados se presentan en la figura 19 donde se puede observar que con el aumento del flux al que se expone la membrana aumenta y la PTM, manteniéndose constante durante los 30 min de cada ciclo. Con las pruebas hidráulicas utilizando aguas sin sólidos se logró obtener un flux de $60.33 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ sin un aumento sustancial de la presión transmembrana conservándose a 3.33 kPa. En las figuras 20 y 21 se presenta la variación de la resistencia y la permeabilidad de la membrada durante el tiempo de la prueba y se observa el paulatino aumento de la resistencia y la disminución de la permeabilidad con el aumento del flux.

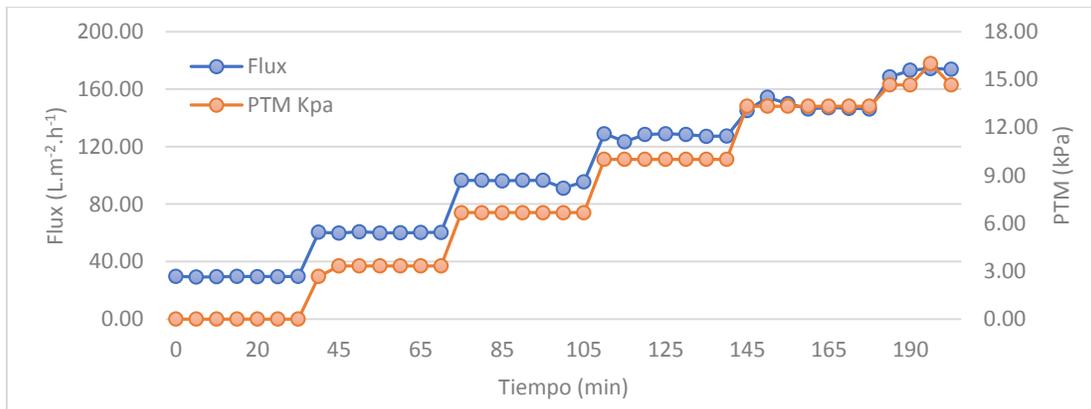


Figura 19 Relación entre flux y PTM en corridas con agua sin sólidos.

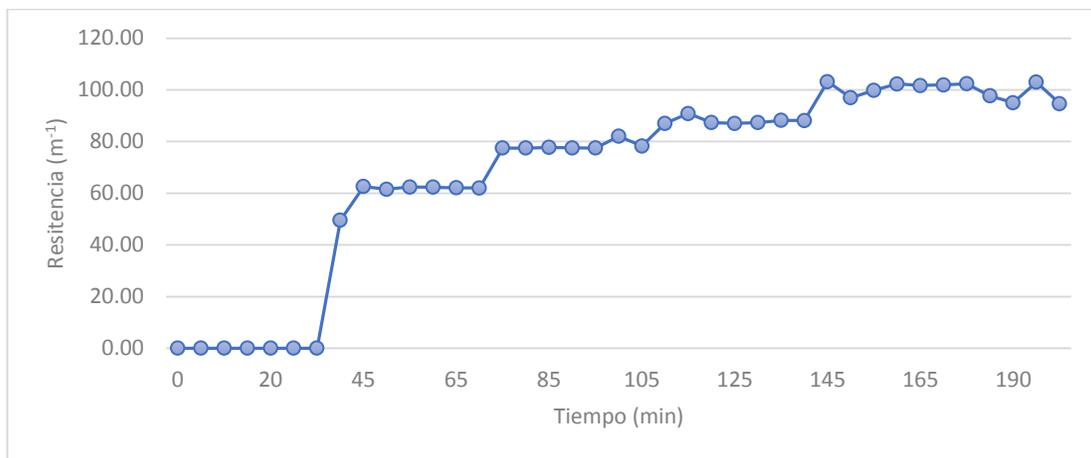


Figura 20 Comportamiento de la resistencia hidráulica total a la filtración de agua sin sólidos durante pruebas hidráulicas.

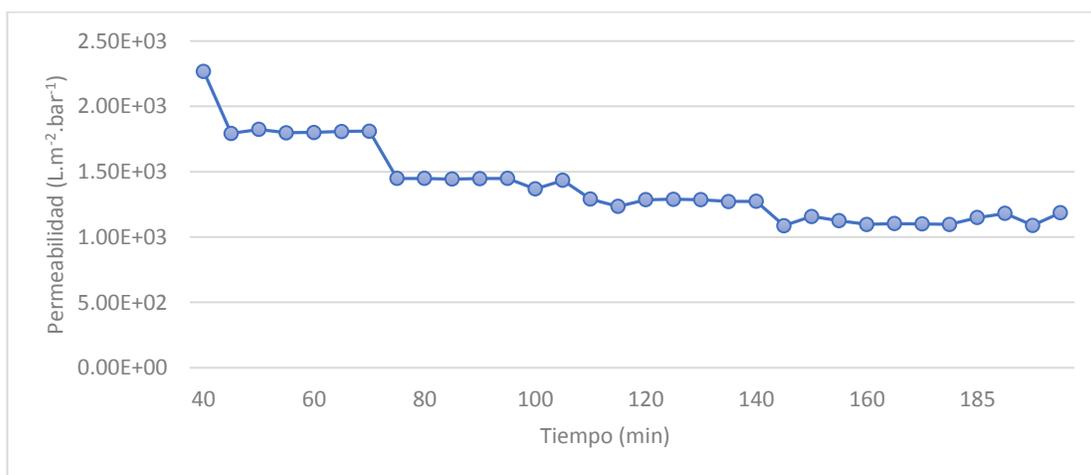


Figura 1 Evolución de la permeabilidad a través de la membrana durante las pruebas hidráulica con agua sin sólidos.

Para la determinación de las zonas críticas y subcríticas en la operación de los BRM se llevó a cabo dos secuencias más utilizando agua residual y biomasa a concentraciones de sólidos suspendidos de 80 y 1,000 mg/l respectivamente, en la realización de la prueba se aumentaron los fluxes paulatinamente a fin de evaluar la respuesta en la PTM y la permeabilidad de la membrana. En las figuras 22 y 24 se observa que a partir del minuto 85 de operación se experimentó un aumento en la presión transmembrana lo que originó el descenso en la permeabilidad provocando una pérdida del 16% de esta.

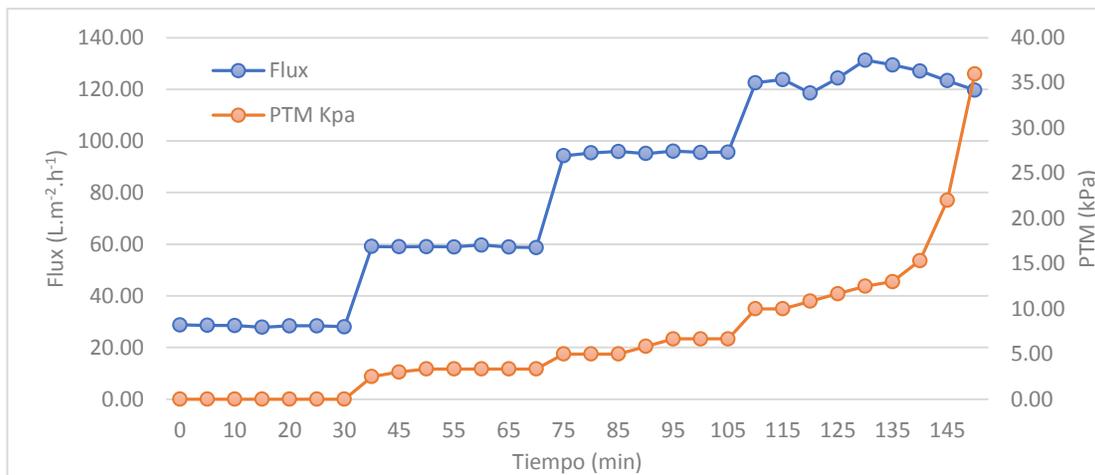


Figura 22 Comportamiento del flux y PTM a través del flujo crítico y subcrítico en agua residual.

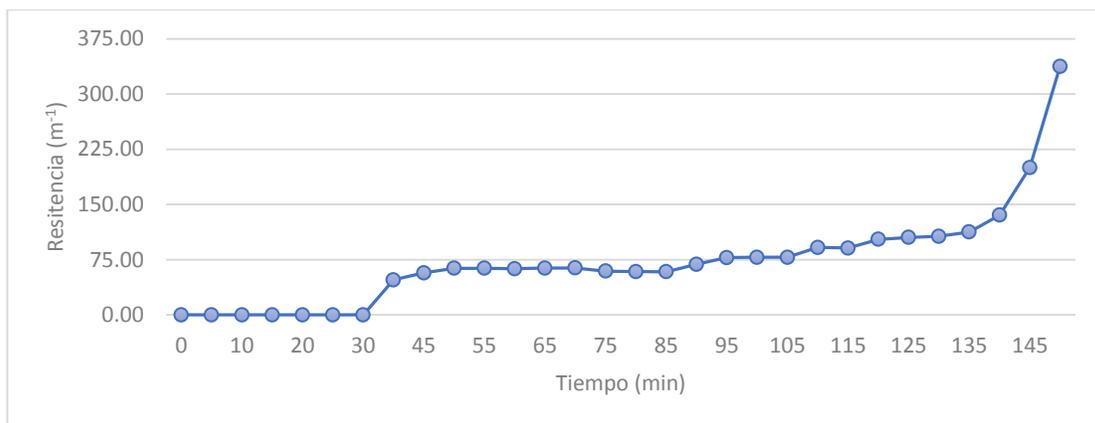


Figura 23 Monitoreo de la resistencia total a la filtración en las pruebas hidráulicas con agua residual.

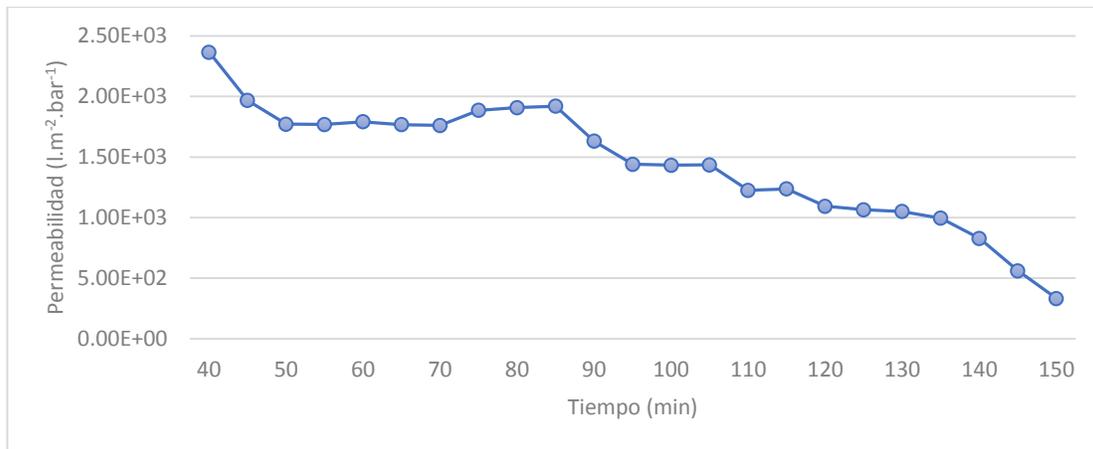


Figura 24 Evolución de la permeabilidad durante las pruebas hidráulicas con agua residual.

Durante las pruebas hidráulicas con agua residual, se logró mantener un flux de 95.9 l.m⁻².h⁻¹ sin un aumento sustancial de la presión transmembrana conservándose a 5 kPa, donde se observó una pérdida de la permeabilidad del 16%.

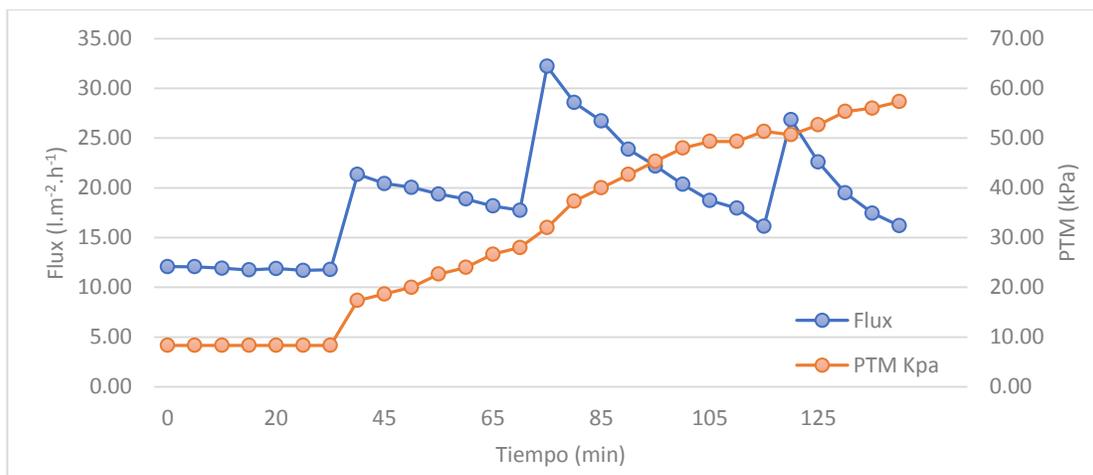


Figura 25 Fluctuación de flux y PTM durante las pruebas hidráulicas con biomasa a 1 g l⁻¹

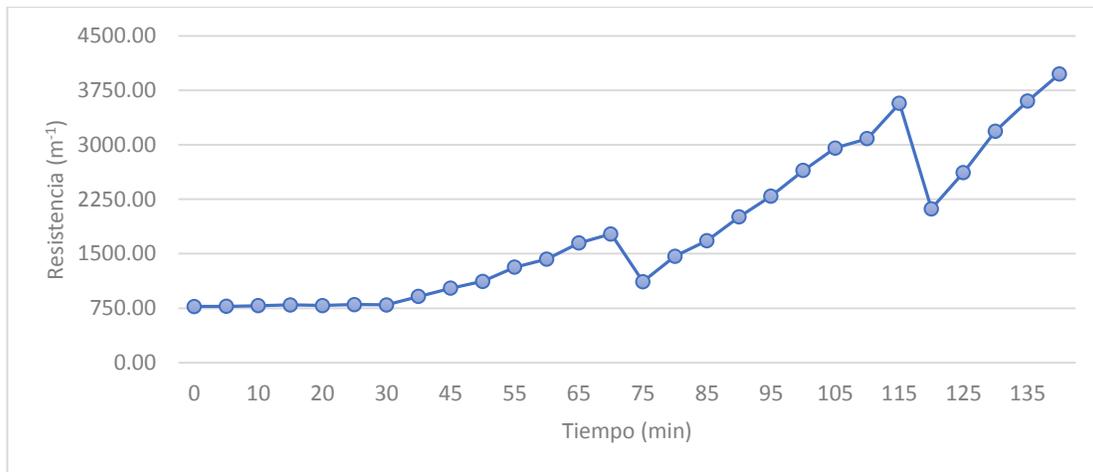


Figura 26 Evolución de la resistencia hidráulica en las pruebas con biomasa a 1 g/l

Las pruebas llevadas a cabo con una concentración de biomasa a 1 gSST l⁻¹ demostraron que la membrana puede trabajar bajo condiciones de 20 l.m⁻².h⁻¹ a presiones transmembrana de 18.67 kPa. En estas condiciones es posible operar en las tres fases propuestas previamente en el diseño experimental.

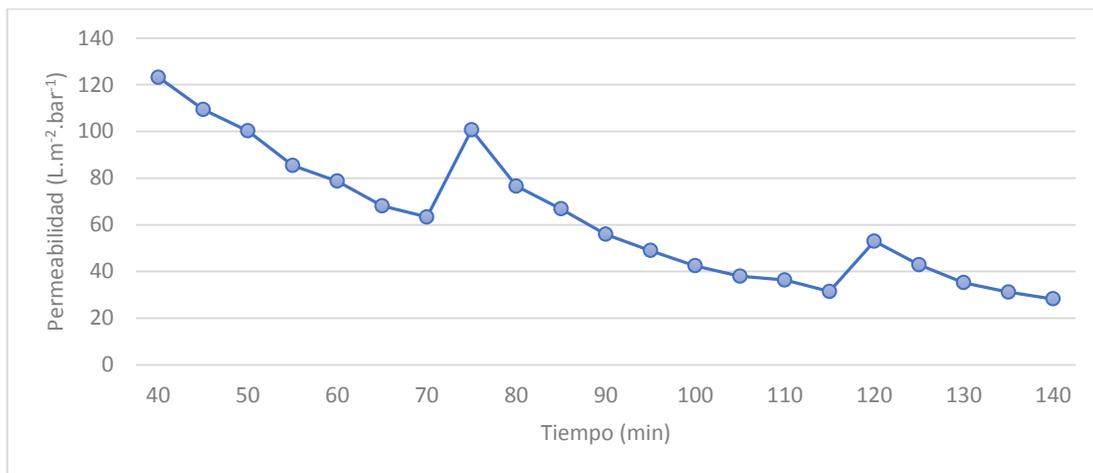


Figura 27 Permeabilidad durante pruebas hidráulicas con biomasa a 1 g l⁻¹.

En las pruebas hidráulicas con biomasa suspendida se observó la colmatación de la membrana. Dicha colmatación ocurre cuando se depositan sólidos entre los poros de la membrana provocando una disminución del permeado (por ende, del flux) y un aumento acelerado de la presión transmembranal, reflejándose en la disminución de la permeabilidad.

De acuerdo a los resultados anteriores, se pudo delimitar las condiciones de operación de las membranas a un flux de 20 l.m⁻².h⁻¹ considerando PTM cercanas a 19 kPa bajo una concentración de sólidos suspendidos de 1,000 mg SST l⁻¹.

9.3.2. Seguimiento de la remoción de materia orgánica

Desde el arranque el reactor empacado con la membrana sumergida se ha alimentado con agua residual influente a la planta de tratamiento de aguas residuales “El Texcal”. Dicha agua como cualquier otra, sufre variaciones propias de los hábitos de la población a la que le da servicio, así como su carga orgánica depende de las variaciones climáticas, por ejemplo, las lluvias que provocan su dilución, por lo que los promedios de DQO influente durante la fase de aclimatación y la primera fase fueron de 291.0 ± 62 y 256.86 ± 100.31 mg/L respectivamente, alcanzando remociones del $87 \pm 4.31\%$ y $92 \pm 3.45\%$ respectivamente. Para la segunda fase tenemos una DQO promedio de 229 ± 60.84 mg DQO l⁻¹ con una remoción del $90 \pm 2.71\%$. Como se aprecia en la figura 28, la concentración de la DQO influente varió durante todo el estudio experimental y a pesar de esto la DQO del efluente se mantuvo relativamente constante, de 18.8 ± 6.99 mg DQO l⁻¹ durante la Fase experimental 1 y de 22.0 ± 4.35 mg DQO l⁻¹ durante la fase 2. Los resultados indicaron una rápida estabilización del proceso de degradación de la materia orgánica en el reactor, valores menores de 35 ± 8.86 mg DQO l⁻¹ se obtuvieron desde la primera semana de operación, lo cual se atribuye al previo desarrollo de biomasa en los cubos de poliuretano antes de introducirlos al reactor con membranas.

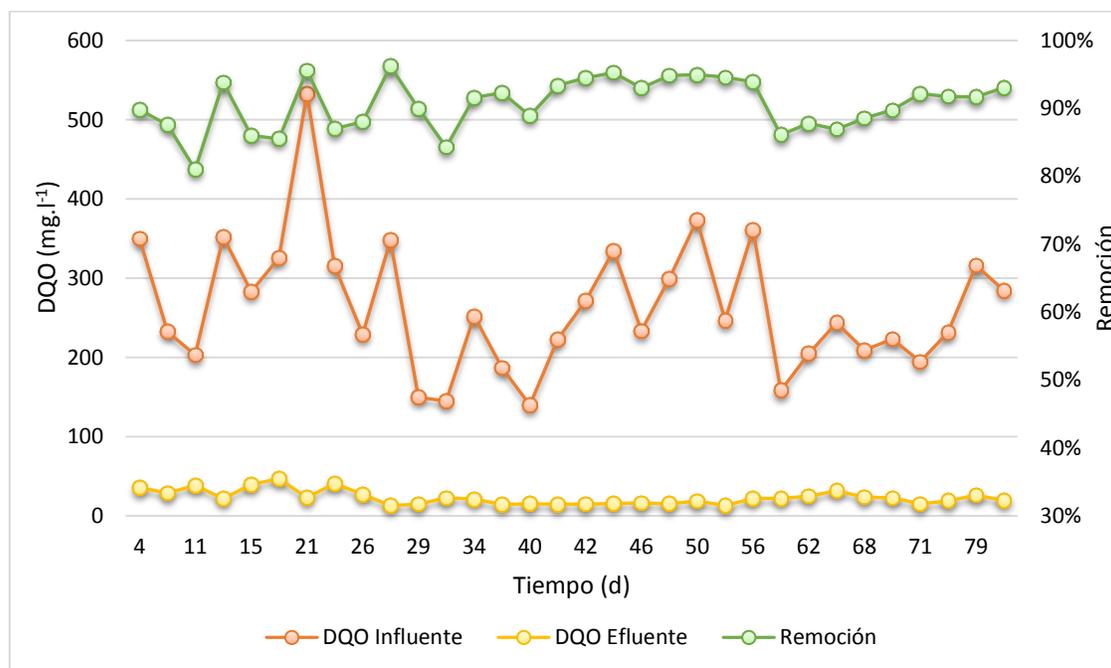


Figura 28 Monitoreo de la remoción de la DQO durante la fase de operación.

9.3.3. Remoción de nitrógeno amoniacal

En la figura 29 se presenta el comportamiento de la concentración del nitrógeno amoniacal en los tres puntos de muestreo dentro del reactor, considerando la concentración en la zona central como aquel residuo de amonio que no se removi6 durante su paso a trav6s de la zona de empaque. Se observa que en la mayoría de los casos las concentraciones del N-

NH_4 en la zona central y en el permeado son similares o ligeramente mayores (en 0.1-0.5 mg/L) que las determinadas en el permeado, sin embargo, sobre todo en la fase 2, hubo casos cuando la concentración en la zona central llegó hasta más de 2 mg/L que fueron removidos por la biomasa en estado suspendido en la zona central. La remoción del N-NH_4 fue alta, mayor de 94%, desde la primera semana de operación del reactor y alcanzó 99% de remoción el día 21 desde el arranque, por lo cual a partir de este día empezó la evaluación de la primera fase experimental con respecto a todos los parámetros de respuesta, incluyendo los CE. La remoción promedio del N-NH_4 fue de $98.0 \pm 2\%$ durante la primera fase experimental. La aportación de la biomasa en estado suspendido en la zona central varió entre $3.5 \pm 3.13\%$ en la mayoría de los casos, con excepción del día 32 cuando llegó a un 39.0%. Al aumentar la COV y disminuir el tiempo de retención hidráulico sobre el reactor, la remoción del nitrógeno amoniacal no se vio afectada, manteniéndose en un promedio del $98.4 \pm 0.6\%$ de remoción del nitrógeno amoniacal. Sin embargo, se notó un incremento en la aportación de la biomasa en estado suspendido a partir del día 71 desde el arranque del reactor, llegando hasta un 26% en el día 81, después de lo cual empezó a disminuir.

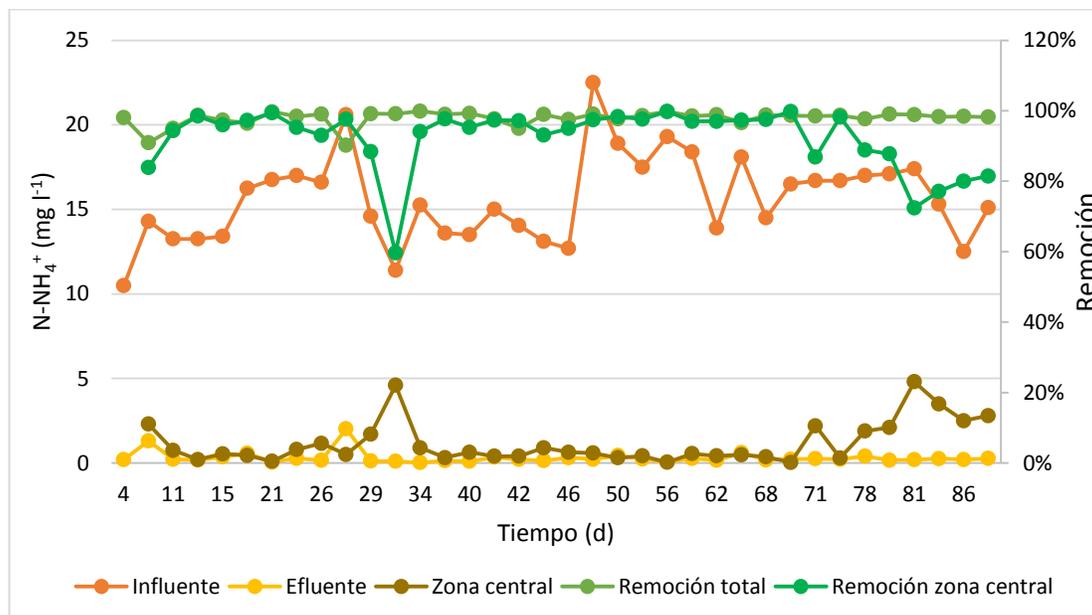


Figura 29 Comportamiento de la concentración de nitrógeno amoniacal durante la operación.

9.3.4. Seguimiento de nitrógeno de nitratos y nitritos

En las Figuras 30 y 31 se presenta el seguimiento de las concentraciones del nitrógeno de nitratos y nitritos respectivamente. A partir del día 15 desde el arranque se observa un incremento de la concentración de los nitratos en el reactor lo cual indica el fortalecimiento y la estabilización del proceso de nitrificación. La concentración de nitritos en el efluente fue relativamente baja y menor de 0.05 mg/L durante todo el período experimental. Durante la

evaluación del periodo experimental se optó por la comprobación mensual de los resultados de las concentraciones de nitrógeno mediante un análisis ampliado realizado por un laboratorio externo, los resultados del análisis correspondiente a la Fase experimental 1 se presentan en la tabla 9.

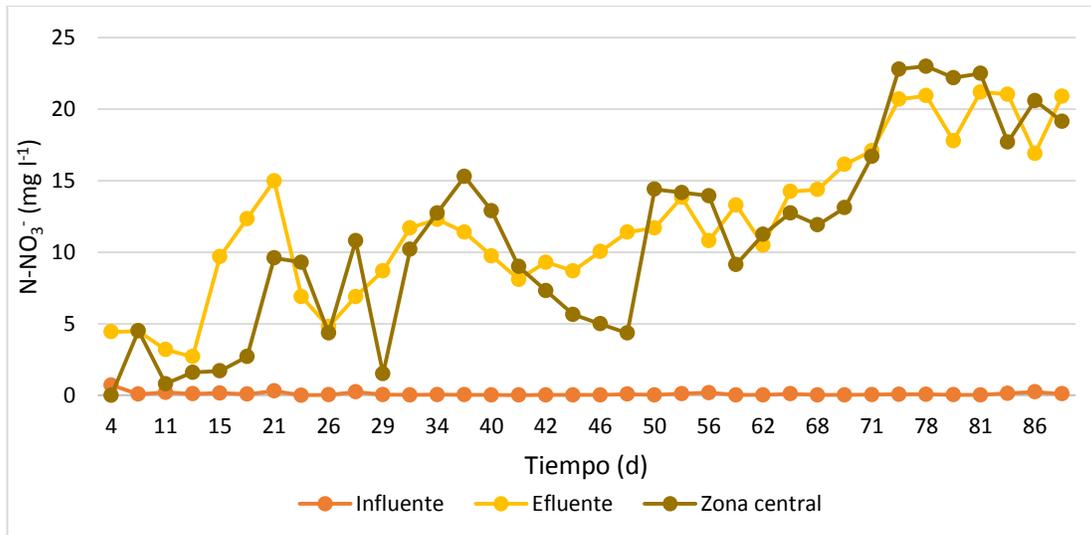


Figura 30 Comportamiento de la concentración de nitratos durante la evaluación del reactor.

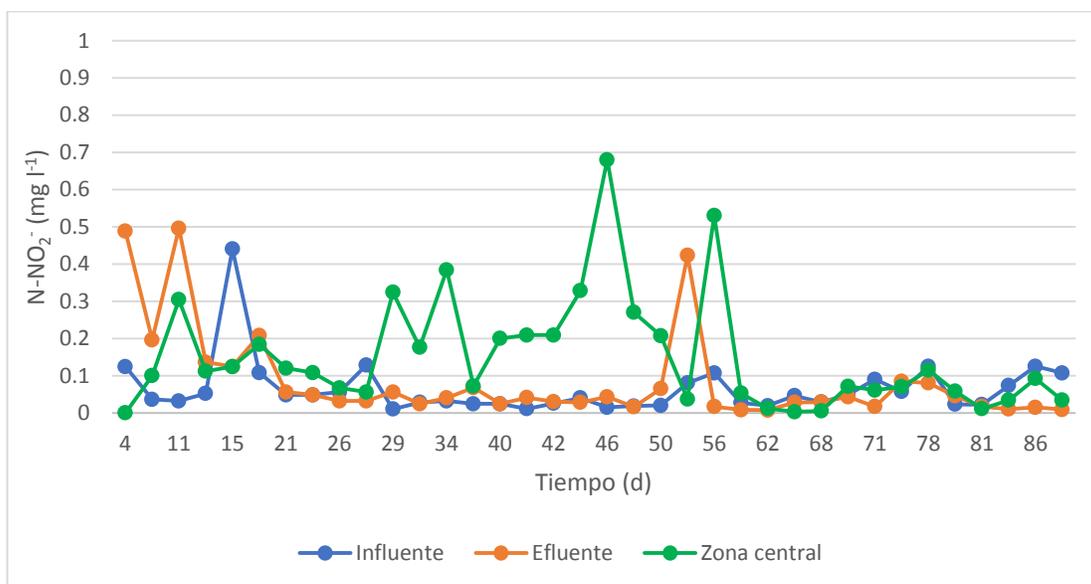


Figura 31 Evolución de nitrógeno como nitritos durante la evaluación.

Derivado del análisis fisicoquímico en los puntos de muestreo, observamos una conversión exitosa del nitrógeno orgánico y amoniacal a sus formas oxidadas inorgánicas como nitritos y nitratos, así como una acumulación-asimilación de nitrógeno en la biomasa del licor mezclado en la zona central. Considerando la concentración de biomasa cercana a 1 g SSV

I^{-1} en el licor mezclado de la zona central, es coherente con la concentración de nitrógeno total Kjeldahl en tal punto de muestreo.

Tabla 13 Resultados de análisis fisicoquímicos durante fase experimental 1

Muestra	$N-NH_3$ ($mg\ l^{-1}$)	$N-NO_2^-$ ($mg\ l^{-1}$)	$N-NO_3^-$ ($mg\ l^{-1}$)	NTK ($mg\ l^{-1}$)
Influente	14.6 ± 0.313	<0.02	<1.0	25.6 ± 1.34
Zona central	3.69 ± 0.079	0.7310	14.3	72.0 ± 3.77
Efluente	<0.5	0.0659	22.0	<1.0

9.3.5. Seguimiento de la biomasa en el reactor

Durante los primeros 22 días de operación la concentración de SST en la zona central del reactor fue muy baja, menos de 50 mg/L, después de lo cual empezó a aumentar paulatinamente alcanzando en el día 32 desde el arranque 1,000 mg/L. Esta concentración se mantuvo durante la fase experimental 1, siendo la relación de SSV/SST alrededor de 0.7. Cabe mencionar que el tiempo de retención de sólidos en el reactor se mantuvo en el valor deseado realizando extracciones periódicas desde la zona central, $0.4\ L\ d^{-1}$ para la primera fase y de $1.1\ L\ d^{-1}$ para la segunda. El incremento de la purga durante la segunda fase experimental provocó la disminución de la concentración de la biomasa suspendida en la zona central. En el día 22, 43 y 57 desde el arranque se determinaron las cantidades de biomasa inmovilizada en la zona empacada, como ST y SV (STBP y SVBP), aplicando la técnica de desprendimiento de la biomasa de muestras de cubos extraídos de diferentes puntos del empaque, determinación de los ST y SV desprendidos por 1 cubo y multiplicando por la cantidad de cubos en el reactor. La cantidad de sólidos se divide entre el volumen del reactor para obtener la concentración de la biomasa inmovilizada en esa zona. Se observa que durante la primera fase experimental no hubo incremento de los STBP y de los SVBP.

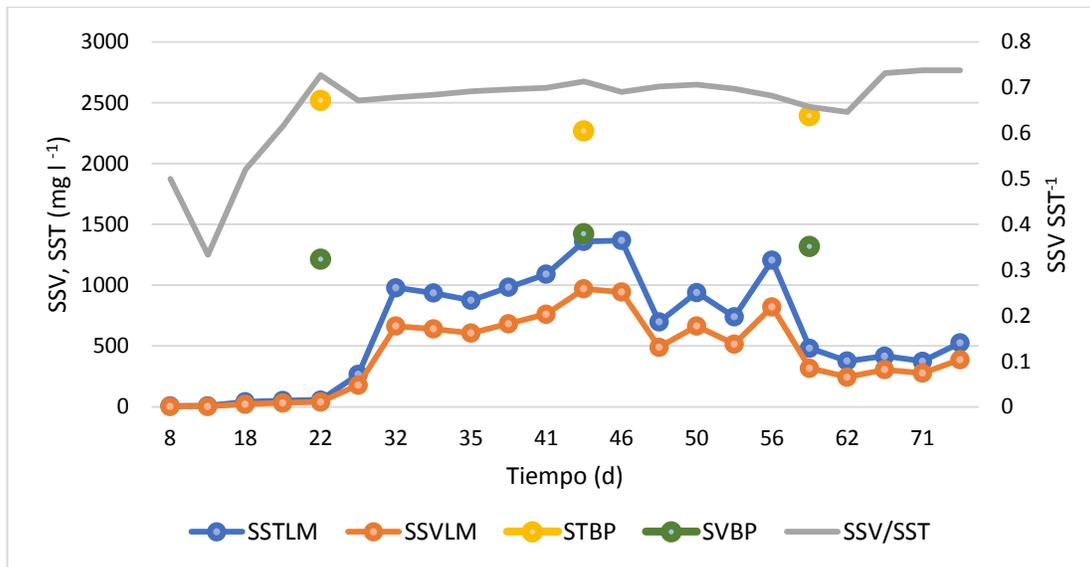


Figura 32 Seguimiento de los sólidos durante la operación del sistema.

9.3.6. Determinación de las cargas orgánicas y el tiempo de retención de sólidos

Las cargas orgánicas en el reactor se calcularon con base en las concentraciones promedio de DQO para las diferentes fases experimentales (Tabla 10). La carga orgánica superficial se calcula dividiendo la cantidad diaria de DQO entre la superficie del empaque. La carga orgánica volumétrica se determinó considerando el volumen utilizado para los cubos donde se genera la biopelícula y considerando el volumen total de las dos zonas del reactor. La carga orgánica másica en la zona empacada se calculó considerando solo la biomasa inmovilizada en los cubos (SVBP) y considerando las dos biombras (SVBP y SSVLM) se obtuvo la carga orgánica másica total. Pese a las variaciones provocadas por la concentración de materia orgánica influente al reactor durante el periodo de operación, se logró mantener un tiempo de retención de sólidos promedio de 36.87 días, similar al propuesto en esta fase, mientras que para la carga orgánica volumétrica se obtuvieron promedios bajos de 0.80 kg DQO m⁻³ d⁻¹, congruente con el caudal bajo que se le administraba al sistema experimental, mismo que cuando aumentó de 32.8 a 57.6 l d⁻¹, provocó el aumento a 1.26 DQO m⁻³ d⁻¹ durante la fase experimental 2, derivando también en el incremento de las cargas orgánicas superficiales y másicas en el biorreactor.

En cuanto a los parámetros de campo, se registraron diariamente los valores de pH, oxígeno disuelto y potencial redox en el sistema cuyos promedios se presentan en la tabla 10 para cada fase experimental.

Tabla 10 Parámetros de operación del BRM.

Parámetro	Fase de aclimatación	Fase 1	Fase 2	Unidades
COV	0.91	0.80	1.26	kg DQO m ⁻³ d ⁻¹
COS	2.72	2.4	3.77	g DQO m ⁻² d ⁻¹

COM	1.11	0.98	1.85	g DQO gSSV ⁻¹ d ⁻¹
TRS	-	37.22	21.18	d
TRH	3.65	3.65	2.08	h
pH	7.61	7.36	7.44	-
OD	6.37	6.64	7.61	mg O ₂ l ⁻¹

El sistema de tratamiento biorreactor de membrana se operó exitosamente durante 88 días obteniéndose remociones del 92% y 90% de materia orgánica determinada como DQO para la primera y segunda fase respectivamente y del 98% de nitrógeno amoniacal durante ambas fases. La mayor fracción de remoción de nitrógeno amoniacal durante ambas fases se presenta en la biomasa inmovilizada dentro de la zona empacada (92±9.40%), mientras que la biomasa en la zona de membranas realiza solo un proceso de pulimiento.

La operación del reactor con purgas a 0.4 y 1.1 l d⁻¹ durante la primera y segunda fase respectivamente, permitieron alcanzar los TRS buscados de 36.87 y 20.93 días. Se observó un crecimiento de la biopelícula sobre los cubos de poliuretano durante el periodo de evaluación con tiempos de retención de sólidos elevados. La biomasa en la biopelícula generada presentó actividad nitrificante en el reactor, por lo que el efluente contuvo concentraciones elevadas de nitrógeno como nitratos (22 mg l⁻¹). Dicha concentración representa una conversión exitosa del nitrógeno orgánico influente (cuantificado como nitrógeno total Kjeldahl en la tabla 9) y la oxidación del nitrógeno amoniacal inicial.

Asimismo, con el control del flux a 3.6 l h⁻¹ m⁻², se obtuvo un tiempo de retención hidráulica de 3.8 horas para la primera fase y aumentando a 6.6 l h⁻¹ m⁻², el tiempo de retención hidráulico se redujo a 2 horas.

10. Tratamiento mediante oxidación avanzada

Oxidación electroquímica de fármacos en aguas sintéticas y residuales reales

10.1. Metodología

10.2. Reactivos y materiales

Los fármacos carbamazepina, propranolol y sulfametoxazol fueron grado reactivo (pureza 99 %, marca Sigma-Aldrich). Las sales Na₂SO₄, NaCl, NaBr, KI, acetato de amonio y fosfato de potasio fueron grado reactivo (J.T. Baker). La RNO fue proveída por Sigma-Aldrich (97 %). Para los análisis por HPLC-PDA se utilizaron los solventes agua, metanol y acetonitrilo grado HPLC (Burdick and Jackson). Los cartuchos para la extracción en fase sólida (EFS) fueron marca Oasis (Waters) HLB 3cc con 60 mg de material sorbente.

10.3. Preparación de la soluciones

10.3.1. Solución sintética con los fármacos

Se pesaron 0.02 g de cada fármaco, se agregaron en 2 L de agua destilada en un frasco ámbar de vidrio y se agitaron durante 24 h utilizando un agitador magnético hasta su completa disolución. La solución resultante presentó una concentración de 10 mg/L de cada fármaco. Se ajustó el pH inicial de la solución con NaOH (0.1M) o H₂SO₄ (0.01M) y se incrementó la conductividad eléctrica con 7 mM de Na₂SO₄, NaCl o NaBr.

10.3.2. Solución de RNO y solución para cuantificación de oxidantes

La solución madre se obtuvo disolviendo 0.6 g de RNO en 1 L de una solución tampón 10 mM KH₂PO₄; el reactivo se disolvió completamente usando un agitador magnético. El pH de la solución se ajustó a 7 y se colocó en un contenedor ámbar de vidrio en un lugar oscuro. Posteriormente, para la preparación de la solución de trabajo, se tomaron 20 mL de la solución madre, se agregaron en 2 L de una solución tampón 10 mM KH₂PO₄ y se ajustó el pH a 7. La solución de trabajo presentó una concentración inicial de 6 mg/L y se agregó 7 mM de Na₂SO₄ con el fin de aumentar la conductividad eléctrica. Por otro lado, para la determinación de oxidantes electrogenerados a partir del electrolito soporte, se disolvieron 7 mM de Na₂SO₄, NaCl o NaBr en 2 L de agua destilada.

10.4. Unidad experimental

El sistema experimental estuvo conformado de un reactor electroquímico de 2 L hecho de acrílico, una fuente de poder, bomba peristáltica, electrodos, concentrador de oxígeno, difusor de oxígeno, válvulas y conexiones. Los ánodos (Ti/IrO₂ o Nb/DDB, DiaChem® Alemania) se colocaron verticalmente enfrente del cátodo con una distancia inter-electrodo de 5 mm. El ánodo tipo malla de Nb/DDB estaba recubierto por ambos lados por una película de DDB de 4 µm de espesor y una concentración de boro en el recubrimiento de 500 – 800 mg/L. El ánodo de Nb/DDB tenía unas medidas de 100 x 100 x 1.9 mm, con un área activa de 62 cm²; mientras que la malla de Ti utilizada como cátodo tenía 93 cm² de área. Se aplicó corriente eléctrica por medio de una fuente de poder (Sorensen DLM 40-15) con una corriente máxima de 15 A a un potencial de 40 V; y en algunos casos se agregó oxígeno puro (>90 % pureza) desde el fondo del reactor a un flujo de 3 L/min utilizando un concentrador de oxígeno (AEROUS, Clean Water Tech). Con la finalidad de tener una solución perfectamente mezclada, esta se recirculó usando la bomba peristáltica a un flujo de 800 mL/min. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (20 °C), en condiciones galvanostáticas usando 2 L de solución. El esquema conceptual de este sistema experimental se presenta en la figura 5.1.

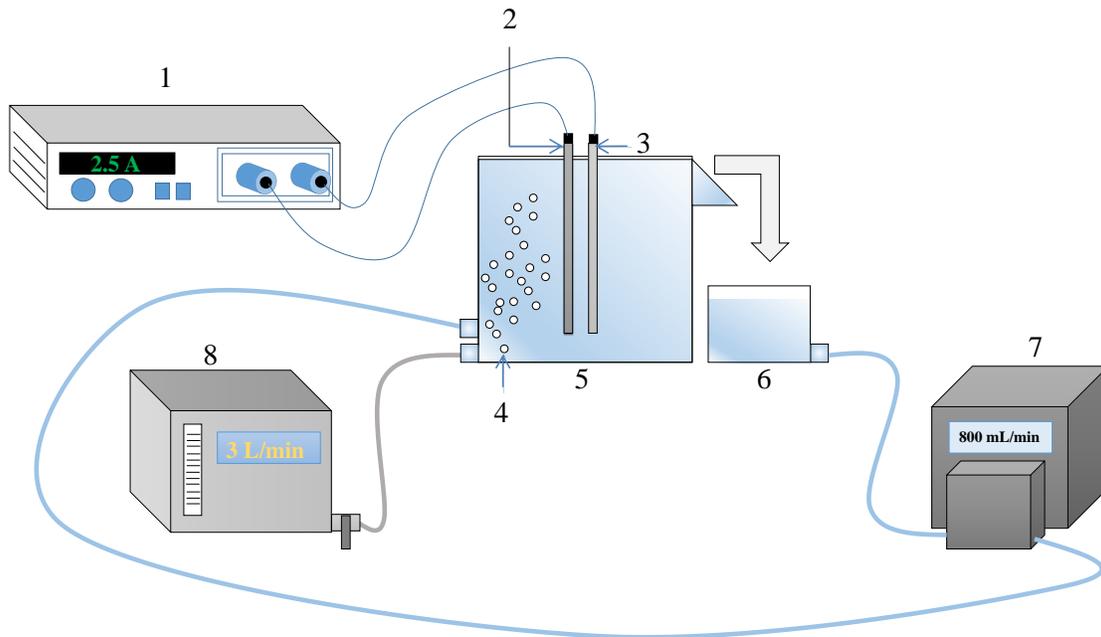


Figura 5.1. Representación esquemática de la unidad experimental. (1) Fuente de poder, (2) ánodo, (3) cátodo, (4) oxígeno, (5) reactor electroquímico, (6) tanque de recirculación, (7) bomba peristáltica, (8) concentrador de oxígeno.

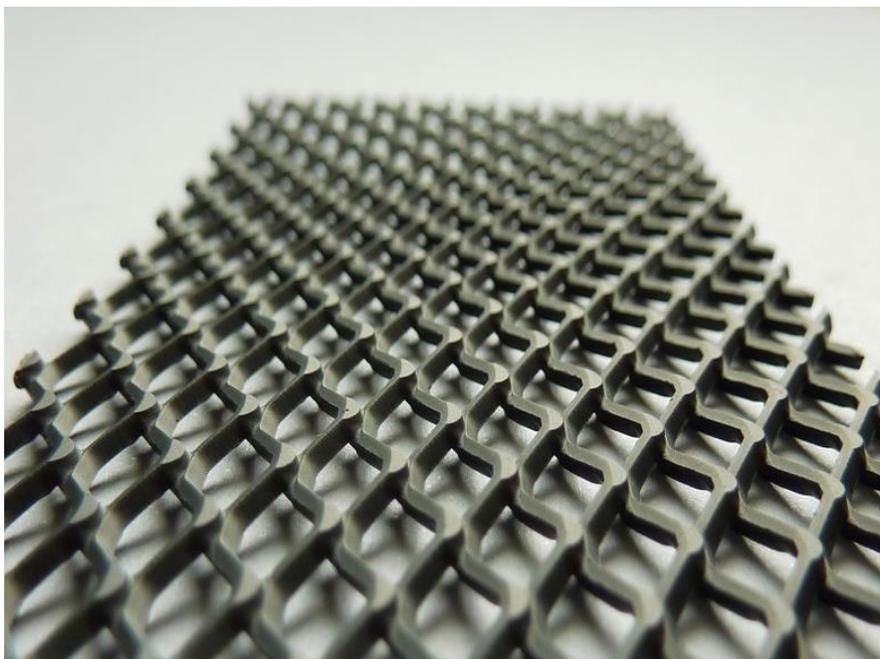


Figura 5.2. Ánodo tipo malla de niobio recubierto con una película delgada de diamante dopado con boro (Nb/BDD).

a)



b)



Figura 5.2. a) Concentrador de oxígeno AEROUS, Clean Water Tech. b) Fuente de poder Sorensen DLM 40-15

10.5. Análisis

10.5.1. Cuantificación simultánea del SMX, PRO y CBZ.

Se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución marca Shimadzu modelo LC-30AD acoplado a un detector de matriz de fotodiodos (Shimadzu SPD-M20A). Se utilizó una columna C18 Luna, Phenomenex, (150 x 2 mm, 3 μ m) y un volumen de inyección de 15 μ L. Los análisis se llevaron a cabo en condiciones isocráticas a un flujo de 0.5 mL/min a 40 °C. Los cromatogramas se obtuvieron a 280 nm. El tiempo total de análisis por muestra fue de 15 min. La concentración de cada compuesto se calculó considerando la longitud de onda donde presentan mayor absorbancia: 285, 220 y 260 nm para CBZ, PRO y SMX, respectivamente. El sistema de extracción en fase sólida (EFS) fue marca VARIAN equipado con una bomba de vacío. La EFS se realizó utilizando cartuchos Oasis HLB de 3 cc (empacados con 60 mg de poli divinilbenceno-co-N-vinilpirrolidona). El cartucho se acondicionó con 6 mL de metanol y 6 mL de solución buffer 5 mM de fosfato de potasio pH =7.

Por otro lado, se tomaron alícuotas de 2 mL del reactor electroquímico los cuales se agregaron a 98 mL de una solución buffer 5 mM de fosfato de potasio pH =7 en un matraz Erlenmeyer. Se conectaron las mangueras de EFS y se pasó dicha solución a través del cartucho HLB a flujo lento. Después, el cartucho se lavó con 15 mL de H₂O grado HLPC y se secó por 20 min a vacío. La elución de los compuestos retenidos en el cartucho se realizó

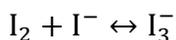
agregando 6 mL de acetonitrilo los cuales pasaron por gravedad. El extracto de acetonitrilo fue evaporado hasta sequedad mediante una corriente suave de N₂ gas. La reconstitución de los fármacos se realizó con 1 mL de 80:20 (v/v) 5 mM de acetato de amonio/acetonitrilo. Finalmente el solvente de reconstitución con los fármacos extraídos se colocaron en un vial de 1.5 mL y se analizaron mediante HPLC-PDA.

Las fases móviles utilizadas se prepararon disolviendo 5 mM de fosfato de amonio en agua grado HPLC a pH = 4.5 ajustado con H₃PO₄ (fase A); la fase móvil B fue acetonitrilo grado HPLC. Ambas fases se filtraron de manera independiente a través de una membrana de teflón de 0.45 µm y posteriormente se sometieron a ultrasonido por 15 min. La relación de las fases fue de 75A:25B (v/v). Por otro lado, se preparó una solución madre de los fármacos disolviendo 0.025 g de cada uno de ellos en 10 mL de metanol grado HPLC y 40 mL de agua destilada, obteniendo una concentración de 500 mg/L de cada fármaco. Se tomaron alícuotas de la solución madre para realizar curvas de calibración en un intervalo de 0.0 – 15 mg/L. El capítulo 4 detalla la implementación del método analítico para la detección y cuantificación simultánea de los fármacos.

10.5.2. Cuantificación de oxidantes electrogenerados (utilizando RNO y por método iodométrico)

El seguimiento a la degradación de la RNO se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis a una longitud de onda de 440 nm, a la cual el compuesto presenta su mayor absorbancia. Se utilizó un espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis, (Agilent Technologies). Mediante una curva de calibración, graficando la absorbancia de la RNO en función de su concentración (de 0.0 – 6.7 mg/L), se determinó la concentración residual de la RNO y se cuantificó la eficiencia de producción de ERO.

La producción de oxidantes a partir del electrolito soporte se estimó por medio de la reacción Wessler (Tran y Drogui 2012), que se basa en la oxidación de iones yoduro. Primeramente, se agregan iones yoduro en exceso, utilizando KI en presencia de ácido acético en 12 mL de agua destilada. Después, se toma una alícuota del reactor electroquímico y se adiciona en la solución ácida con yoduro. Cuando los I⁻ están en presencia de oxidantes en solución, estos reaccionan produciendo yodo. El yodo a su vez reacciona con los I⁻ en exceso generando I₃⁻ de acuerdo a la reacción:



La concentración de oxidantes totales se determinó por medio de la ley de Beer-Lambert ($\epsilon = 26\ 303\ \text{L/mol}$) midiendo la absorbancia del tri-yoduro a 352 nm. (Tran & Drogui, 2013).

10.5.3. Identificación de subproductos

El análisis para la identificación de subproductos generados en la degradación de los fármacos se llevó a cabo mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). La técnica de GC-MS se basa en la separar los compuestos por la diferencia de volatilidad entre ellos al aplicar un incremento gradual de temperatura. Después de su separación en el cromatógrafo, los compuestos son identificados en un espectrómetro de masas donde las moléculas son impactadas por electrones generando diferentes cationes

y cationes radicales que son separados por un campo magnético de acuerdo a su relación masa/carga (m/z). Los fragmentos producidos y su abundancia son característicos de cada sustancia, lo que permite su identificación al compararlos con los obtenidos de estándares, normalmente, los detectores cuentan con una librería con un catálogo de sustancias. El cromatógrafo fue marca PerkinElmer Clarus 680, utilizando una columna capilar Elite-5MS (30 m x 250 μ m), He como gas de arrastre y operando en modo de energía de ionización positiva. El detector operó en un rango de masas de 45 a 620 m/z. La temperatura inicial del horno fue de 70 °C durante 3 min, después hasta 300 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min y se mantuvo esa temperatura durante 15 min. Antes del análisis se llevó a cabo una extracción líquido-líquido de acuerdo al siguiente procedimiento: se realizaron corridas experimentales a 2.5 A, sobresaturando a la solución con oxígeno, variando el electrolito soporte (Na_2SO_4 , NaCl o NaBr) y tomando 1 L de muestra a los 90 y 150 min con Na_2SO_4 y a los 5 min y a los 90 min con NaCl y NaBr. La muestra tomada del reactor electroquímico se colocó en un embudo de separación, se agregaron 300 mL de diclorometano y se agitó vigorosamente. El diclorometano con los compuestos extraídos pasó a través de Na_2SO_4 anhidro y se recuperó en un matraz bola. Posteriormente se evaporó el diclorometano utilizando un rotavapor (Büchi R-215), se lavaron los matraces bola con 4 mL de diclorometano, los cuales fueron reducidos hasta 0.5 mL usando una corriente suave de N_2 gas y puestos en un vial de 2 mL para su análisis. Se repitió el procedimiento para cada muestra a pH ácido y básico (2 y 12, respectivamente). Se realizó una extracción adicional llamada «blanco de vidriería », con el fin de eliminar las interferencias de los materiales utilizados.

10.5.4. Pruebas de toxicidad aguda con la bacteria *Vibrio fischeri*

El ensayo Microtox se basa en el seguimiento de la bioluminiscencia de la bacteria marina, gram-negativa, anaerobia facultativa *Vibrio fischeri*. La reacción de bioluminiscencia está ligada al sistema de transporte de electrones e indica el estado metabólico de la célula, de modo que una disminución de la bioluminiscencia supone la disminución en la respiración celular. El empleo de estas bacterias con fines de monitoreo de la contaminación están estandarizados e incluidos como protocolos normalizados como DIN (norma 38412 parte 34), ISO (norma 11348 parte 1) y SCOFI (NOM NMX-AA-112) en México.

La prueba se basa en la medición de la luminiscencia emitida por las bacterias *Vibro fischeri* después de su exposición a una muestra problema por un periodo de 5 o 15 min. La intensidad de la luz emitida por las bacterias expuestas a la muestra problema se compara con la emitida por bacterias que permanecen en las condiciones óptimas del sistema control. Ante la presencia de sustancias tóxicas, la luminiscencia de *Vibrio fischeri* disminuye de forma proporcional a la carga tóxica en la muestra problema. Este decaimiento se produce como resultado del daño ocasionado a los procesos metabólicos asociados con la respiración bacteriana (Pica y Trujillo, 2008).

Durante la prueba, se varía la concentración de la muestra problema diluyendo con agua dura (2 % m/v NaCl). Después de la adición de la muestra a la suspensión con la bacteria, se determina la reducción en la bioluminiscencia después de 5 o 15 min. El porcentaje de inhibición se determina comparando con la luminiscencia emitida por bacterias que permanecen en las condiciones óptimas del sistema control. La toxicidad se determina como

EC₅₀ (concentración que causa un efecto del 50 % en la inhibición de la luminiscencia de la bacteria) y unidades de toxicidad (UT) que se determinan con la siguiente fórmula:

$$UT = 100/EC_{50}$$

Un aumento en las UT significa un aumento en la toxicidad de la muestra. Este ensayo se realizó en el laboratorio de toxicología acuática de la coordinación de tratamiento y calidad del agua del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, de acuerdo a su procedimiento el cual se basa en MICROBICS (1992) y en la Norma Mexicana NMX-AA-112-1995-SCFI (SECOFI, 1995). Se utilizó un sistema Microtox modelo 500 integrado con una unidad de incubación, un luminómetro y *software* de análisis.

Parámetros a seguir durante el tratamiento del efluente de una PTAR

Parámetro	Metodología
Bicarbonatos	NMX-AA-036-SCFI-2001
Carbonatos	NMX-AA-036-SCFI-2001
Cloruros	NMX-AA-073-2001
DBO ₅	NMX-AA-012-SCFI-2001
DQO	NMX-AA-030/2-SCFI-2011
Fluoruros	NMX-AA-077-SCFI-2001
N-NH ₃	Standart Methods for the examination of water and wastewater, Ed. 20 th 1998, part 4500-NH ₃
N-NO ₃	NMX-AA-079-SCFI-2001
N-NO ₂	NMX-AA-099-SCFI-2006
N-Total KJ	IMTA-CAQAF6-61 (Procedimiento interno)
SDT	NMX-AA-034-SCFI-2001
SDV	NMX-AA-034-SCFI-2001
SST	NMX-AA-034-SCFI-2001
SSV	NMX-AA-034-SCFI-2001
Sulfatos	NMX-AA-074-SCFI-2014
COT	IMTA-CAQAO6-14 (Procedimiento interno)

11. Resultados y discusión

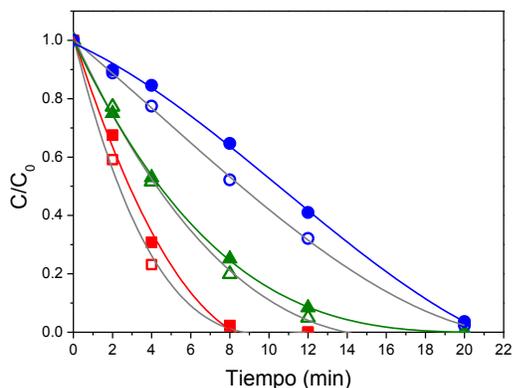
11.1. Efecto de ácidos húmicos en la degradación simultánea de los fármacos

Los ácidos húmicos son un conjunto de compuestos orgánicos, los cuales representan el mayor porcentaje de la materia orgánica natural, constituidos por sustancias de alto peso molecular de origen animal, vegetal o microbiológico. Esta sustancia existe de manera natural en el ambiente, con estructura química compleja la cual contiene grupos fenoles, quinonas, compuestos alifáticos, grupos carboxílicos y anillos aromáticos. Aunque los ácidos húmicos no son tóxicos, son precursores de subproductos no deseables de la desinfección

del agua generados durante la cloración, como trihalometanos; también causan color y turbiedad en el agua, además pueden incrementar la solubilidad de contaminantes antropogénicos.

Ya que los ácidos húmicos se encuentran típicamente en los cuerpos de agua, se evaluó el efecto de su presencia – a una concentración de 20 mg/L, en la degradación simultánea de los fármacos SMX, PRO y CBZ variando el electrolito soporte por medio del proceso de oxidación electroquímica a 2.5 A. En la figura 5.1 se observan los resultados obtenidos con 7 mM de NaCl. La presencia de ácidos húmicos incrementa la eficiencia de degradación de los fármacos. Las constantes cinéticas de degradación fueron 0.2949, 0.2051 y 0.1585 min⁻¹ para SMX, PRO y CBZ, respectivamente sin ácidos húmicos, y de 0.3654, 0.2513 y 0.1819 min⁻¹, para los mismos fármacos pero en presencia de ácidos húmicos.

a)



b)

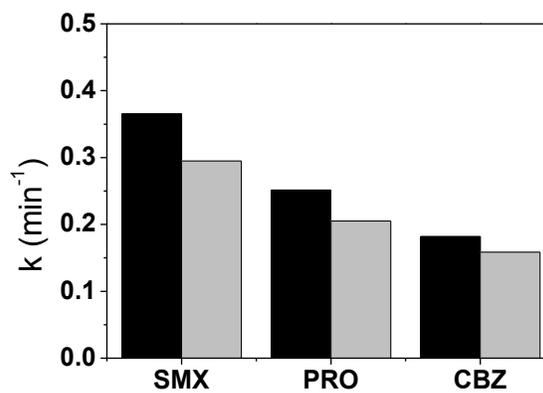


Figura 5.1. a) Degradación simultánea de SMX (▪), PRO (▲) y CBZ (●) por oxidación electroquímica. Símbolos rellenos: sin presencia de ácidos húmicos, símbolos vacíos: con presencia de ácidos húmicos. b) Valor de la constante cinética de degradación ajustado al modelo de primer orden. Barras negras: con presencia de ácidos húmicos, barras grises: sin presencia de ácidos húmicos. Condiciones: 7 mM of NaCl, 2.5 A, ánodo Nb/DDB.

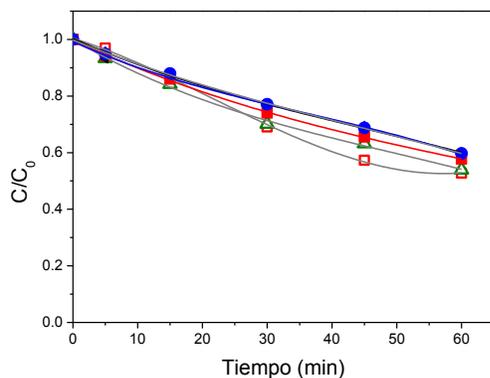
Ya que la oxidación indirecta a partir de las especies reactivas generadas del electrolito tiene un papel preponderante en la eficiencia de degradación de compuestos orgánicos cuando se utiliza NaCl, se evaluó el efecto de otra sal – Na₂SO₄, en la remoción de los fármacos. Los valores de las constantes cinéticas de degradación en presencia de ácidos húmicos fueron 0.0115, 0.0101 y 0.0084 min⁻¹ para SMX, PRO y CBZ, respectivamente; en ausencia de ácidos húmicos para los mismos compuestos fueron: 0.0091, 0.0083 y 0.0084 min⁻¹ (Figura 5.2).

A las distintas condiciones de experimentación la presencia de ácidos húmicos incrementa ligeramente la eficiencia de degradación de los fármacos. Al parecer, los ácidos húmicos facilitan la transferencia de electrones en el seno de la solución incentivando las reacciones de iniciación y de oxidación de los compuestos. En general, cuando se utilizó Na₂SO₄, la degradación de los fármacos es más lenta y los valores de las constantes cinéticas son más bajos, en comparación con los ensayos hechos con NaCl. Por ejemplo, en presencia de cloro activo, la completa degradación de los fármacos se logró a los 20 min de reacción; sin embargo, con Na₂SO₄, después de 60 min de electrólisis no más del 60 % de los compuestos fueron degradados. Esto significa que el valor de la constante cinética de degradación incrementa aproximadamente 31 veces para el SMX, 24 para el PRO y 22 veces para la CBZ por la oxidación indirecta de especies reactivas de cloro en el proceso de oxidación electroquímica.

Entre los compuestos estudiados, el SMX presentó la mayor velocidad de degradación, seguido del PRO y el compuesto más difícil de oxidar fue la CBZ.



a)



b)

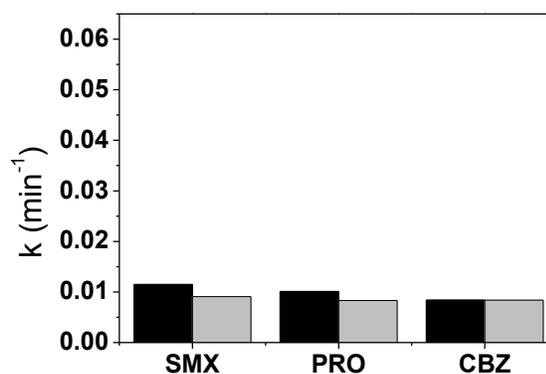


Figura 5.2. a) Degradación simultánea de SMX (▪), PRO (▲) y CBZ (●) por oxidación electroquímica. Símbolos rellenos: sin presencia de ácidos húmicos, símbolos vacíos: con presencia de ácidos húmicos. b) Valor de la constante cinética de degradación ajustado al modelo de primer orden. Barras negras: con presencia de ácidos húmicos, barras grises: sin presencia de ácidos húmicos. Condiciones: 7 mM of Na_2SO_4 , 2.5 A, ánodo Nb/DDB

11.2. Pruebas de toxicidad aguda con la bacteria *Vibrio fischeri*

Como primer paso en la estudio de la toxicidad, se determinó el valor de EC_{50} de los tres fármacos en solución de manera independiente, así como de manera conjunta. Para esto, se expuso a la bacteria a soluciones con diferentes concentraciones de los compuestos durante 5 min y se determinó la disminución en su bioluminiscencia. La concentración inicial de los soluciones fue de 250 mg/L y se hicieron diluciones hasta 10 mg/L. La figura 5.3 muestra los resultados de la inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria (%). De esta figura se aprecia que de entre los tres fármacos, el SMX presenta la mayor inhibición de la bacteria (se atribuye a su naturaleza biocida), seguido del PRO y de la CBZ; y como se esperaba, el porcentaje de inhibición se incrementa cuando están presentes los tres fármacos. Los valores obtenidos de EC_{50} fueron los siguientes: 40.04 mg/L para SMX (UT = 2.5), 143.47 mg/L para PRO (UT = 0.7), 113.67 mg/L para CBZ (UT = 0.9) y de 19.94 mg/L (UT = 5.0) para la solución con los tres fármacos. Con base en estos resultados se confirma la sinergia de los fármacos en la toxicidad de la bacteria *Vibrio fischeri*.

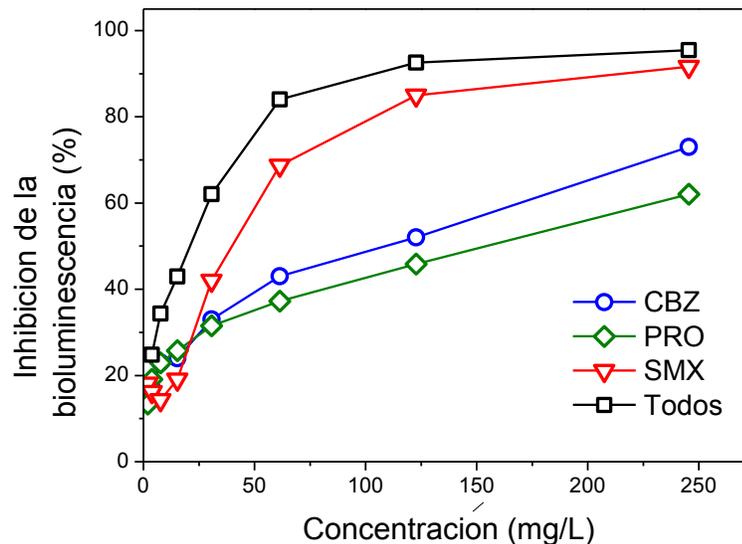


Figura 5.3. Inhibición de la bioluminiscencia de *Vibrio fischeri*, a diferentes concentraciones de los fármacos de manera individual y conjunta.

La tabla 5.1 compara valores de EC_{50} (mg/L) reportados en la literatura para cada uno de los fármacos, con los obtenidos en este estudio.

Tabla 5.1. EC_{50} (mg/L) reportado en bibliografía y el obtenido en esta investigación de los fármacos en estudio.

Compuesto	EC_{50} (mg/L)	Referencia	EC_{50} (mg/L), este estudio
SMX	74	Kim <i>et al.</i> 2007	40.04
PRO	>100	Maszkowska <i>et al.</i> 2014	143.47
CBZ	52.5, 87.3	Kim <i>et al.</i> 2007, Jos <i>et al.</i> 2003	113.67

Como siguiente paso, se determinó la toxicidad a las condiciones experimentales (10 mg/L de cada fármaco, 7 mM del electrolito soporte, 2.5 A, con y sin agregar oxígeno al sistema) después de cierto tiempo de reacción durante el proceso de oxidación electroquímica variando la sal de sodio (Na_2SO_4 , NaCl o NaBr). Se determinó la toxicidad de las muestras antes de iniciar las corridas experimentales y después de cierto tiempo de reacción. La toxicidad en estas pruebas se determinó como EC_{50} en unidades de porcentaje en volumen, (% v/v) y no en mg/L, dado que es la manera correcta de representar la toxicidad cuando se trata de una muestra de la cual se desconoce la concentración de sus componentes. A partir de la EC_{50} calculada, se puede obtener las unidades de toxicidad (UT) de acuerdo a la ecuación:

$$UT = 100/EC_{50}$$

Cada valor de EC_{50} se obtuvo de tomar la alícuota del reactor, hacer diluciones, exponer la bacteria a esas muestras y calcular el porcentaje en volumen que inhibe el 50 % de la bioluminiscencia. Para el caso del Na_2SO_4 , se determinó su toxicidad al tiempo 0, 90 y 150 min; mientras que para $NaCl$ y $NaBr$ a 0, 20 y 90 min con y sin agregar oxígeno puro al sistema de reacción. La discrepancia en los tiempos a los cuales se hicieron los análisis de toxicidad radica en la gran influencia que tiene el tipo de sal en la velocidad de degradación de los fármacos. Es decir, al ser más rápida la degradación al usar $NaCl$ y $NaBr$, se decidió analizar la toxicidad a un menor tiempo de reacción (20 y 90 min), comparado con Na_2SO_4 (90 y 150 min). Los resultados mostraron que las soluciones iniciales – antes del tratamiento electroquímico - no presentaron efecto en la bacteria independientemente del electrolito que se utilizó. Como se muestra en la figura 5.4, las UT que resultaron al utilizar Na_2SO_4 después de 90 min de reacción fueron de 5.77 ($EC_{50}=17.31\%$), y de 4.42 ($EC_{50}=22.61\%$) a los 150 min; mientras que de 10.93 ($EC_{50}=9.15\%$) y 8.70 ($EC_{50}=11.48\%$) para los mismos tiempos pero en los experimentos con oxígeno agregado. Por lo anterior, se concluye que la sobre saturación con oxígeno en la solución electrolítica al utilizar Na_2SO_4 como electrolito, no solo aumenta la velocidad de degradación, sino que también la toxicidad.

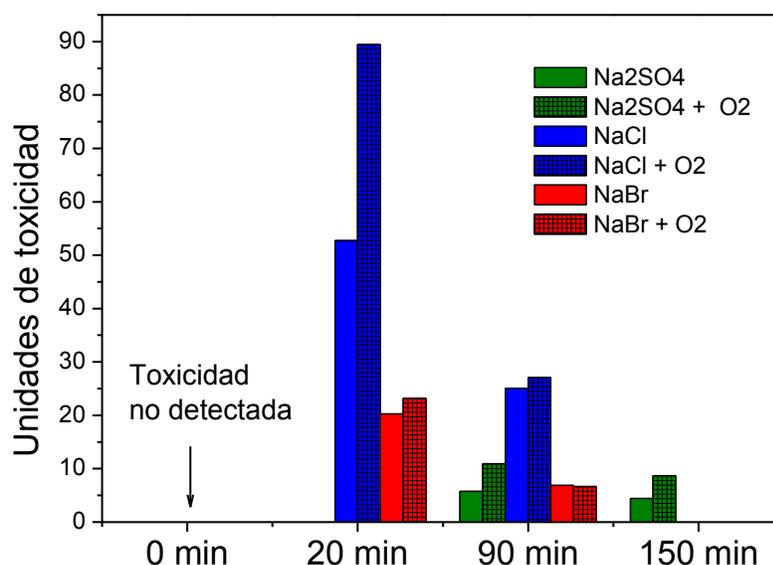


Figura 5.4. Efecto del electrolito soporte en la toxicidad. Condiciones: 7 mM de electrolito, ánodo: Nb/DDB, 2.5 A, con y sin agregar oxígeno al reactor, 10 mg/L de cada fármaco.

Por otra parte, en presencia de Cl^- , el valor de las UT a los 20 min de reacción 52.74 ($EC_{50}=1.89\%$) y de 89.44 ($EC_{50}=1.11\%$) en condiciones de sobresaturación de oxígeno; y a los 90 min de 25.08 ($EC_{50}=3.98\%$) y de 27.08 ($EC_{50}=3.69\%$), sin agregar y agregando oxígeno, respectivamente. En el caso de Br^- , a los 20 min las UT son 20.23 ($EC_{50}=4.94\%$) y 23.20 ($EC_{50}=4.30\%$); a los 90 min de 6.87 ($EC_{50}=14.55\%$) y 6.68 ($EC_{50}=14.95\%$), sin y con oxígeno respectivamente. Es importante resaltar la toxicidad aguda aumenta, sin embargo en

todos los casos ésta disminuye al trascurrir el tiempo de reacción. Es interesante comparar los resultados con otros trabajos, por ejemplo; se obtuvieron resultados similares por Wu *et al.* (2016), quienes eliminaron el antibiótico trimetrorima mediante cloro activado por radiación UV. El porcentaje de inhibición de *Vibrio fischeri* de las muestras iniciales fue de 9 %, después de 1 min de reacción fue de 35 % y a los 7 min de 30 %. Por otro lado, García-Gómez *et al.* (2016) trataron soluciones sintéticas de CBZ mediante un biorreactor con membranas sumergidas acoplado a un sistema de oxidación electroquímica. Estos autores concluyeron que el efluente del biorreactor presentó una toxicidad moderada (EC_{50} (%v/v) > 50), mientras que en el efluente del reactor electroquímico se obtuvo una toxicidad elevada (EC_{50} (%v/v) 3.9); en pruebas con *Vibrio fischeri*. Dirany *et al.* (2011) presentaron resultados sobre la toxicidad en *Vibrio fischeri* cuando se exponen soluciones de SMX tratadas por el proceso de electro-Fenton, sus resultados indican que la inhibición de la bacteria varía considerablemente a través del tiempo de reacción, lo que se puede explicar con la formación y degradación de productos intermedios.

Tabla. 5.2. Índice de toxicidad aguda para *Vibrio fischeri**

Índice de toxicidad aguda *	
UT < 1	Toxicidad no detectable
$1 \leq UT \leq 1.33$	Toxicidad baja
$1.33 < UT < 5$	Toxicidad moderada
UT ≥ 5	Toxicidad alta

*Criterio utilizado por la CONAGUA

Comparando los valores de las UT obtenidos con el índice de la tabla 5.9, en todos los casos las muestras tratadas indican una toxicidad alta (> 5 UT); excepto por el ensayo hecho en presencia de Na_2SO_4 sin agregar oxígeno después de 150 min de reacción (UT =4.42). Sin embargo, en los demás casos el valor de las UT disminuye cuando el tiempo de reacción aumenta; lo que se puede atribuir a eliminación de subproductos tóxicos. Con el fin de esclarecer el efecto de las especies reactivas generadas electroquímicamente en el seno de la solución en la inhibición de la bacteria, se hicieron pruebas con soluciones sintéticas agregando solamente 7 mM de Na_2SO_4 o NaCl y exponiendo a la *Vibrio fischeri* a estas soluciones después de 20 y 90 min de electrólisis a 2.5 A con y sin agregar oxígeno. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.5 en la cual se observa que las especies reactivas de cloro (HClO, ClO^- , etc) tienen un efecto significativo en la bacteria, obteniéndose valores de UT de 16.73 y 51.33 a los 20 y 90 min de reacción, respectivamente; y de 44.66 y 41.15 a los mismos tiempos pero agregando oxígeno al sistema. Estos valores son más bajos comparados con los obtenidos en los ensayos que se hicieron agregando 10 mg/L de

cada fármaco a los 20 min de tratamiento con NaCl. Es decir, se pasa de $UT= 52.74$ – experimentos con fármacos – a 16.73 – experimentos sin fármacos – obteniéndose una diferencia $\Delta UT=36.01$ que se atribuye a la formación de subproductos. De igual manera a los 20 min de reacción pero en presencia de oxígeno, la diferencia de $\Delta UT= 44.78$. Es importante resaltar que se presentó un comportamiento contrario a los 90 min de reacción, esto es; las UT son mayores en ausencia de fármacos (51.33) que con ellos (25.08) tanto para los ensayos sin oxígeno agregado como para los experimentos en los cuales se agregó oxígeno ($UT=41.15$ en ausencia de fármacos, 27.08 con fármacos). Esto se puede atribuir que a los 90 min de reacción, los subproductos que aumentaban la toxicidad a los 20 min fueron eliminados consumiendo a su vez especies reactivas de cloro. Por otro lado, las especies químicas electrogeneradas cuando se utilizó Na_2SO_4 , no se presentaron toxicidad en ninguno de los casos. Esto significa que la toxicidad que se obtuvo en la figura 5.4 con la presencia de Na_2SO_4 y 10 mg/L de cada fármaco, se puede atribuir únicamente a los subproductos generados.

Con base en los resultados obtenidos, se decidió realizar corridas experimentales reduciendo la concentración de los compuestos farmacéuticos a $5\text{ }\mu\text{g/L}$ manteniendo la misma concentración del electrolito (7 mM) y agregando oxígeno al reactor. Los resultados de dichos experimentos se muestran en la figura 5.6, en la cual se observa que en presencia de NaCl a los 20 min las UT (89.44) son mayores cuando los fármacos se agregaron a 10 mg/L comparadas con la UT (70.27) a $5\text{ }\mu\text{g/L}$. Esto se debe a que a mayor cantidad de compuestos presentes, mayor es la cantidad de subproductos que inhiben a la bacteria *Vibrio fischeri*. Sin embargo a los 90 min de electrólisis es contrario el comportamiento, las UT (27.08) a la concentración alta de fármacos es menor que a la concentración baja ($UT= 98.04$).

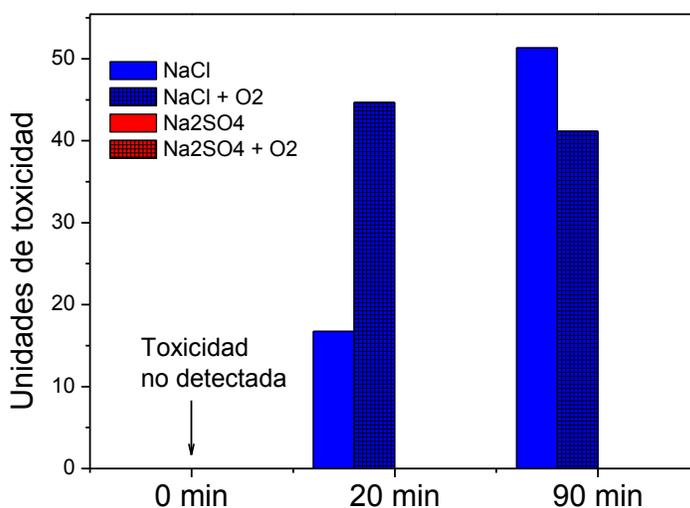


Figura 5.5 Efecto de las especies oxidantes electrogeneradas a partir de electrolito soporte en la toxicidad. Condiciones: 7 mM de electrolito, ánodo: Nb/DDB, 2.5 A, con y sin agregar oxígeno al reactor en ausencia de fármacos.

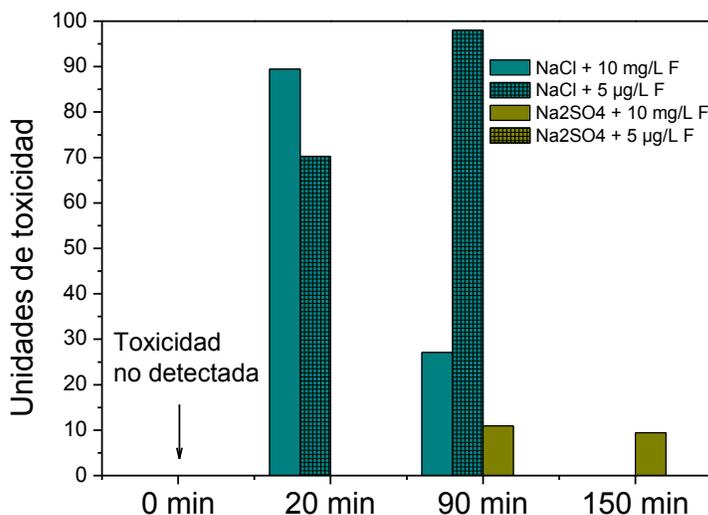


Figura 5.6. Efecto del electrolito soporte y de la concentración de los fármacos en la toxicidad. Condiciones: 7 mM de electrolito, ánodo: Nb/DDB, 2.5 A, agregando oxígeno al reactor, 10 mg/L o 5 µg/L de fármacos.

Dado que las especies reactivas de cloro electrogeneradas remanentes en la solución contribuyen en el incremento de la toxicidad, se midió su concentración al tratar 10 mg/L y 5 µg/L de cada fármaco. La figura 5.7 muestra el cambio de la concentración de cloro residual – en este caso HClO, a través del tiempo cuando se agregan 7 mM de NaCl y adiciona oxígeno al reactor; de esta figura se observa que el cloro residual aumenta en función del tiempo, obteniéndose una mayor cantidad cuando la concentración de los fármacos es baja – hasta 41.6 mgCl₂/L al minuto 60. En cambio cuando la concentración de los fármacos es de 10 mg/L, la concentración de cloro residual es menor, lográndose hasta 21.9 mgCl₂/L a los 90 min de reacción. Por un lado, la diferencia de la concentración de cloro residual entre cada una de las condiciones se atribuye a las especies reactivas de cloro que se consumen en la degradación de los fármacos y sus subproductos; por otro lado el cloro remanente contribuye al incremento de la toxicidad aguda del agua tratada y es necesario removerlo, una alternativa es agregar tiosulfato de sodio a la muestra.

En cuanto al efecto de la concentración de los fármacos cuando se utiliza Na₂SO₄ como electrolito, la toxicidad fue nula cuando los compuestos se agregaron a una concentración de 5 µg/L.

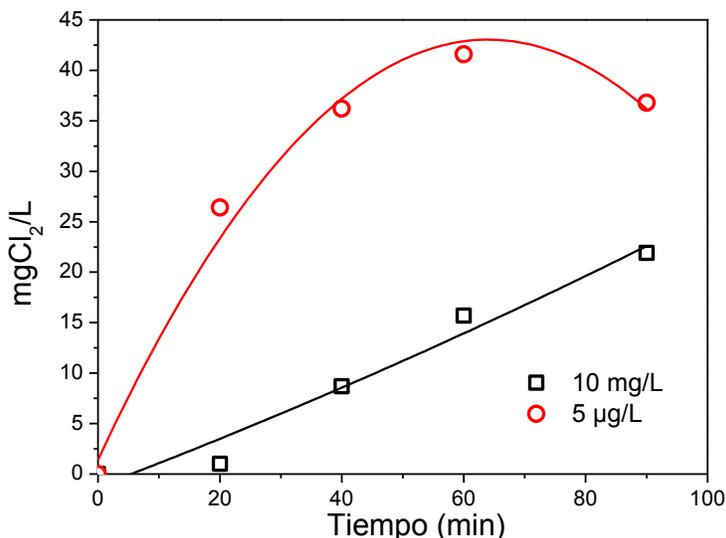


Figura 5.7. Efecto de la concentración de los fármacos en el cloro residual – HClO. Condiciones: 2.5 A, 7 mM de NaCl, ánodo Nb/BDD, con oxígeno agregado, concentración de fármacos: 10 mg/L o 5 µg/L.

Finalmente, se evaluó la toxicidad aguda de muestras de agua residual tratada proveniente de la PTAR “ECCAIV” tanto de la muestra cruda como al agregar 10 mg/L de cada fármaco y después de 20 y 90 min de reacción en ambos casos. La figura 5.8 muestra los resultados en la cual se observa que tratando el agua del efluente de esa PTAR se obtuvieron los menores valores de UT. Esta muestra de agua se trató sin agregar ninguna sal ni oxígeno al sistema, solo 2.5 A y en el segundo caso la muestra fue enriquecida con 10 mg/L de los fármacos. El muestra cruda presentó un valor de UT de 5.43 de UT, bajó hasta 2.20 a los 20 min de reacción y a los 90 min tuvo un incremento hasta 4.8 UT. Por otro lado, el agua que se fortificó con los fármacos presentó un valor de UT de 8.85 antes de iniciar el tratamiento, a los 20 min bajó a 3.44 UT y a los 90 min de 5.60 UT.

Con base en los resultados que se obtuvieron a las condiciones evaluadas, se puede concluir que las especies reactivas de cloro y la concentración de los fármacos, tienen un efecto importante en la toxicidad aguda medida con la bacteria *Vibrio fischeri*. No se presentó inhibición de la bacteria cuando se utilizó Na₂SO₄ y una concentración típica de los fármacos en el ambiente (5 µg/L). Adicionalmente, cuando se trató agua residual del efluente de una PTAR, los valores obtenidos después del proceso de oxidación electroquímica fueron menores a los de la muestra antes de su tratamiento, lo que confirma la viabilidad como tratamiento terciario de esta tecnología con el fin de remover tanto la toxicidad, como los compuestos biorrecalcitrantes remanentes.

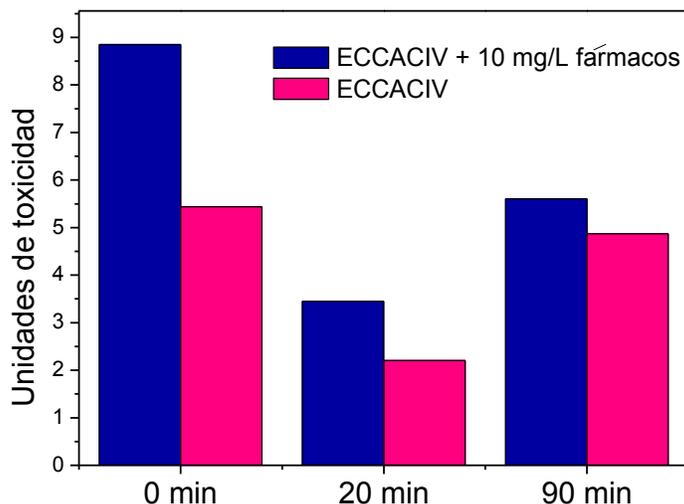


Figura 5.8. Unidades de toxicidad de agua residual tratada cruda y fortificada con 10 mg/L de los fármacos. Condiciones: ánodo: NB/DDB, 2.5 A, sin agregar oxígeno al reactor ni electrolito.

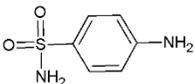
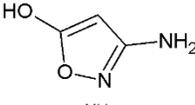
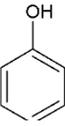
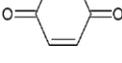
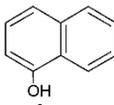
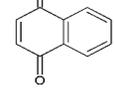
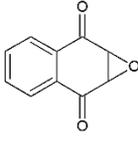
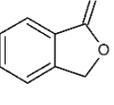
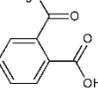
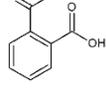
11.3. Identificación de subproductos

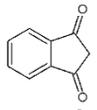
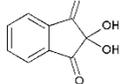
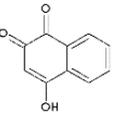
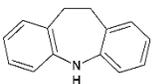
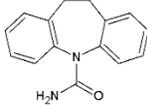
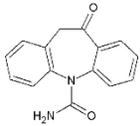
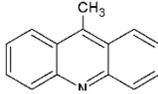
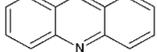
Se hicieron análisis utilizando la técnica de GC-MS con el fin de identificar los compuestos intermedios de reacción, proponer los mecanismos de degradación y esclarecer las reacciones que ocurren al utilizar diferentes electrolitos. Estudios previos han reportado propuestas de los mecanismos de degradación del SMX, PRO y la CBZ, sin embargo, este trabajo reporta los subproductos y los posibles mecanismos de su degradación de manera simultánea por el proceso de oxidación electroquímica utilizando diferentes electrolitos soporte. Considerando las diferencias en la velocidad de degradación al utilizar las diferentes sales, se identificaron los productos intermedios de reacción a los 90 y 150 min cuando se usó Na_2SO_4 , y a los 5 y 90 min con NaCl y NaBr. La tabla 5.3 muestra los compuestos identificados, su fórmula, su m/z, estructura y tiempo de retención. Se identificaron en total 19 subproductos además de 17 compuestos halogenados en los experimentos con NaCl o NaBr (7 clorados y 10 bromados). Considerando en la masa molecular de los iones y los fragmentogramas, la base de datos del detector propone la posible estructura de cada compuesto intermedio; el *match* seleccionado fue de 85 %.

Las rutas de degradación que se proponen, se pueden explicar como resultado de dos mecanismos principales: transformación (hidroxilación, desaminación, halogenación, etc) y ruptura de enlace. Aunque se evaluó el efecto del electrolito soporte en los mecanismos de degradación, algunos subproductos aparecen en todos los casos. Sin embargo, cuando Cl^- o

Br⁻ fueron utilizados, se identificaron compuestos halogenados debido a la presencia de HClO/ClO⁻ o HBrO/BrO⁻ en el seno de la solución.

Tabla 5.3. Subproductos identificados

	Nombre	Formula elemental	Estructura	M. g/mol	M. m/z	t _R (min)
P1	Sulfanilamida	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S		172.202	172	51.74
P2	3-amino-5-metilisoxazol	C ₄ H ₆ N ₂ O		98.105	98	12.49
P3	Anilina	C ₆ H ₇ N		93.129	93	10.17
P4	Fenol	C ₆ H ₆ O		94.113	94	10.16
P5	p-benzoquinona	C ₆ H ₄ O ₂		108.096	108	7.85
P6	1-naftol	C ₁₀ H ₈ O		144.173	144	33.56
P7	1,4-naftoquinona	C ₁₀ H ₆ O ₂		158.156	158	29.5
P8	2,3-epoxi-2,3-dihidro-1,4-naftoquinona	C ₁₀ H ₆ O ₃		174.155	105	33.6
P9	Ftalida	C ₈ H ₆ O ₂		134.134	105	26.77
P10	Ácido acetilbenzoico	2- C ₉ H ₈ O ₃		164.16	149	32.43
P11	Ácido ftálico	C ₈ H ₆ O ₄		166.132	104	25.28

	Nombre	Formula elemental	Estructura	M. g/mol	M. m/z	t _R (min)
P12	1,3-indandiona	C ₉ H ₆ O ₂		146.145	146	26.73
P13	Ninhidrina	C ₉ H ₆ O ₄		178.143	104	34.22
P14	2-hidroxi-1,4-naftoquinona	C ₁₀ H ₆ O ₃		174.155	105	34.95
P15	Iminostilbeno	C ₁₄ H ₁₁ N		193.249	193	50.41
P16	10,11-Dihidro carbamazepina	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O		238.29	194	60.58
P17	Oxcarbazepina	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂		252.273	180	64.17
P18	9-metil acridina	C ₁₄ H ₁₁ N		193.249	193	50.4
P19	Acridina	C ₁₃ H ₉ N		179.222	179	44.62

M.M: masa molecular

t_R: tiempo de retención

m/z: relación masa carga

11.3.1. Mecanismo de degradación de la SMX

Se propone que los radicales electrogenerados (•OH, •Cl, •Br) atacan tres sitios diferentes de la molécula de SMX. Como se muestra en la figura 5.9, la oxidación indirecta de los radicales produce el rompimiento de los enlaces en los sitios de reacción de la SMX (1, 2, y 3). De la ruptura de los enlaces en los sitios 3 y 1; se explica la identificación de la sulfanilamida (P1) y la anilina (P3). El rompimiento del enlace 2 provoca la formación del compuesto 3-amino-5-metilisoxazol (P2). La presencia del fenol (P4) y de la p-benzoquinona (P5) se puede explicar por la generación de p-nitrofenol (no identificado) vía hidroxilación de la anilina o por rompimiento del enlace 2 seguido por desulfuración e hidroxilación. En consecuencia, el fenol y la p-benzoquinona fueron generados por la desamiación y dos pasos de hidroxilación del p-

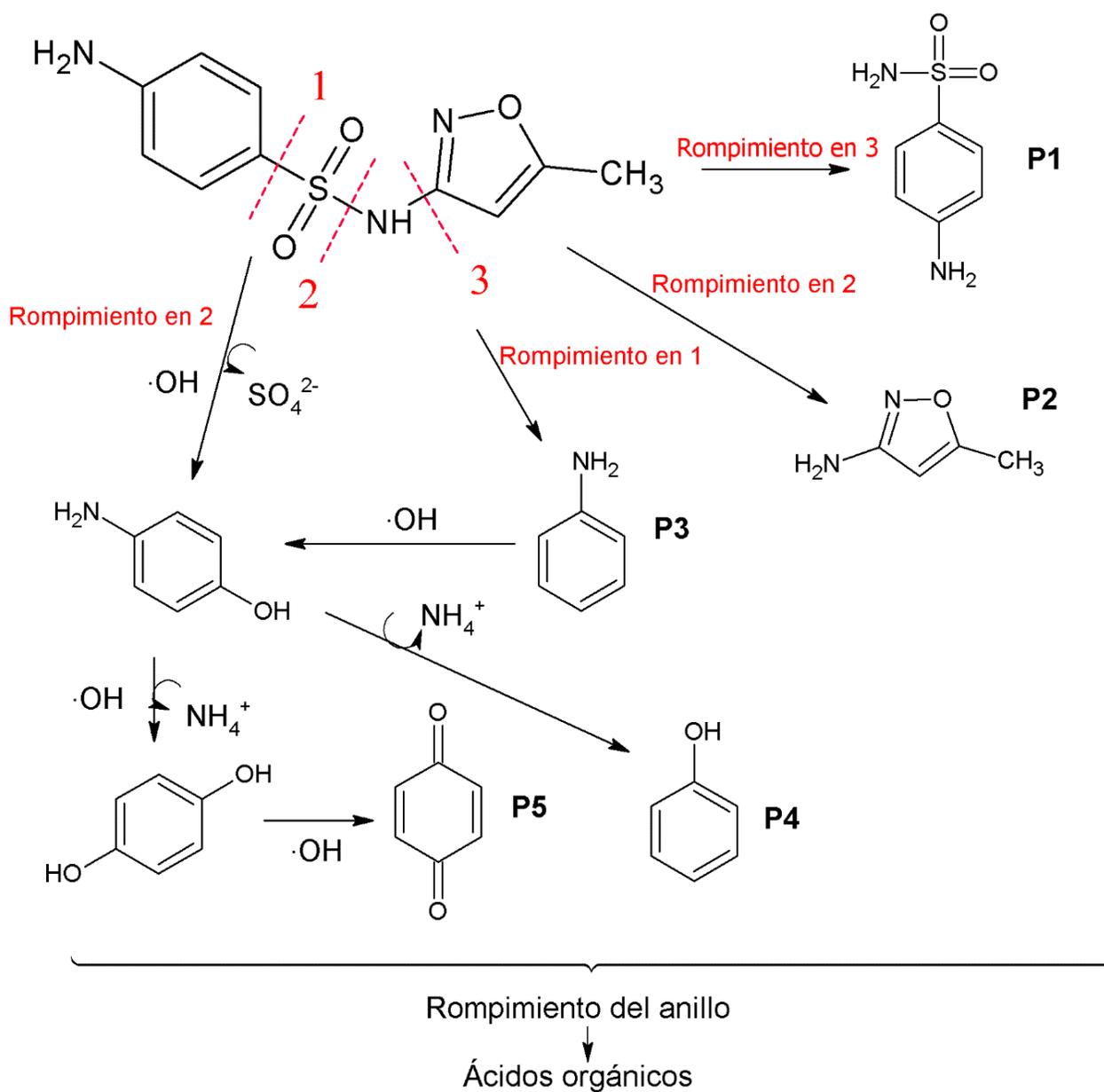
nitrofenol, respectivamente. Derivados del benceno son los principales subproductos de los rompimientos de los enlaces de la SMX. Los compuestos identificados, por reacciones posteriores, conducen a la formación de compuestos de cadena corta y a su posterior mineralización.

11.3.2. Mecanismo de degradación del PRO

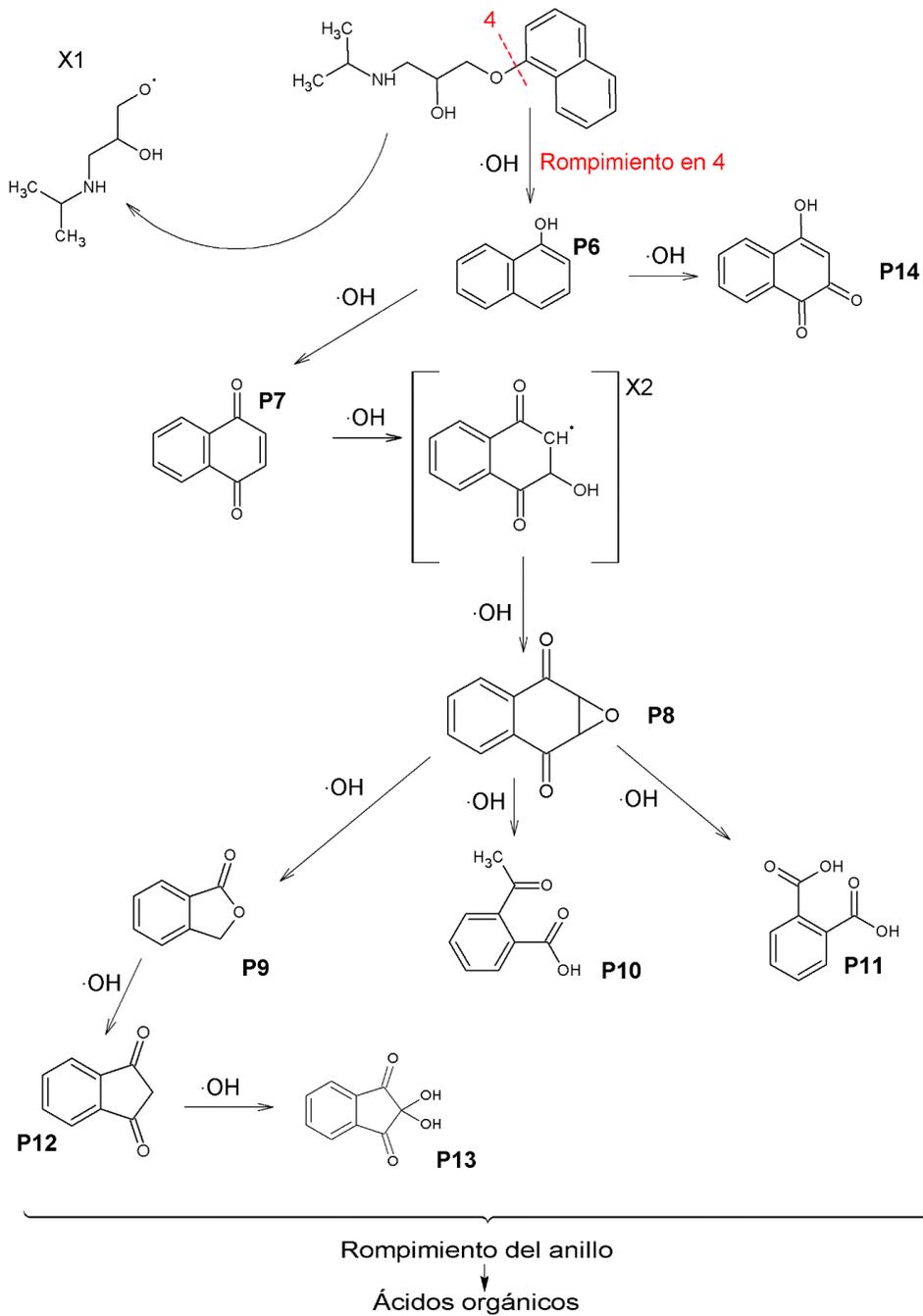
Los subproductos identificados que se atribuyen a la degradación del PRO se generan principalmente como consecuencia de reacciones de hidroxilación. Los productos de la hidroxilación, posteriormente por ataque de radicales, logran los rompimientos de los anillos bencénicos. De acuerdo con lo anterior, se proponen las rutas de degradación del PRO en la figura 5.10. El primer sitio de reacción del PRO con los $\bullet\text{OH}$ es entre en enlace del carbono de la estructura cíclica y el oxígeno C(1)-O. Del rompimiento de este enlace se genera el radical (2-hidroxi-3-isopropilamina) propoxilo (X1) y 1-naftol (P6). El 1-naftol es posteriormente es oxidado a 1,4-naftoquinona (P7), el cual por el ataque del $\bullet\text{OH}$ produce el radical X2 que evoluciona a 2,3-epoxi-2,3-dihidro-1,4-naftoquinona (P8). Del rompimiento del éter cíclico del epóxido del P8 se puede producir varios subproductos, ftalida (P9), ácido 2-acetilbenzoico (P10) así como ácido ftálico (P11). Posteriormente, partiendo de la ftalida (P9), se generan 1,3-indandiona (P12) y ninhidrina (P13) vía hidroxilación. Por otro lado, iniciando de 1,4-naftoquinona (P6), se genera el subproducto 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (P14).

11.3.3. Mecanismo de degradación de la CBZ

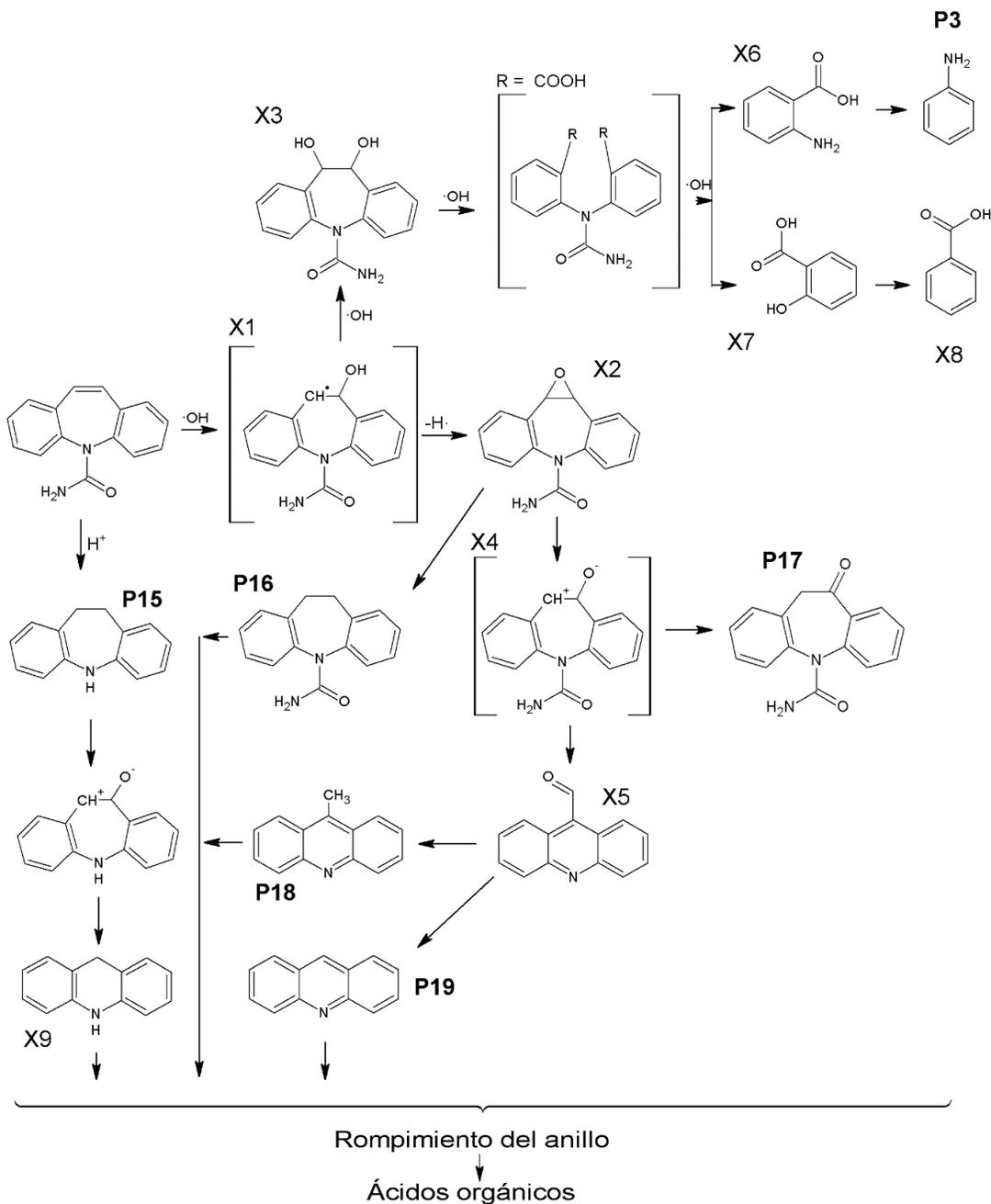
La hidroxilación de anillos aromáticos por el $\bullet\text{OH}$ se propone como un paso esencial en reacciones de ruptura de anillos. Por lo tanto, un posible mecanismo de degradación de la CBZ es el ataque electrofílico en el doble enlace insaturado (olefínico) en el anillo central heterocíclico de la CBZ por radicales $\bullet\text{OH}$ (Ding 2017), generando el inestable carbocatión (X1) que puede evolucionar al compuesto 10, 11-epoxicarbamazepine (X2). Del rompimiento del éter cíclico del epóxido se puede producir un intermedio (X4) el cual, por el reacomodo de sus estados de transición (re arreglo) y por deshidrogenación, genera el subproducto oxcarbazepina (P16). De manera simultánea, a partir la contracción del anillo del X4 y de la pérdida del grupo $-\text{CONH}_2$ (desaminación) se puede producir el compuesto intermedio X5 que a su vez puede generar los compuestos identificados 9-metil acridina (P17) y acridina (P18). Por otro lado, a partir del carbocatión (X1) y mediante una doble hidroxilación por el ataque de los $\bullet\text{OH}$, se genera el intermedio dihydroxycarbamazepine (X3) que por la interacción con $\bullet\text{OH}$, rompe el anillo y puede genera ácido antranílico (X6) y ácido salicílico (X7) que producen anilina (P3) y ácido benzoico (X8). Otra ruta de degradación involucra que la CBZ pierda el grupo $-\text{CONH}_2$, en presencia de protones para generar el compuesto iminostilbeno (P19) que mediante la contracción del anillo central, puede generar acridan (X9).



11.3.4. Mecanismos de degradación propuestos para la SMX.



11.3.5. Mecanismos de degradación propuestos para el PRO.

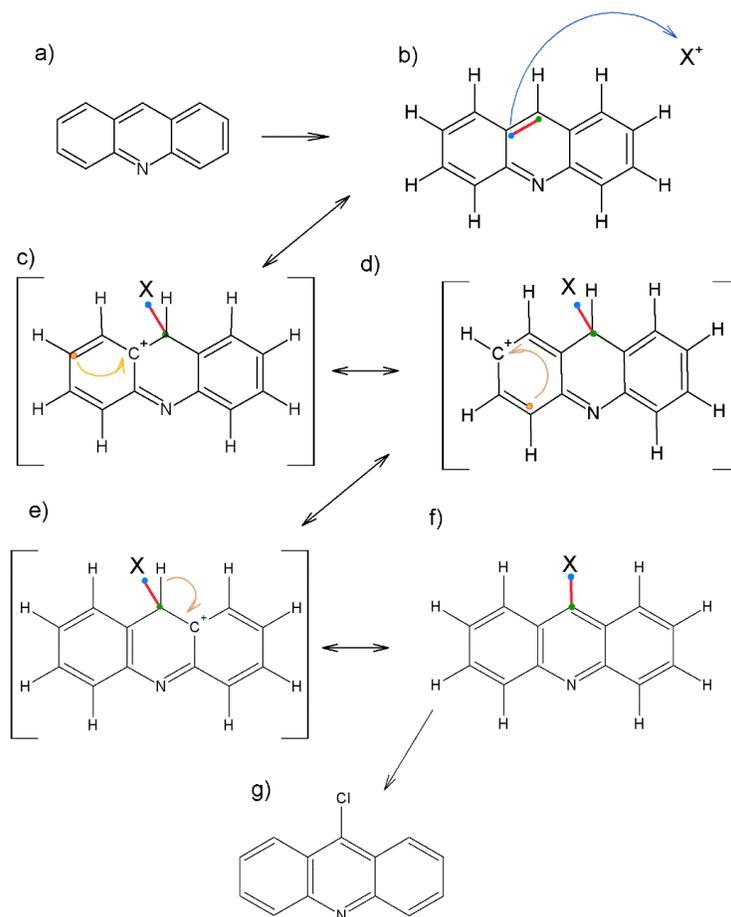


11.3.6. Mecanismos de degradación propuestos para la CBZ.

11.3.7. Halogenación (cloración y bromación)

Debido a su poder oxidante, las especies reactivas de halógenos (como el HClO y el HBrO) pueden reaccionar con compuestos orgánicos a través de reacciones de i) oxidación, ii)

reacciones de adición a enlaces insaturados o iii) reacciones de sustitución electrofílica (Homem y Santos, 2011). De hecho, estas especies reaccionan con anillos aromáticos, aminas neutras y dobles enlaces, produciendo compuestos halogenados (trihalometanos, ácidos haloacéticos). Las tablas 5.4 y 5.5 compilan los subproductos halogenados identificados cuando se utilizó Cl^- y Br^- como electrolito, respectivamente.



11.3.8. Mecanismo de sustitución electrofílica aromática que explica la formación de 9 cloroacridina a partir de la acridina.

La reactividad del Cl y del Br resulta de un ataque electrofílico del HClO o HBrO a los compuestos orgánicos. De los tres mecanismos propuestos (oxidación, adición y sustitución electrofílica), desde un punto de vista cinético usualmente solo el ataque electrofílico es significativo (Deborde y Von Gunten, 2008). Tanto el Cl como el Br son electrófilos (elementos altamente electronegativos, 3.0 para el Cl y 2.8 para el Br en escala de Pauling), tienen deficiencias de electrones en su último orbital y buscan moléculas para compensar esta carencia. Por un lado, el Cl tiene 17 electrones en sus orbitales, distribuidos en 2, 8 y 7 en cada nivel; mientras que el Br cuenta con 35 electrones: 2, 8, 18 y 7 por niveles. Para que se logre el mecanismo de reacción de sustitución electrofílica aromática, es necesario la

participación de un electrófilo y un nucleófilo. El nucleófilo generalmente es el compuesto aromático. La sustitución electrofílica aromática es una reacción perteneciente a la química orgánica, en el curso de la cual un átomo, normalmente hidrógeno, unido a un sistema aromático es sustituido por un grupo electrofílico – que dona un par de electrones para formar un nuevo enlace. A continuación se propondrá el mecanismo de halogenación de la acridina – P13, subproducto identificado de la degradación de la CBZ, para generar 9 cloroacridina – subproducto identificado cuando se utilizó NaCl como electrolito. El mecanismo de reacción que se infiere se llevó a cabo fue la sustitución electrofílica aromática, en la cual el electrófilo (X^+ en la figura 5.12) es la especie reactiva de cloro HClO y el nucleófilo es la acridina. Como primer paso, los electrones de la acridina actúan como un nucleófilo y ocurre un ataque nucleofílico por parte del X^+ (b en figura 5.37); formando un enlace covalente, generando un carbocatión (con carga formal positiva) en el carbono que perdió un electrón y produciendo a su vez una estructura de resonancia en la cual los electrones se moverán de posición (c, d y e en la figura 5.37). Posteriormente, para que la molécula sea estable, es necesario que obtenga el electrón faltante. Con la presencia de un nucleofílico, como una base; el protón del hidrógeno que se encuentra en el mismo carbono que el X, cede un electrón, desprendiéndose de la molécula y cediendo el electrón del enlace con el carbono, el cual se va hacia el carbocatión vecino. Finalmente, se tiene la molécula de 9-cloroacridina a partir de la sustitución de un hidrógeno de la acridina por un átomo de Cl.

Tabla 5.4. Subproductos halogenados identificados (clorados)

Nombre	Formula elemental	Estructura	M. M. g/mol	m/z	t _R (min)
Compuestos clorados					
3,5-Dicloroanilina	C ₆ H ₅ Cl ₂ N		162.013	161	25.94
2,4,6-Tricloroanilina	C ₆ H ₄ Cl ₃ N		196.455	195	29.29
9-Cloroacridina	C ₁₃ H ₈ ClN		213.66	213	53.35
2-Cloro-1,4-benzoquinona	C ₆ H ₃ ClO ₂		142.53	142	14.71
2-Clorocyclohexanona	C ₆ H ₉ ClO		132.58	55	13.38

Nombre	Formula elemental	Estructura	M. M. g/mol	m/z	t _R (min)
Ácido dicloroacético	<u>C₂H₂Cl₂O₂</u>		128.93	48	1.78
Hidrato de cloral	C ₂ H ₃ Cl ₃ O ₂		165.39	82	3.14

Tabla 5.5. Subproductos halogenados identificados (bromados)

Nombre	Formula elemental	Estructura	M. g/mol	M. m/z	t _R (min)
Compuestos bromados					
2,4-Dibromoanilina	C ₆ H ₅ Br ₂ N		250.92	251	29.88
1,2,4-Tribromobenzeno	C ₆ H ₃ Br ₃		314.8	314	30.01
2,4,6-Tribromofenol	C ₆ H ₃ Br ₃ O		330.8	330	38.57
2,4,6-Tribromoanilina	C ₆ H ₄ Br ₃ N		329.81	329	41.19
1-Bromo-2-naftol	C ₁₀ H ₇ BrO		223.07	224	45.96
2,6-Dibromo-4-nitroanilina	C ₆ H ₄ Br ₂ N ₂ O ₂		295.92	296	48.78
1,2-Dibromociclohexano	C ₆ H ₁₀ Br ₂		241.95	81	21.55

Nombre	Formula elemental	Estructura	M. g/mol	M. m/z	t _R (min)
1,2,4,5-Tetrabromobenzeno	C ₆ H ₂ Br ₄		393.69	394	42.5
Ácido bromoacético	C ₂ H ₃ BrO ₂		138.95	94	9.53
1,4-Dibromobenzeno	C ₆ H ₄ Br ₂		235.91	236	19.55

M.M: masa molecular

t_R: tiempo de retención

m/z: relación masa carga

11.4. Degradación de los fármacos en agua residual industrial

Con el fin de elucidar el efecto de la composición del agua en la degradación simultánea de los fármacos y de tener condiciones reales a las cuales se encuentran éstos, se tomó agua residual industrial y se fortificó con los compuestos en estudio. El agua residual industrial se tomó de la planta de tratamiento llamada ECCACIV (Empresa para el Control de la Contaminación del Agua de Ciudad Industrial del Valle de Cuernavaca) ubicada en Jiutepec, Morelos. Dentro de las industrias que tratan su agua en esta planta se encuentran las farmacéuticas e industrias de productos de cuidado personal: Uquifa México, Dr. Reddy's, Industrias Químicas Falcón de México y Unilever. Esta planta trata una mezcla de agua residual doméstica e industrial con una relación de 40 – 60 %. Una vez que el agua llega a ECCACIV, se efectúa un cribado y una sedimentación primaria para la separación de sólidos; la eliminación de materia orgánica se lleva a cabo en torres biológicas con biomasa en suspensión. Posteriormente el agua pasa a clarificadores secundarios, a un tratamiento mediante la tecnología de flotación de aire disuelto (*DAF*, *dissolved air flotation*) y en último lugar a una etapa de cloración como tratamiento final.

El agua se tomó después del *DAF* y antes de la cloración, con el fin de que el proceso de oxidación electroquímica sea el tratamiento terciario. El agua residual se fortificó con los compuestos en estudio a una concentración de 10 mg/L y no se modificó el pH, ni se agregó ninguna sal como electrolito soporte. En la tabla 5.6 se muestran los valores de los parámetros que se eligieron para la caracterización el agua cruda, antes del tratamiento electroquímico.

Tabla 5.6 .Características de la muestra del efluente de una PTAR

Parámetro	mg/L	Parámetro	mg/L
Bicarbonatos *	383	N-NO ₂	< 0.020
Carbonatos *	< 0.18	N-Total KJ	46.2
Cloruros	191 ± 7.05	SDT	1100 ± 169
DBO ₅	31	SDV	90
DQO	278	SST	81.3 ± 5.49
	0.504 ±		
Fluoruros	0.017	SSV	6
N-NH ₃	32.5	Sulfatos	166 ± 7.65
	0.436 ±		
N-NO ₃	0.017	COT	60
		Conductividad	
pH	7.5 ± 0.3	**	1400

*medido como mg/L de CaCO₃

** medido en µS/cm

Se hicieron corridas a 2.5 A durante 150 min usando Nb/DDB como ánodo, con y sin agregar oxígeno; y se dio seguimiento a la degradación de los compuestos así como a algunos de los parámetros de la tabla 5.6. Las figuras 5.13 a) y 5.14 a) muestran los resultados de la degradación de los fármacos, sin agregar oxígeno al reactor y en condiciones de sobresaturación de él, respectivamente. Se observa que en ambos casos se logró la degradación total de los tres fármacos, siendo la CBZ el compuesto que presentó una menor velocidad de degradación. Las figuras 5.13 b) y 5.14 b) muestran el ajuste cinético de las curvas de degradación a un modelo de primer orden, con alto factor de correlación en todos los casos. La producción de ERO, que se logra al sobresaturar con oxígeno a la solución, tiene un efecto negativo en la degradación de los compuestos ya que disminuyen el valor de la constante cinética de degradación. Este comportamiento es similar al obtenido cuando iones Cl⁻ están presentes en el sistema de reacción. De acuerdo con la caracterización de la muestra de agua utilizada, ésta contenía 191 mg/L de Cl⁻, 166 mg/L de SO₄²⁻ además de otros iones. Por lo anterior, se infiere que estas especies cuales incentivan la oxidación indirecta teniendo un efecto importante en el desempeño del tratamiento electroquímico.

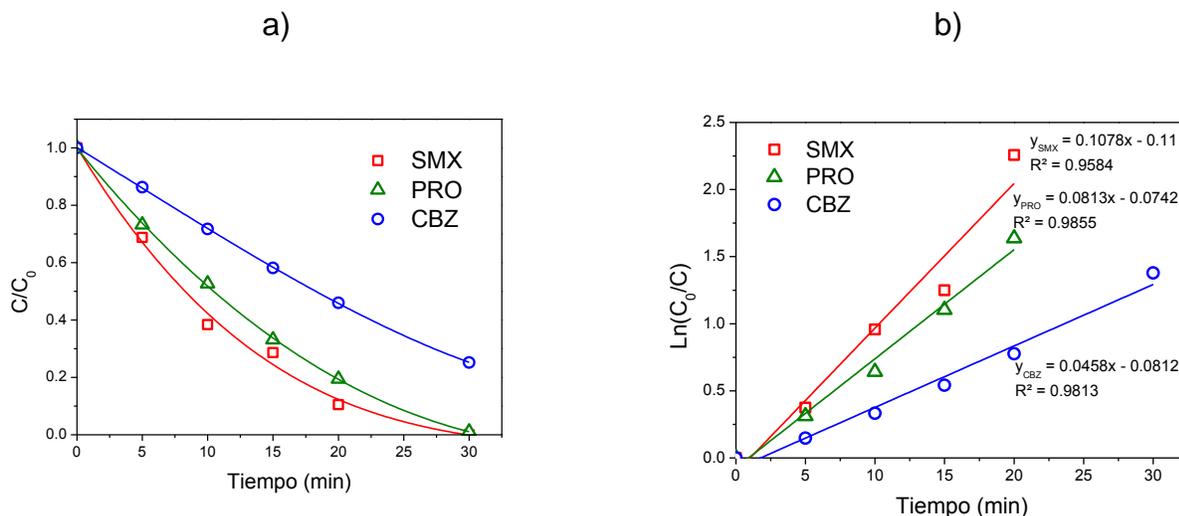


Figura 5.13. a) Degradación simultánea de los fármacos en agua residual industrial. b) Análisis cinético de la degradación simultánea de los fármacos ajustado a primer orden de reacción. Condiciones: agua residual industrial, sin agregar electrolito soporte, a 2.5 A y sin agregar O_2 al reactor.

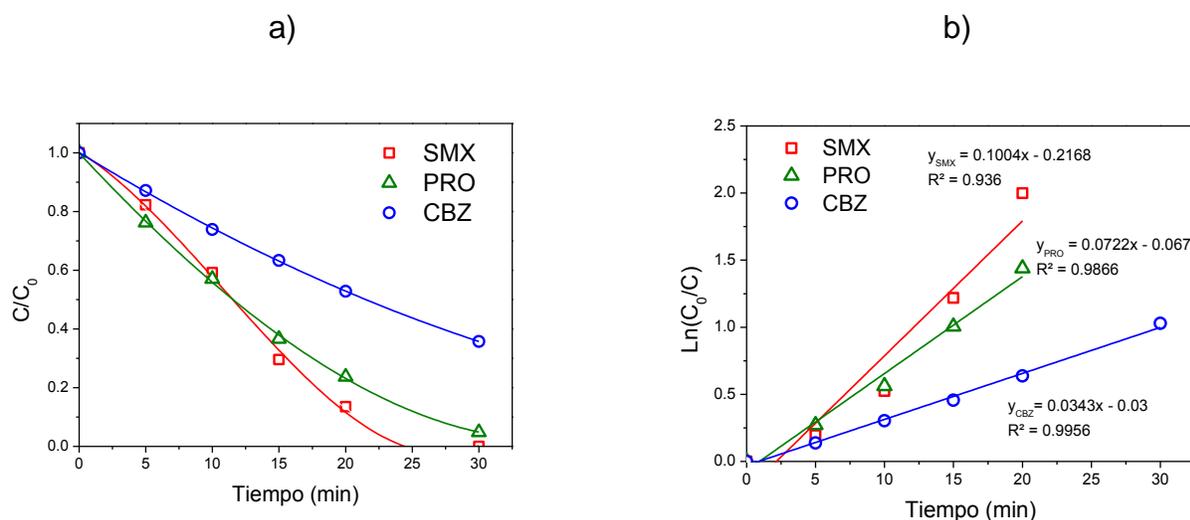


Figura 5.14. a) Degradación simultánea de los fármacos en agua residual industrial. b) Análisis cinético de la degradación simultánea de los fármacos ajustado a primer orden de reacción. Condiciones: agua residual industrial, sin agregar electrolito soporte, a 2.5 A y agregando O_2 al reactor

Adicionalmente, se realizaron corridas agregando de manera independiente cada uno de los compuestos en las dos condiciones experimentales. Las figuras 5.15 – 5.20 muestran las curvas de degradación de cada uno de los compuestos y el correcto ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de primer orden. Los resultados tienen concordancia con

los obtenidos cuando se trataron los tres compuestos de manera conjunta, en el sentido de que la CBZ fue el fármaco que presentó una menor velocidad de degradación, seguida del PRO y el SMX, el cual fue el compuesto más fácil de degradar. Por otro lado, el valor de la constante cinética de degradación aumentó cuando los fármacos se trataron de manera independiente: sin agregar oxígeno, el valor de la k para la CBZ, aumentó de 0.0458 a 0.104 min^{-1} , para el PRO de 0.0813 a 0.1384 min^{-1} y para el SMX de 0.1078 a 0.131 min^{-1} . Cuando se agregó oxígeno, los valores de la constante k igualmente aumentaron si se comparan con los valores obtenidos cuando se trató la mezcla de los fármacos: para la CBZ pasa de 0.0343 a 0.065 min^{-1} , el PRO de 0.0722 a 0.1013 min^{-1} y el SMX de 0.1004 a 0.1161 min^{-1} . De igual manera, el agregar oxígeno al sistema inhibió ligeramente el valor de las constantes cinéticas de degradación.

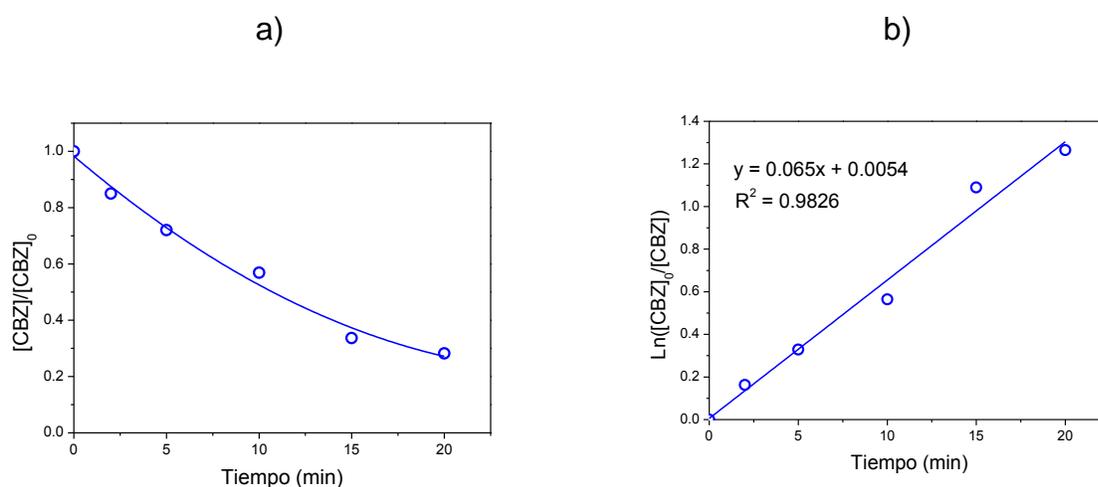
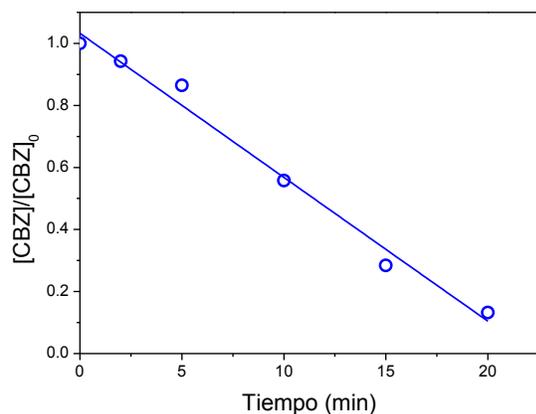


Figura 5.15. a) Degradación de la CBZ en agua residual industrial. b) Análisis cinético de la degradación del fármaco ajustado a primer orden de reacción. Condiciones: agua residual industrial, sin agregar electrolito soporte, a 2.5 A y agregando O_2 al reactor.

a)



b)

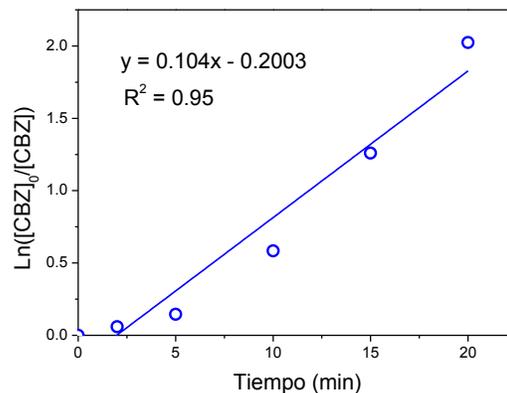
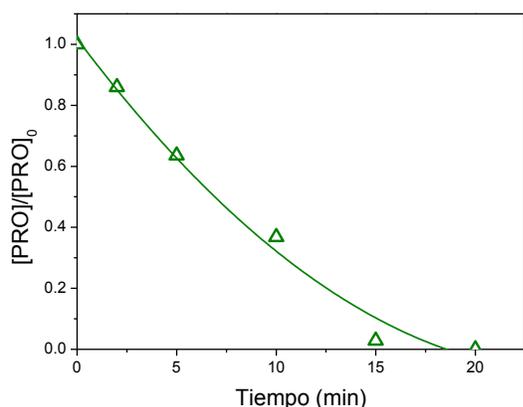


Figura 5.16. a) Degradación de la CBZ en agua residual industrial. b) Análisis cinético de la degradación del fármaco ajustado a primer orden de reacción. Condiciones: agua residual industrial, sin agregar electrolito soporte, a 2.5 A y sin agregar O₂ al reactor.

El efecto de la generación de ERO debido a la presencia de oxígeno en la solución, no presentó un efecto benéfico en la degradación de los fármacos; lo que es congruente con lo observado anteriormente, cuando se utilizaban Cl⁻ como electrolito. Sin embargo, las ERO sí tuvieron un efecto positivo en otros aspectos, como la remoción de color, DQO, HCO₃⁻, etc.

a)



b)

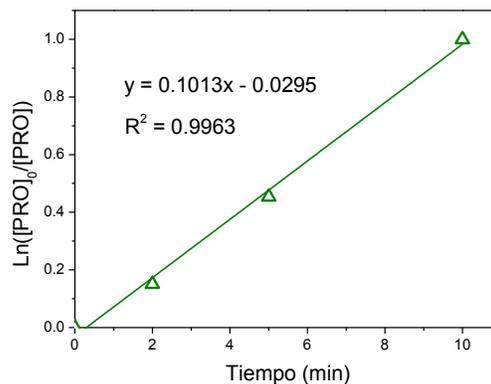


Figura 5.17. a) Degradación del PRO en agua residual industrial. b) Análisis cinético de la degradación del fármaco ajustado a primer orden de reacción. Condiciones: agua residual industrial, sin agregar electrolito soporte, a 2.5 A y agregando O₂ al reactor.

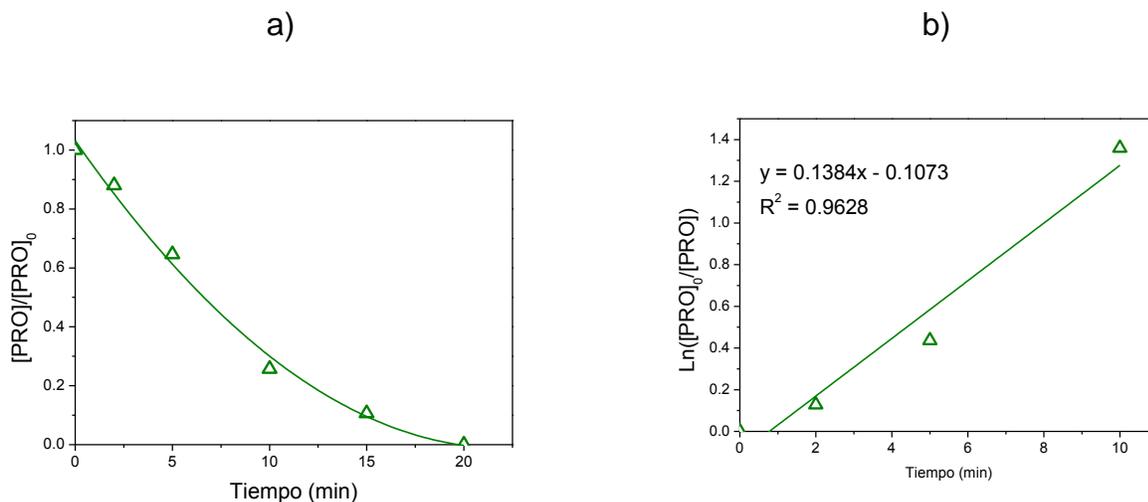


Figura 5.18. a) Degradación del PRO en agua residual industrial. b) Análisis cinético de la degradación del fármaco ajustado a primer orden de reacción. Condiciones: agua residual industrial, sin agregar electrolito soporte, a 2.5 A y sin agregar O_2 al reactor.

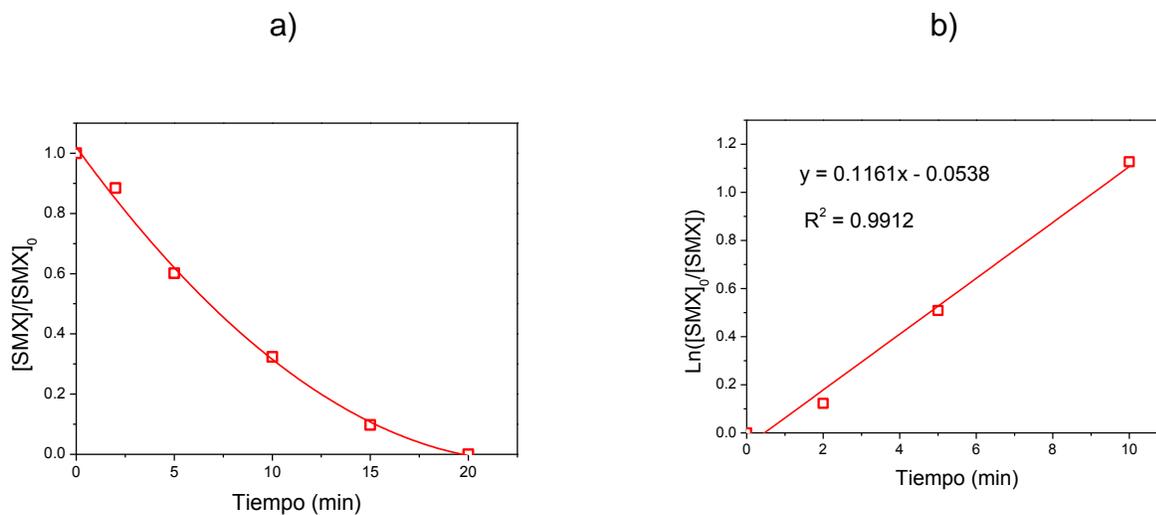


Figura 5.19. a) Degradación del SMX en agua residual industrial. b) Análisis cinético de la degradación del fármaco ajustado a primer orden de reacción. Condiciones: agua residual industrial, sin agregar electrolito soporte, a 2.5 A y agregando O_2 al reactor.

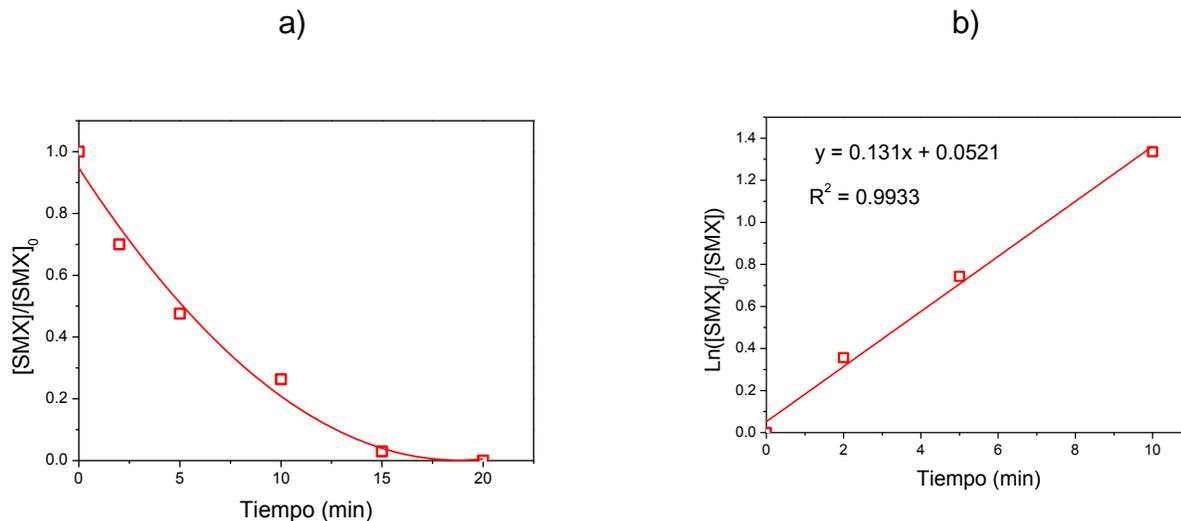


Figura 5.20. a) Degradación del SMX en agua residual industrial. b) Análisis cinético de la degradación del fármaco ajustado a primer orden de reacción. Condiciones: agua residual industrial, sin agregar electrolito soporte, a 2.5 A y sin agregar O_2 al reactor.

La figura 5.21 muestra que las ERO incrementan la eficiencia de la remoción del color del agua residual, después de 120 min de reacción a 2.5 A, al agregar oxígeno se removió el 59 % y sin él, 54 %; por lo que se infiere que cuando la solución se sobresatura con oxígeno, las ERO atacan de manera más eficiente a los grupos cromóforos de los compuestos presentes en el agua, en comparación de la solución sin oxígeno.

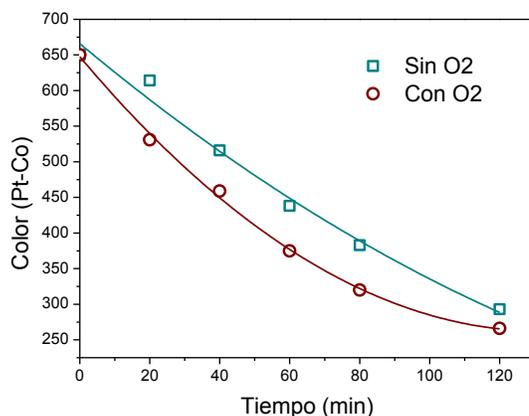
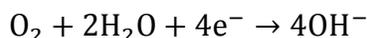


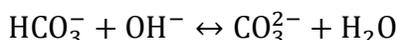
Figura 5.21. a) Remoción del color durante el proceso de oxidación electroquímica utilizando agua residual industrial. Condiciones: 2.5 A, sin agregar electrolito soporte.

11.4.1. Bicarbonatos (HCO_3^-)

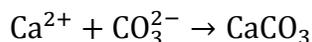
La presencia de carbonatos y bicarbonatos es un indicador de dureza en el agua. El agua residual tratada presentó un valor inicial de 383 mg/L de CO_3^{2-} . De acuerdo a los fundamentos de las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos durante el proceso de oxidación electroquímica, en el cátodo se generan iones hidróxido debido a la reducción del oxígeno, de acuerdo a la siguiente reacción:



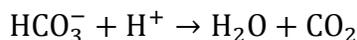
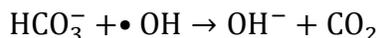
Estos iones hidróxido, reaccionan con los CO_3^{2-} obteniendo HCO_3^- como dicta la siguiente reacción en equilibrio:



Posteriormente, los CO_3^{2-} generados precipitan en la superficie del cátodo como CaCO_3



Por otro lado, los HCO_3^- pueden reaccionar con el $\bullet\text{OH}$ y con protones como sigue:



Considerando las reacciones anteriores se justifica el decremento de la concentración de los aniones (Figura 5.22). La muestra del agua residual presentó una concentración inicial de 374 mg/L y después de 120 min de reacción se removió el 43 % con oxígeno agregado y 28 % sin él. La mejor remoción de los bicarbonatos al agregar oxígeno se deduce a la mayor generación de OH^- (reacción X) debido a la mayor concentración de oxígeno en la solución comparado con el proceso de OE convencional.

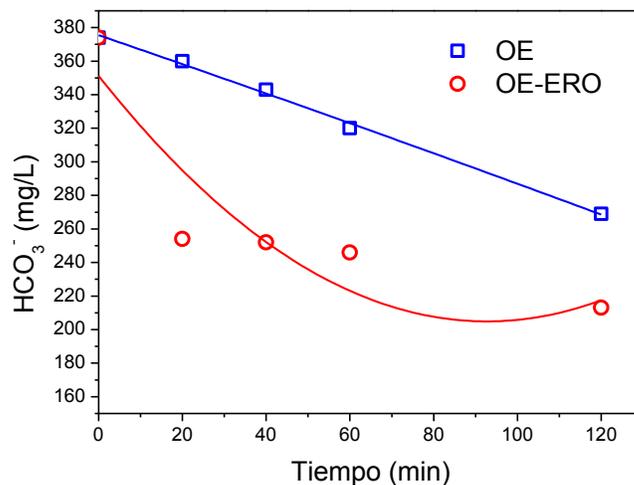
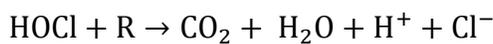


Figura 5.22. Remoción de bicarbonatos durante el tratamiento de agua residual. Condiciones: 2.5 A, ánodo: Nb/DDB, con y sin agregar oxígeno.

11.4.2. Cloruros (Cl⁻)

Los cloruros iniciales fueron determinados en una concentración inicial de 191 mg/L. Como se mencionó en el apartado de oxidación indirecta (efecto del electrolito soporte), los Cl⁻ se oxidan en el ánodo generando especies reactivas capaces de interactuar con la materia orgánica (R) presentes en el agua y degradarlos.



Teniendo en cuenta el consumo de Cl⁻ de acuerdo a las reacciones anteriores, se observa el cambio en la concentración de estos a través del tiempo durante el tratamiento en la figura 5.47. Los resultados concuerdan con los obtenidos en la degradación de los fármacos y en la generación de oxidantes, es decir, hasta los 60 min de reacción se presentó un mayor consumo de Cl⁻ sin agregar oxígeno que en presencia de éste. La remoción de Cl⁻ se traduce en su migración hacia la superficie del ánodo y su transformación a especies de cloro activas, por lo que a menor cantidad de Cl⁻, mayor generación de HClO.

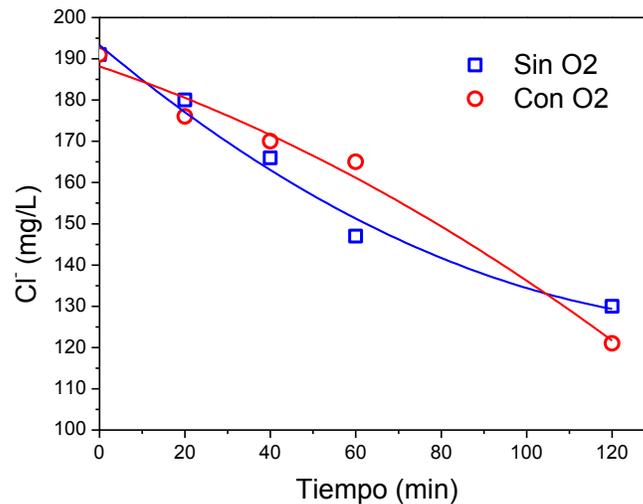


Figura 5.23. Remoción de cloruros durante el tratamiento de agua residual. Condiciones: 2.5 A, ánodo: Nb/DDB, con y sin agregar oxígeno.

11.4.3. Demanda bioquímica de oxígeno a cinco días (DBO₅):

La muestra de agua del efluente de la PTAR, presentó un valor de DQO de 31 mg/L. Este parámetro mide la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana para degradar la materia orgánica presente en una muestra de agua. La DBO₅ se utiliza para medir el grado de biodegradabilidad, como indicador de contaminación y normalmente se mide transcurridos cinco días.

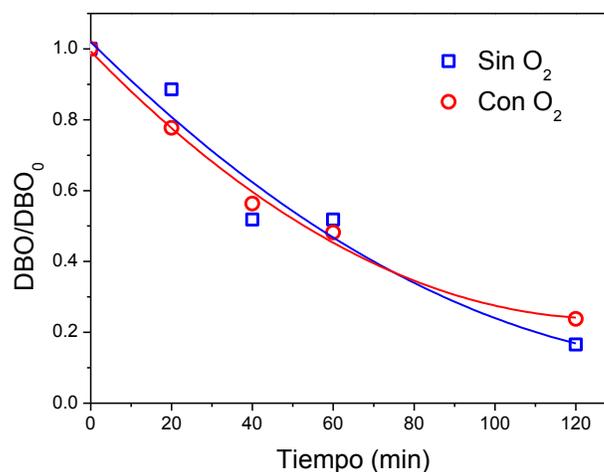


Figura 5.24. Remoción de cloruros durante el tratamiento de agua residual. Condiciones: 2.5 A, ánodo: Nb/DDB, con y sin agregar oxígeno.

La figura 5.49 muestra la remoción de la DBO de las muestras del agua residual por el proceso de oxidación electroquímica, de la cual se observa el efecto prácticamente despreciable de agregar oxígeno al sistema. Después de 120 min de electrólisis, se disminuyó hasta el 85 % y el 77 % por oxidación electroquímica y oxidación electroquímica con ERO.

11.4.4. Demanda química de oxígeno (DQO)

La DQO es un parámetro que determina la cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar químicamente la materia orgánica presente en una muestra de agua. El efluente que se trató, presentaba un valor inicial de 278 mg/L de O_2 de DQO. La remoción de materia orgánica medida como DQO (figura 5.43), se observa que se obtuvieron buenas eficiencias después de 150 min de reacción, logrando 89 % agregando oxígeno al sistema y de 67 % cuando no se agregó oxígeno. La bibliografía muestra diversos resultados en cuanto a la remoción de la DQO por medio del proceso de oxidación electroquímica, algunos obtienen bajas eficiencias, por ejemplo García-Segura *et al.* (2015) trataron un efluente de una planta de tratamiento de agua municipal usando un electrodo de DDB logrando una eficiencia del 50 % en la disminución de la DQO después de 2 h de electrólisis a $98 A/m^2$ y del 90 % después de 24 h. Por otro lado, Daghri *et al.* (2014) removieron hasta el 78 % de la DQO de agua residual doméstica usando un ánodo de Ti/DDB durante 2 h a $26.53 mA/cm^2$ y Guitaya *et al.* (2014) lograron un 70 % en 90 min a 3.0 A utilizando agua residual municipal. Por lo tanto, la disminución de la DQO está relacionada con el tipo de compuesto orgánico, las condiciones de operación además de su afinidad e interacción con especies oxidantes.

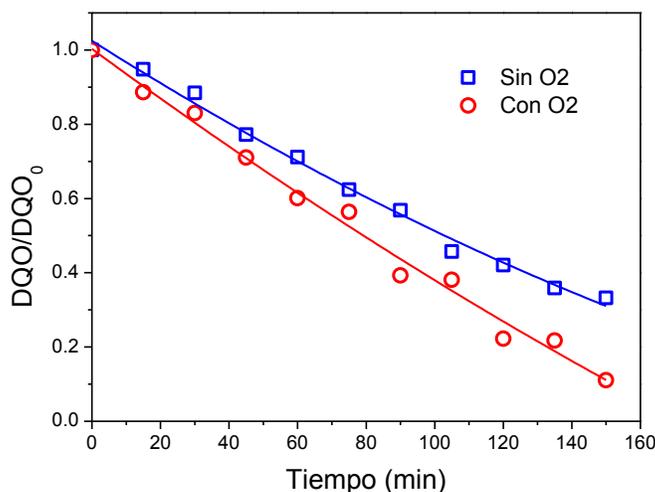


Figura 5.25. Remoción de la materia orgánica medida como DQO durante el tratamiento de agua residual. Condiciones: 2.5 A, ánodo: Nb/DDB, con y sin agregar oxígeno.

11.4.5. Nitrógeno

Se determinó la concentración de nitrógeno en varias de sus especies: nitrógeno amoniacal (N-NH_3 o N-NH_4^+), nitritos (NO_2^-), nitratos (NO_3^-) y nitrógeno total Kjeldahl (N-TK).

$$\text{Nitrógeno total} = \text{N-NH}_3 + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{Nitrógeno orgánico}$$

$$\text{N-TK} = \text{N-NH}_3 + \text{Nitrógeno orgánico}$$

$$\text{Nitrógeno inorgánico} = \text{N-NH}_3 + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$$

11.4.6. Nitrificación por el $\bullet\text{OH}$

El mecanismo para la oxidación del N-NH_3 a NO_2^- y posteriormente a NO_3^- (proceso de nitrificación) es el siguiente:

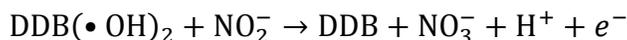
El primer paso es la generación del $\bullet\text{OH}$ adsorbido en la superficie del ánodo:



La oxidación del nitrógeno amoniacal a nitritos se plantea de la siguiente manera:

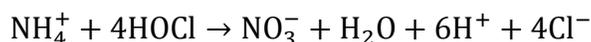


El proceso de nitrificación se complementa con la siguiente reacción:

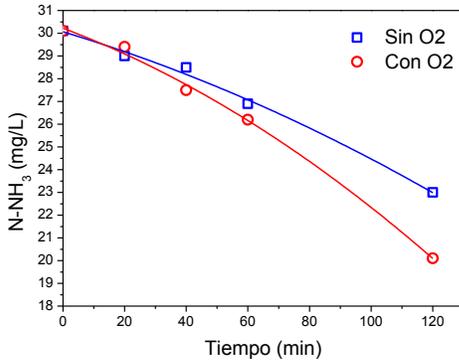


Nitrificación por oxidación indirecta por especies activas de cloro

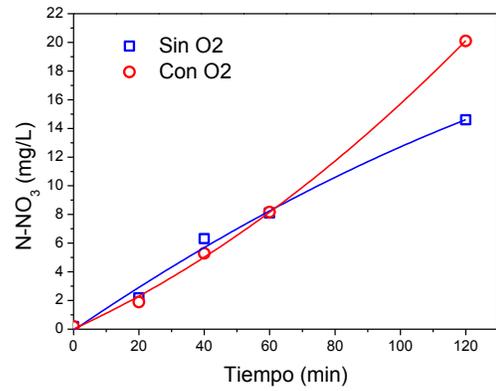
Adicionalmente, también puede ocurrir la remoción de nitrógeno amoniacal por el mecanismo de oxidación indirecta a partir de especies reactivas de cloro de acuerdo a la reacción:



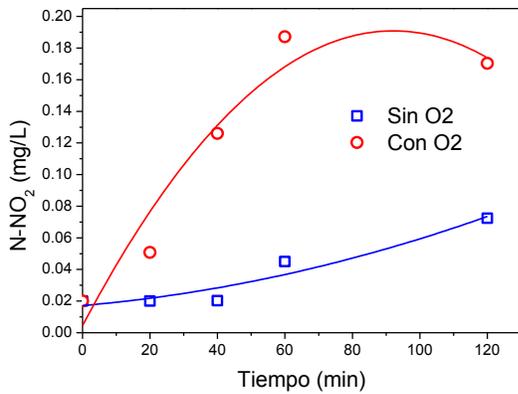
a)



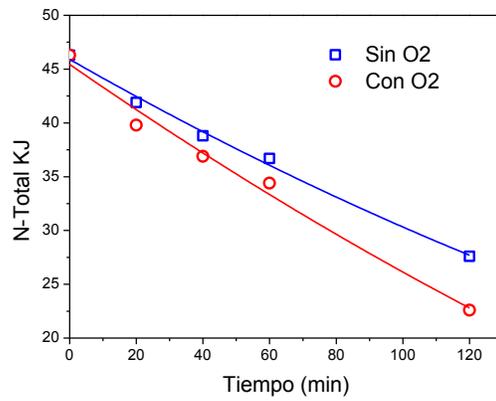
b)



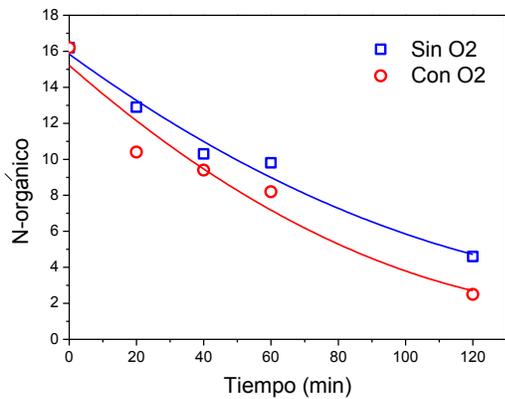
c)



d)



e)



f)

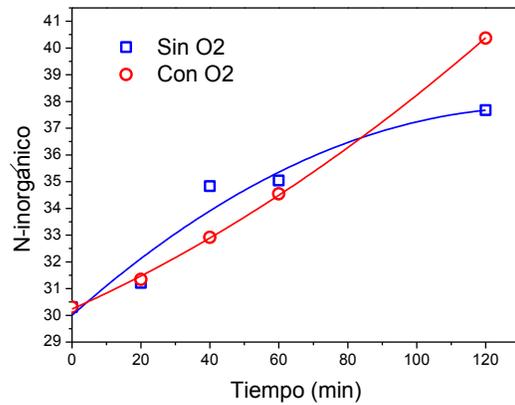


Figura 5.26. Concentración de a) $N-NH_3$, b) $N-NO_3$, c) $N-NO_2$, d) $N-total$ KJ, e) $N-orgánico$, f) $N-inorgánico$ durante el tratamiento de agua residual. Condiciones: 2.5 A, ánodo: Nb/DDB, con y sin agregar oxígeno.

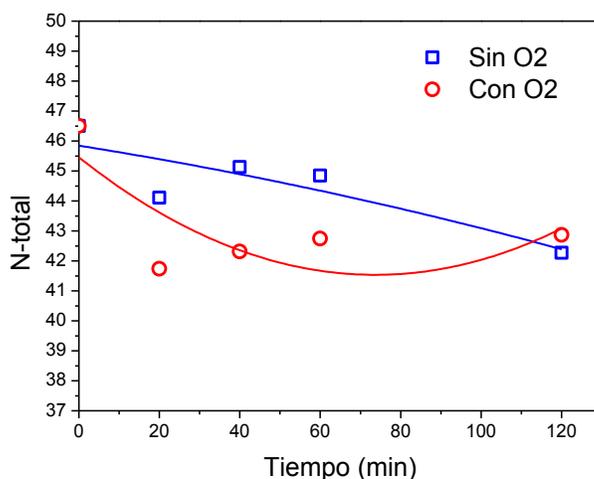


Figura 5.27. Concentración del $N-total$ durante el tratamiento de agua residual. Condiciones: 2.5 A, ánodo: Nb/DDB, con y sin agregar oxígeno.

La figura 5.26 muestra el cambio de las concentraciones de las especies de nitrógeno a través del tiempo. Se observa que el $N-NH_3$ se oxida para generar $N-NO_3$, disminuyendo de 30 mg/L hasta 23.0 (23 % de remoción) y 20.1 mg/L (33 % de remoción) sin agregar oxígeno y agregándolo, respectivamente. Se incrementaron los $N-NO_3$ y $N-NO_2$ de acuerdo a los valores mostrados en la tabla 5.13.

Tabla 5.13. Concentración de especies de nitrógeno durante el tratamiento de oxidación electroquímica

Sin O ₂							
Tiempo (min)	N-NH ₃	N-NO ₃	N-NO ₂	N-Total KJ	N-orgánico	N-total	N-inorgánico
0	30.1	0.185	0.02	46.3	16.2	46.505	30.305
20	29	2.19	0.02	41.9	12.9	44.11	31.21
40	28.5	6.31	0.0203	38.8	10.3	45.1303	34.8303
60	26.9	8.1	0.045	36.7	9.8	44.845	35.045
120	23	14.6	0.0724	27.6	4.6	42.2724	37.6724
Con O ₂							
Tiempo (min)	N-NH ₃	N-NO ₃	N-NO ₂	N-Total KJ	N-orgánico	N-total	N-inorgánico
0	30.1	0.185	0.02	46.3	16.2	46.505	30.305
20	29.4	1.89	0.05075	39.8	10.4	41.74075	31.34075

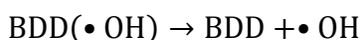
40	27.5	5.29	0.126	36.9	9.4	42.316	32.916
60	26.2	8.16	0.1872	34.4	8.2	42.7472	34.5472
120	20.1	20.1	0.1704	22.6	2.5	42.8704	40.3704

*Las unidades de los valores son mg/L

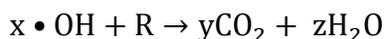
11.4.7. Carbón orgánico total (COT):

La mineralización de compuestos orgánicos por el $\bullet\text{OH}$, puede llevarse tanto en la superficie del ánodo como en la interfaz hacia el seno de la solución por la liberación del $\bullet\text{OH}$ débilmente adsorbido al electrodo.

Liberación del $\bullet\text{OH}$ desde el ánodo adsorbido en el electrodo



Para la mineralización de materia orgánica (R) se tiene que:



La mineralización de (R) por OH adsorbidos en la superficie del ánodo se logra de acuerdo a:

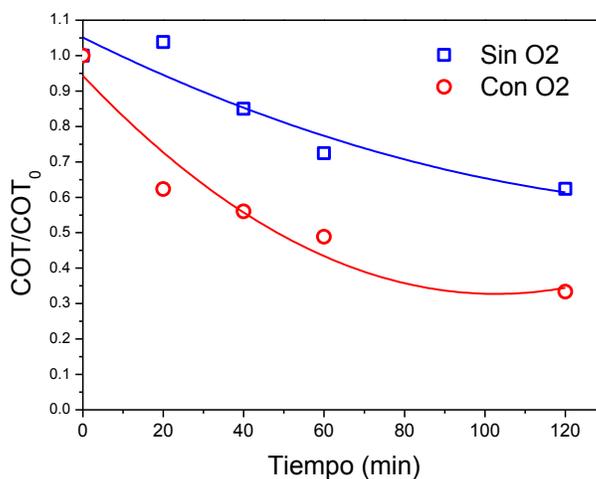


Figura 5.28. Remoción del carbón orgánico total. Condiciones: 2.5 A, ánodo: Nb/DDB, con y sin agregar oxígeno.

Como se muestra en la figura 5.28, se logró mineralizar 67 % y 38 % de los compuestos orgánicos presentes en la solución cuando se agregó oxígeno y cuando no se hizo, respectivamente.

Los resultados del estudio de toxicidad aguda medida por medio de la inhibición de la bacteria *Vibrio fischeri* indican que la toxicidad de las muestras tratadas aumenta en los primeros minutos de reacción, y después disminuye. Se evaluó el efecto del electrolito

soporte, de las especies químicas generadas en el reactor electroquímico, la saturación con oxígeno, la concentración de los fármacos y el tipo de agua en la toxicidad aguda. Cuando se utiliza NaCl, el cloro activo electrogenerado genera toxicidad en la muestras. Cuando se utiliza Na₂SO₄ como electrolito, la toxicidad fue nula cuando los compuestos se agregaron a una concentración de 5 µg/L. Con base en los resultados que se obtuvieron, se puede concluir que las especies reactivas de cloro y la concentración de los fármacos, tienen un efecto importante en la toxicidad aguda medida con la bacteria *Vibrio fischeri*. No se presentó inhibición de la bacteria cuando se utilizó Na₂SO₄ y una concentración típica de los fármacos en el ambiente (5 µg/L). Adicionalmente, cuando se trató agua residual del efluente de una PTAR, los valores obtenidos después del proceso de oxidación electroquímica fueron menores a los de la muestra antes de su tratamiento, lo que confirma la viabilidad como tratamiento terciario de esta tecnología con el fin de remover tanto la toxicidad, como los compuestos biorrecalcitrantes remanentes.

Por medio de GC-MS se identificaron en total 19 subproductos además de 17 compuestos halogenados en los experimentos con NaCl o NaBr (7 clorados y 10 bromados). Las rutas de degradación que se proponen, se pueden explicar como resultado de dos mecanismos principales: transformación (hidroxilación, desaminación, halogenación, etc) y ruptura de enlace. Aunque se evaluó el efecto del electrolito soporte en los mecanismos de degradación, algunos subproductos aparecen en todos los casos. Sin embargo, cuando Cl⁻ o Br⁻ fueron utilizados, se identificaron compuestos halogenados debido a la presencia de HClO/ClO⁻ o HBrO/BrO⁻ en el seno de la solución. Los compuestos identificados, por reacciones posteriores, conducen a la formación de compuestos de cadena corta y a su posterior mineralización.

Se evaluó la degradación de los fármacos en estudio en agua residual industrial tratada, manera conjunta y cada uno de los fármacos a la vez. El estudio cinético mostró que el modelo de primer orden describe de manera correcta la degradación simultánea de los compuestos. El valor de la constante cinética de degradación aumentó cuando los fármacos se trataron de manera independiente comparado con los ensayos con los fármacos de manera conjunta.

En las pruebas con agua residual tratada, se lograron valores satisfactorios de bicarbonatos, cloruros, DQO, DBO, color, y del COT, con lo que indica la viabilidad de la oxidación electroquímica como tratamiento terciario.

Conclusiones

La evaluación del prototipo del biorreactor integral con biomasa inmovilizada en un empaque de poliuretano para la remoción de materia orgánica y nutrientes, a escala real y operado sin recirculación del efluente, permitió lograr simultáneamente remociones de materia orgánica determinada como DQO, nitrógeno amoniacal y fósforo. La mayor remoción de materia orgánica (DQO), nitrógeno amoniacal y fósforo se presentó en la cuarta fase experimental donde se operó con un caudal de 2.208 L/s, obteniendo una remoción de $91.26 \pm 1.84\%$, $93.61 \pm 8.67\%$ y $55.10 \pm 6.80\%$ respectivamente.

Referente a la evaluación del prototipo con CCM a escala real, se elaboró la ingeniería básica del sistema de tratamiento intradomiciliario. Asimismo se realizaron pruebas de trazado para determinar el comportamiento hidrodinámico del sistema determinándose que el reactor tiene un comportamiento tipo flujo pistón con cortos circuitos dentro del sistema. Actualmente, el sistema genera una remoción de DQO y DBO del 60 y 80% respectivamente. El sistema esta conformado por 119 unidades de CCM, en promedio cada celda esta generando 400 mV.

Se operó el sistema de biorreactores con biomasa inmovilizada y membranas sumergidas durante dos fases de experimentación realizadas a diferentes TRS y TRH. Durante la primera fase experimental se obtuvo una remoción del 92 y 98% para DQO y $N-NH_4^+$ respectivamente. En la segunda fase, a una carga orgánica superior, la remoción de DQO disminuyó a 90%, mientras que la de amonio se mantuvo, obteniéndose un efluente sin sólidos suspendidos totales, con 19 mg DQO L^{-1} y $0.26 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$. La cantidad de la biomasa en los cubos de poliuretano fue de 1.6 mg SV m^{-2} .

El estudio de la oxidación electroquímica indicó que la oxidación indirecta debido a especies reactivas de oxígeno y especies reactivas de halógeno electrogeneradas, es el mecanismo preponderante en la degradación de los compuestos farmacéuticos carbamazepina, propranolol y sulfametoxazol. Las especies reactivas de oxígeno contribuyen a la degradación de los compuestos estudiados cuando se utiliza Na_2SO_4 como electrolito, sin embargo su efecto es despreciable en presencia de NaCl. Se identificaron los subproductos intermedios de degradación. Las rutas de degradación que se proponen, se pueden explicar como resultado de dos mecanismos principales: transformación (hidroxilación, desaminación, halogenación, desulfuración) y ruptura de enlace. Cuando se usó agua residual pretratada, se observó una disminución significativa de la toxicidad aguda del agua después del proceso de oxidación electroquímica. El proceso de oxidación electroquímica es una tecnología adecuada para ser aplicada como tratamiento terciario de agua con el fin de remover tanto compuestos biorrecalcitrantes como su toxicidad.

Referencias

Biodegradación de fármacos

- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K. & Meyer, M., 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment process. *Journal of Environmental Engineering*, Volumen 128, pp. 253-260.
- Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G. & Pollio, A., 2002. Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research*, Volumen 36, p. 2869.
- Ankley, G., Brooks, B., H. D. & Sumpter, J., 2007. Repeating History: pharmaceuticals in the environment. *Environmental Science & Technology*, 41(24), pp. 8211-8217.
- APHA, AWWA & WEF, 2009. *Standard Methods*. Washington: Port City Press.
- ATSDR. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2002. Reseña toxicológica de los DTT, DDE y DDD. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU.. *Servicio de Salud Pública*.
- Barceló, 2003. Emerging pollutants in water analysis TrAC Trends in Analytical Chemistry. *Volume 22*, pp. xiv-xvi.
- Barceló, D. & López, M., 2007. *Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes*.. Barcelona, Panel Científico- Técnico de seguimiento de la política de aguas..
- Becerril, E., 2009. Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria*, p. art54.
- Bissell, E. S., Hesse, H. E. H. J. & Rushton, J. H., 1947. *Cemical Engineering Progress*, p. 649.
- Bodzek, M. & Dudziak, M., 2006. Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. *Desalination*, Volumen 198, pp. 24-32.
- Brooks, B. & Huggett, D., 2012. *Human Pharmaceuticals in the Environment: Current and Future Perspectives*. Volumen 4 de Emerging Topics in Ecotoxicology ed. s.l.:Springer Science & Business Media.
- Campillo, S., 2015. *Hipertextual*. [En línea]
Available at: <https://hipertextual.com/2015/04/contaminantes-emergentes>
[Último acceso: 18 Noviembre 2016].
- Cervantes, F., 2009. Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution. London: IWA.

- Colborn, T., 2002. Pesticides-how research has succeeded and failed to translate science into policy: endocrinological effects of wildlife.. *Environmental Health Perspective*, Volumen 103, pp. 81-86.
- Cote, P., Buisson, H., Pound, C. & Arakaki, G., 1997. Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater. *Desalination* , Volumen 113, pp. 189-196.
- Daughton, C. & Ternes, A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. *Environtal Health Perspect*, Volumen 107, pp. 907-937.
- De la cruz, K. y otros, 2014. OXIDACIÓN QUÍMICA DE LA PREDNISONA. *Memorias del 1er. Congreso Nacional de Ing. Ambiental e Ing. Química*, 1(1), pp. 95-96.
- Dougherty, J., Swarzenski, P., Dinicola, R. & Reinhard, M., 2010. Occurrence of herbicides and pharmaceutical and personal care products in surface water and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington.. *Journal of Environmental Quality*, Issue 39, pp. 1173-1180..
- Durrant, A., Scrimshaw, M., Stratful, I. & Lester, J., 1999. Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry.. *Environmental Technology*, pp. 987-996.
- El Diwani, G., El Rafie, S., El Ibiari, N. & El-Aila, H., 2007. Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer. *Desalination Vol 214*, pp. 200-214.
- Filale, Y. y otros, 2004. Endocrine-disrupting compounds in wastewater, sludge-treatment processes, and receiving waters: Overview, Practice. *Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management ASCE* ., 8(1), pp. 39-56.
- Fuentes, E., 2011. Estudio experimental para la recuperación de fósforo de orina humana. Distrito Federal: UNAM.
- García, A. y otros, 2014. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA PREDNISONA. *Memorias del 1er. Congreso Nacional de Ingeniería Ambiental y Química*, 1(1), pp. 93-94.
- Geerdink, R., Niessen, W. & Brinkman, U., 2002. Trace-level determination of pesticides in water by means of liquid and gas chromatography. *Journal of Chromatography*, Volumen 27, pp. 65-93.
- Gutiérrez, R. y otros, 2014. DEGRADACIÓN QUIMICA DE LA AMOXICILINA. *Memorias del 1er. Congreso Nacional de Ing. Ambiental e Ing. Química*, 1(1), pp. 55-56.
- Herrero, O., 2012. Toxicological evaluation of three contaminants of emerging concern by use of the Allium cepa test. *Mutation Research*, Volumen 743, p. 20-24..
- Hoeger, B., Kollner, B., Dietrich, D. & Hitzfeld, B., 2005. Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquatical Toxicology*, Volumen 75, pp. 53-64.

Horan, N., 2013. Suspended Growth Processes.. En: D. Mara & N. Horan, edits. *The Handbook of Water and Wasterwater Microbiology*. s.l.:s.n., p. 819.

Huber, M. y otros, 2005. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environmental Science Technology*, Volumen 39, pp. 4290-4299.

Janssens, I., Tanghe, T., Verstraete & W., 1997. Development of a risk assessment approach for evaluating wastewater reuse standards for agriculture.. *Water Science Technology*, Volumen 35, p. 12.

Kimura, K., Hara, H. & Watanabe, Y., 2005. Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). *Desalination*, 1-3(178), pp. 135-140.

Knepper T, S. F. L. F. B. H. K. F., Roeden, O. & Linder, K., 1999. Detection of polar organic substances relevant for drinking water.. *Waste Management* , Volumen 19, pp. 77- 99..

Kolpin, D., Barbash, J. & Gilliom, R., 1998. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the UnitedStates: Initial results from the National Water-Quality Assessment Program. *Environmental Science and Technology*, Volumen 32, pp. 558-566.

Kuster, M. y otros, 2008. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology*, Volumen 358, pp. 112-123.

Lee, W., Kang, S. & Shin, H., 2003. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in sumerged membrane bioreactors. *Journal of membrane science*, pp. 217-227.

Mangat, S. & Elefsiniotis, P., 1999. Biodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in sequencing batch reactors. *Water Research*, Volumen 33, pp. 861-867.

Murray, K., Thomas, S. & Bodour, A. A., 2010. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment.. *Environmental Pollution*, Volumen 158, p. 3462–3471.

Nitscheke, L. y otros, 1999. Biodegradation in laboratory activated sludge plants and aquatic toxicity of herbicides. *Chemosphere* , Volumen 39, pp. 2313-2323..

Perry, R. & Chilton, C., 2007. *Chemical Engineers´ Handbook*. 5a Edicion ed. USA: McGraw-Hill.

Petrovic, M., Gonzáles, S. & Barceló, D., 2003. Analysis and removal of emer- ging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), pp. 685-696.

Sánchez, R., Colindres, P. & Ramos, N., 2014. DEGRADACIÓN DE PARACETAMOL MEDIANTE OXIDACIÓN UTILIZANDO OZONO. *Memorias del 1er. Congreso Nacional de Ing. Ambiental e Ing. Química*, 1(1), pp. 15-16.

- Schafer, A., Nghiem, L. & Waite, T., 2003. Removal of the natural hormone estrone from solution using nanofiltration and reverse osmosis. *Environmental Science Technology*, Volumen 37, pp. 182-188.
- Sinclair, C. J. & Boxall, A. B., 2003. Assessing the Ecotoxicity of Pesticide Transformation Products. *Environmental Science and Technology*, Volumen 37, pp. 4617-4625.
- Smital, T., 2008. Acute and Chronic Effects of Emerging Contaminants. *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste: Occurrence, Analysis and Effects*, Volumen 5, pp. 105-142.
- Snoeyink, V. & Jenkins, D., 1980. *Water Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Stuart, M., 2012. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater.. *Science of the Total Environment*, Volumen 416, p. 21.
- Tchobanoglous, G. & Schroeder, E., 1985. *Water Quality*. USA: Addison Wesley Publishing Company.
- Ternes, T. y otros, 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?. *Water Research*, Volumen 37, pp. 1976-1983.
- Tixier, C., Singer, H., Ollers, S. & Muller, S., 2003. Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environmental Science Technology*, Volumen 37, pp. 1061-1068.
- Trujillo, M., García, C., Hinojosa, J. & Castellón, B., 2010. Evaluación de compositos TiO₂/clinoptilolita en la fotodegradación del tinte MV-2B en un reactor-concentrador solar cpc.. *Revista mexicana de ingeniería química*, 9(2), pp. 139-149.
- Vieno, N., Tuhkanen, T. & Kronberg, L., 2006. Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. *Environmental Technology*, Volumen 27, pp. 183-192.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S. & Wert, E., 2005. Fate of endocrine disrupter, pharmaceuticals and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment process. *Environmental Science Technology*, Volumen 39, pp. 6649-6663.
- Wilsenach, J. & Van Loosdrecht, M., 2003. Impact of separate urine collection on wastewater treatment systems. *Water Science and Technology Vol 48*, pp. 103-110.
- Wintgens, T., Gellenkemper, M. & Melin, T., 2002. Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination* , Volumen 149, pp. 387-391.
- Ying, G., Kookana, R. & Waite, T., 2004. Endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in reclaimed water in Australia. *Australian Water Conservation Reuse Research Program*.
- Zwiener, C. & Frimmel, F., 2000. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research*, Volumen 34, pp. 1881-1897.

- Adlard, M., Okafo, G., Meenan, E., *et al.* (1995) “Rapid estimation of octanol–water partition coefficients using deoxycholate micelles in capillary electrophoresis”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* The Royal Society of Chemistry, 0(21), pp. 2241–2243.
- Amjad, Z. (2010) *The Science and Technology of Industrial Water Treatment*.
- Al Aukidy, M., Verlicchi, P. y Voulvoulis, N. (2014) “A framework for the assessment of the environmental risk posed by pharmaceuticals originating from hospital effluents”, *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 493, pp. 54–64.
- Barceló, D. y Alastuey, A. (2012) *Emerging organic contaminants and human health*. Springer.
- Becerril, J. (2009) “Contaminantes emergentes en el agua”, *Revista Digital Universitaria*, 10(8), pp. 1–7.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., *et al.* (2004) “Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant”, *Water Research*, 38(12), pp. 2918–2926.
- Chesters, S. P., Pena, N., Gallego, S., *et al.* (2013) “Results from 99 seawater RO membrane autopsies”, *IDA Journal of Desalination and Water Reuse*. Taylor & Francis, 5(1), pp. 40–47.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., *et al.* (2005) “The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants”, *Water Research*, 39(1), pp. 97–106.
- Clouzot, L., Choubert, J.-M., Cloutier, F., *et al.* (2013) “Perspectives on modelling micropollutants in wastewater treatment plants”, *Water Science and Technology*, 68(2), pp. 448–461.
- Daughton, C. y Ternes, T. (1999) “Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?”, *Environmental Health Perspectives*, 1(6), pp. 7907–938.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. y Hartemann, P. (2011) “Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature”, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. Elsevier GmbH., 214(6), pp. 442–448.
- DOW (2013) “Water & Process Solutions, FILMTEC™ Reverse Osmosis Membranes: Technical Manual”, *Dow Chemical Company*, p. 181.
- Estrada, E., Mijaylova, P. y García, L. (2015) “Effect of mixed liquor volatile suspended solids on membrane fouling during short and long-term operation of membrane bioreactor”, *Ingeniería y Ciencia*, 11(21), pp. 137–155.
- Fatta-Kassinos, D., Bester, K. y Kümmerer, K. (2010) *Xenobiotics in the urban water cycle: mass flows, environmental processes, mitigation and treatment strategies*. Denmark: Springer.
- Fent, K., Weston, A. A. y Caminada, D. (2006) “Ecotoxicology of human pharmaceuticals”, *Aquatic Toxicology*, 76, pp. 122–159.
- Fernandez-Álvarez, G., Garralón, G., Plaza, F., *et al.* (2010) “Autopsy of SWRO membranes from desalination plant in Ceuta after 8years in operation”, *Desalination*, 263(1), pp. 264–270.

- Fernandez-Fontaina, E., Omil, F., Lema, J. M., *et al.* (2012) "Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants", *Water Research*, 46(16), pp. 5434–5444.
- García, C., Gortáres, P. y Droguí, P. (2011) "Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción", *Revista Química Viva*, 10(2), pp. 96–105.
- Gros, M., Petrović, M. y Barceló, D. (2007) "Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (Northeast Spain)", *Environmental Toxicology and Chemistry*. Wiley Periodicals, Inc., 26(8), p. 1553.
- Hai, F. I., Yamamoto, K. y Lee, C.-H. (2014) *Membrane biological reactors: theory, modeling, design, management and applications to wastewater reuse*. London: IWA Publishing.
- Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P. F., *et al.* (1998) "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review", *Chemosphere*, 36(2), pp. 357–393.
- Hansch, C., Leo, A. y Hoekman, D. (1995) *Exploring QSAR: Hydrophobic, electronic, and steric constants*. 2a ed. Editado por C. Hansch, A. Leo, y D. Hoekman. Washington, DC: American Chemical Society.
- Hignite, C. y Azarnoff, D. L. (1977) "Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent", *Life Sciences*, 20(2), pp. 337–341.
- Hoek, E. M. V., Allred, J., Knoell, T., *et al.* (2008) "Modeling the effects of fouling on full-scale reverse osmosis processes", *Journal of Membrane Science*, 314(1), pp. 33–49.
- Hoinkis, J., Deowan, S. A., Panten, V., *et al.* (2012) "Membrane bioreactor (MBR) technology a promising approach for industrial water reuse", *Procedia Engineering*, 33(0), pp. 234–241.
- Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., *et al.* (2005) "Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment", *Water Research*, 39(14), pp. 3139–3152.
- Judd, S. (2006) *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*. First Edition. London: Elsevier.
- Khan, S. J. y Ongerth, J. E. (2004) "Modelling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantities of use and fugacity calculations", *Chemosphere*, 54(3), pp. 355–367.
- Kimura, K., Hara, H. y Watanabe, Y. (2007) "Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactors", *Environmental Science & Technology*, 41(10), pp. 3708–3714.
- Kolpin, D., Meyer, M., Michael Thurman, E., *et al.* (2002) "Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance", *Environmental science & technology*, 36(6), pp. 1202–1211.
- Kümmerer, K. (2009) "The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges", *Journal of environmental management*, 90, pp. 2354–2366.
- Laurenson, J. P., Bloom, R. A., Page, S., *et al.* (2014) "Ethinyl estradiol and other human pharmaceutical estrogens in the aquatic environment: a review of recent risk assessment data.", *The AAPS journal*. Springer, 16(2), pp. 299–310.

- Lienert, J., Bürki, T. y Escher, B. I. (2007) "Reducing micropollutants with source control: Substance flow analysis of 212 pharmaceuticals in faeces and urine", *Water Science and Technology*, 56(5), pp. 87–96.
- Liu, H. y Fang, H. H. P. (2002) "Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges", *Journal of Biotechnology*, 95(3), pp. 249–256.
- Luo, Y., Guo, W., Hao Ngo, H., *et al.* (2014) "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment", *Science of the Total Environment*, 473–474(March), pp. 619–641.
- Maeng, S., Choi, B., Lee, K., *et al.* (2013) "Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors", *Water Research*, 47, pp. 3151–3162.
- Majewsky, M., Gallé, T., Bayerle, M., *et al.* (2011) "Xenobiotic removal efficiencies in wastewater treatment plants: Residence time distributions as a guiding principle for sampling strategies", *Water research*, 45(2011), pp. 6152–6162.
- McFarland, J., And, A. A., Berger, C., *et al.* (2001) "Estimating the water solubilities of crystalline compounds from their chemical structures alone", *Journal of Chemical Information and Modeling*. American Chemical Society, 41(5), pp. 1355–1359.
- Metcalf, C. D., Miao, X.-S., Koenig, B. G., *et al.* (2003) "Distribution of acid and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower great lakes, Canada", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(12), pp. 2881–2889.
- Meylan, W. M. y Howard, P. H. (1991) "Bond contribution method for estimating henry's law constants", *Environmental Toxicology and Chemistry*. Wiley Periodicals, Inc., 10(10), pp. 1283–1293.
- Meylan, W. M., Howard, P. H. y Boethling, R. S. (1996) "Improved method for estimating water solubility from octanol/water partition coefficient", *Environmental Toxicology and Chemistry*. Wiley Periodicals, Inc., 15(2), pp. 100–106.
- Miege, C., Choubert, J. M., Ribeiro, L., *et al.* (2009) "Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants. Conception of a database and first results", *Environmental Pollution*. Elsevier, 157, pp. 1721–1726.
- Mijaylova, P., Moeller, G., Bustos, C., *et al.* (2008) "Comparison of bioreactors with different kinds of submerged packed beds for domestic wastewater treatment", *Water Science and Technology*, 58(1), pp. 29–36.
- Moeller, G., Sandoval, L., Ramírez, A., *et al.* (2015) *Tratamiento de aguas residuales*. 2a ed. Jiutepec: ANEAS.
- Mompelat, S., Le Bot, B. y Thomas, O. (2009) "Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water", *Environment International*. Elsevier Ltd, 35(5), pp. 803–814.
- Monitorización, D. Y. (2010) "Contaminantes emergentes en el agua; Caracterización, degradación y monitorización", *MEMORIA TÉCNICA JUSTIFICATIVA*.

- Patiño, Y., Díaz, E. y Ordóñez, S. (2014) “Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento”, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(2), pp. 1–20.
- Peña, N., Gallego, S., del Vigo, F., *et al.* (2012) “Evaluating impact of fouling on reverse osmosis membranes performance”, *Desalination and Water Treatment*, 3994(April 2015), pp. 1–11.
- Peñate, I., Javier, U., Haza, J., *et al.* (2009) “Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática”, *Revista centro nacional de investigaciones científicas*, 40(3), pp. 173–179.
- Quintana, J., Weiss, S. y Reemtsma, T. (2005) “Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor”, *Water Research*, 39(12), pp. 2654–2664.
- Radjenović, J., Petrović, M. y Barceló, D. (2009) “Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment”, *Water Research*, 43(3), pp. 831–841.
- Ramos, C. (2009) “Medicamentos de consumo humano en el agua, propiedades físico-químicas”, *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*, 47(2), pp. 0–0.
- Rodríguez-Anaya, A., Octavio-Aguilar, P. y Gaytán-Oyarzún, J. (2015) “Consumo de fármacos antiinflamatorios no esteroideos en Pachuca, Hidalgo”, *Salud pública en México*, 57(5), pp. 365–366.
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A., *et al.* (2010) “Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation”, *Water Research*, 44(44), pp. 578–588.
- Sangster, J. (1997) *Octanol-water partition coefficients : fundamentals and physical chemistry*. Wiley.
- Shirazi, S., Lin, C.-J. y Chen, D. (2010) “Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes — A critical review”, *Desalination*, 250(1), pp. 236–248.
- Siemens, J., Huschek, G., Siebe, C., *et al.* (2008) “Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world’s largest wastewater irrigation system, Mexico City-Mezquital Valley”, *Water Research*, 42(8–9), pp. 2124–2134.
- Silva, V. (2008) *Evaluación de contaminantes emergentes en fuentes de abastecimiento del valle de México*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Speth, T. F., Gusses, A. M. y Scott Summers, R. (2000) “Evaluation of nanofiltration pretreatments for flux loss control”, *Desalination*, 130(1), pp. 31–44.
- Stumpf, M., Ternes, T. A., Wilken, R.-D., *et al.* (1999) “Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil”, *Science of The Total Environment*, 225(1–2), pp. 135–141.
- Tadkaew, N., Hai, F. I., McDonald, J. A., *et al.* (2011) “Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties”, *Water Research*, 45(8), pp. 2439–2451.

Tauxe-Wuersch, A., De Alencastro, L. F., Grandjean, D., *et al.* (2005) "Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment", *Water Research*, 39, pp. 1761–1772.

Taylor, D. y Senac, T. (2014) "Human pharmaceutical products in the environment - The "problem" in perspective", *Chemosphere*, pp. 1–5.

Ternes, T. (1998) "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers", *Water Research*, 32(11), pp. 3245–3260.

Ternes, T. y Joss, A. (2007) *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances*. IWA publishing.

Tran, N. H., Urase, T., Ngo, H. H., *et al.* (2013) "Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants", *Bioresource Technology*, 146, pp. 721–731.

Usma, J. I., Gutiérrez, O. D., Gil, M. J., *et al.* (2012) "Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos", *Producción más Limpia*, 7(2), pp. 52–73.

del Vigo, F., Peña, N. y Sepúlveda, J. (2012) "Evaluación Del Impacto Del Ensuciamiento En Membranas De Osmosis Inversa", en *III Seminario internacional de desalación ALADYR 2012*. Antofagasta, pp. 1–15.

Viswanadhan, V. N., Ghose, A. K., Revankar, G. R., *et al.* (1989) "ChemAxon", *Journal of Chemical Information and Modeling*, 29(3), pp. 163–172.

Witte, W. (1998) "Medical consequences of antibiotic use in agriculture.", *Science (New York, N.Y.)*, 279(February), pp. 996–997.

Wuertz, S., Bishop, P. y Wilderer, P. (2003) *Biofilms in wastewater treatment an interdisciplinary approach*. London: Publishing.

Yalkowsky, S. y Dannenfelser, R. M. (1992) "Aquadat database of aqueous solubility", *College of Pharmacy, University of Arizona, Tucson, AZ*.

Zuriaga, E. y Bes, A. (2010) Estudio de la relación entre las características químicas del licor mezcla en biorreactores de membrana y su correlación con las resistencias a la filtración. Universidad Politécnica de Valencia.

Oxidación electro-química

Al Aukidy M., Verlicchi P., Jelic A., Petrovic M. and Barcelo D. (2012). Monitoring release of pharmaceutical compounds: occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. *Sci Total Environ* 438, 15-25.

Amorim K., Romualdo L. and Andrade L. (2013). Electrochemical degradation of sulfamethoxazol and trimethoprim al boron-doped diamond electrode: Performance, kinetics and reaction pathway. *Separation and purification technology*. 120, 319- 327.

- Andreozi R., Marotta R., Pinto G. and Pollio A. (2002). Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Res* 36(11), 2869-77.
- Anglada A., Ibañez R., Urtiaga A. and Ortiz I. (2010). Electrochemical oxidation of saline industrial wastewaters using boron-doped diamond anodes. *Catalysis Today* 151(1-2), 178-84.
- Babu B. R., Venkatesan P., Kanimozhi R. and Basha C. A. (2009). Removal of pharmaceuticals from wastewater by electrochemical oxidation using cylindrical flow reactor and optimization of treatment conditions. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 44(10), 985-94.
- Barceló D. and Petrovic M. (2008). Emerging contaminants from industrial and municipal waste: removal technologies. Springer.
- Beltran F. J., Aguinaco A., Garcia-Araya J. F. and Oropesa A. (2008). Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Res* 42(14), 3799-808.
- Benner J., Salhi E., Ternes T. and von Gunten U. (2008). Ozonation of reverse osmosis concentrate: kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. *Water Res* 42(12), 3003-12.
- Cañizares P., García-Gómez J., Lobato J. and Rodrigo M. A. (2004). Modeling of wastewater electro-oxidation processes part II. Application to active electrodes. *Industrial & engineering chemistry research* 43(9), 1923-31.
- Carlesi Jara C., Fino D., Specchia V., Saracco G. and Spinelli P. (2007). Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 70(1-4), 479-87.
- Carvalho D., Bezerra Rocha J., Fernandes N., Da Silva D. and Martínez-Huitle C. (2011). Application of electrochemical oxidation as alternative for removing methyl green dye from aqueous solutions. *Latin American applied research* 41(2), 127-33.
- Cleuvers M. (2005). Initial risk assessment for three beta-blockers found in the aquatic environment. *Chemosphere* 59(2), 199-205.
- Coelho A. D., Sans C., Aguera A., Gomez M. J., Esplugas S. and Dezotti M. (2009). Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Sci Total Environ* 407(11), 3572-8.
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S. A., Poullos I. and Mantzavinos D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83(6), 769-76.
- Chanworrawoot K. and Hunsom M. (2012). Treatment of wastewater from pulp and paper mill industry by electrochemical methods in membrane reactor. *J Environ Manage* 113, 399-406.
- Chenxi W., Spongberg A. L. and Witter J. D. (2008). Determination of the persistence of pharmaceuticals in biosolids using liquid-chromatography tandem mass spectrometry. *Chemosphere* 73(4), 511-8.
- Daghrir R., Drogui P., Dimboukou-Mpira A. and El Khakani M. A. (2013a). Photoelectrocatalytic degradation of carbamazepine using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a pulsed laser deposition process. *Chemosphere* 93(11), 2756-66.

Daghrir R., Drogui P. and El Khakani M. A. (2013b). Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ photo-anode with simultaneous H₂O₂ production. *Electrochimica Acta* 87, 18-31.

Daghrir R., Drogui P. and Tshibangu J. (2014). Efficient treatment of domestic wastewater by electrochemical oxidation process using bored doped diamond anode. *Separation and Purification Technology* 131, 79-83.

Dantas R. F., Contreras S., Sans C. and Esplugas S. (2008). Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *J Hazard Mater* 150(3), 790-4.

De la Cruz N., Dantas R. F., Giménez J. and Esplugas S. (2013). Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. *Applied Catalysis B: Environmental* 130-131, 249-56.

Ding S., Niu J., Bao Y. and Hu L. (2013). Evidence of superoxide radical contribution to demineralization of sulfamethoxazole by visible-light-driven Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃/Sr₆Bi₂O₉ photocatalyst. *J Hazard Mater* 262, 812-8.

Dirany A., Sires I., Oturan N. and Oturan M. A. (2010). Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere* 81(5), 594-602.

Do J. and Chen C. (1994). In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites. *Journal of Applied Electrochemistry* 24(9), 936-42.

Feng L., van Hullebusch E. D., Rodrigo M. A., Esposito G. and Oturan M. A. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal* 228, 944-64.

Fent K., Weston A. A. and Caminada D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat Toxicol* 76(2), 122-59.

Ferrari B., Mons R., Vollat B., Frayssé B., Paxéaus N., Giudice R. L., Pollio A. and Garric J. (2004). Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? *Environmental toxicology and chemistry* 23(5), 1344-54.

García-Gómez C., Drogui P., Zaviska F., Seyhi B., Gortáres-Moroyoqui P., Buelna G., Neira-Sáenz C., Estrada-alvarado M. and Ulloa-Mercado R. G. (2014). Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of carbamazepine using Ti/PbO₂ and Ti/BDD electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 732, 1-10.

Gomez-Ramos Mdel M., Mezcua M., Aguera A., Fernandez-Alba A. R., Gonzalo S., Rodriguez A. and Rosal R. (2011). Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution. *J Hazard Mater* 192(1), 18-25.

Guitaya L., Drogui P. and Blais J. F. (2015). In situ reactive oxygen species production for tertiary wastewater treatment. *Environ Sci Pollut Res Int* 22(9), 7025-36.

He Y., Xu J., Zhang Y., Guo C., Li L. and Wang Y. (2012). Oxidative transformation of carbamazepine by manganese oxides. *Environ Sci Pollut Res Int* 19(9), 4206-13.

- Heberer T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters* 131(1), 5-17.
- Hu L., Flanders P. M., Miller P. L. and Strathmann T. J. (2007). Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis. *Water Res* 41(12), 2612-26.
- Huber M. M., Canonica S., Park G.-Y. And Von Gunten U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ Sci Technol* 37(5), 1016-24.
- Isarain-Chávez E., Rodríguez R. M., Garrido J. A., Arias C., Centellas F., Cabot P. L. and Brillas E. (2010). Degradation of the beta-blocker propranolol by electrochemical advanced oxidation processes based on Fenton's reaction chemistry using a boron-doped diamond anode. *Electrochimica Acta* 56(1), 215-21.
- Jones O., Voulvoulis N. and Lester J. (2002). Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Res* 36(20), 5013-22.
- Jos A., Repetto G., Rios J. C., Hazen M. J., Molero M. L., del Peso A., Salguero M., Fernández-Freire P., Pérez-Martín J. M. and Cameán A. (2003). Ecotoxicological evaluation of carbamazepine using six different model systems with eighteen endpoints. *Toxicology in Vitro* 17(5-6), 525-32.
- Kapalka A., Fóti G. and Comninellis C. (2007). Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* 38(1), 7-16.
- Keen O. S., Baik S., Linden K. G., Aga D. S. and Love N. G. (2012). Enhanced biodegradation of carbamazepine after UV/H₂O₂ advanced oxidation. *Environ Sci Technol* 46(11), 6222-7.
- Kim Y., Choi K., Jung J., Park S., Kim P. G. and Park J. (2007). Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environ Int* 33(3), 370-5.
- Klavarioti M., Mantzavinos D. and Kassinos D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int* 35(2), 402-17.
- Komtchou S., Dirany A., Drogui P. and Bermond A. (2015). Removal of carbamazepine from spiked municipal wastewater using electro-Fenton process. *Environ Sci Pollut Res Int*.
- Kosma C. I., Lambropoulou D. A. and Albanis T. A. (2010). Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *J Hazard Mater* 179(1-3), 804-17.
- Kovalova L., Siegrist H., Singer H., Wittmer A. and McArdell C. S. (2012). Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination. *Environ Sci Technol* 46(3), 1536-45.
- Lacey C., Basha S., Morrissey A. and Tobin J. M. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater process streams in Dublin, Ireland. *Environ Monit Assess* 184(2), 1049-62.
- Li G., Zhu M., Chen J., Li Y. and Zhang X. (2011). Production and contribution of hydroxyl radicals between the DSA anode and water interface. *Journal of Environmental Sciences* 23(5), 744-8.
- Lin H., Niu J., Xu J., Li Y. and Pan Y. (2013). Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: Kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution. *Electrochimica Acta* 97, 167-74.

- Liu Q.-T. And Williams H. E. (2007). Kinetics and degradation products for direct photolysis of β -blockers in water. *Environ Sci Technol* 41(3), 803-10.
- Marothu V. K., Gorrepati M., Idris N. F., Idris S. A. M. and Lella R. K. C. (2014). Photocatalysis of β -blockers – An overview. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Martin-Diaz L., Franzellitti S., Buratti S., Valbonesi P., Capuzzo A. and Fabbri E. (2009). Effects of environmental concentrations of the antiepileptic drug carbamazepine on biomarkers and cAMP-mediated cell signaling in the mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Aquat Toxicol* 94(3), 177-85.
- Martinez-Huitle C. A. and Ferro S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem Soc Rev* 35(12), 1324-40.
- Maszowska J., Stolte S., Kumirska J., Lukaszewicz P., Mioduszevska K., Puckowski A., Caban M., Wagil M., Stepnowski P. and Bialk-Bielinska A. (2014a). Beta-blockers in the environment: part I. Mobility and hydrolysis study. *Sci Total Environ* 493, 1112-21.
- Maszowska J., Stolte S., Kumirska J., Lukaszewicz P., Mioduszevska K., Puckowski A., Caban M., Wagil M., Stepnowski P. and Bialk-Bielinska A. (2014b). Beta-blockers in the environment: part II. Ecotoxicity study. *Sci Total Environ* 493, 1122-6.
- Matta R., Tlili S., Chiron S. and Barbati S. (2010). Removal of carbamazepine from urban wastewater by sulfate radical oxidation. *Environmental Chemistry Letters* 9(3), 347-53.
- Merle G., Wessling M. and Nijmeijer K. (2011). Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science* 377(1-2), 1-35.
- Miao X.-S., Yang J.-J. And Metcalfe C. D. (2005). Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. *Environ Sci Technol* 39(19), 7469-75.
- Mohapatra D. P., Brar S. K., Daghrir R., Tyagi R. D., Picard P., Surampalli R. Y. and Drogui P. (2014). Photocatalytic degradation of carbamazepine in wastewater by using a new class of whey-stabilized nanocrystalline TiO₂ and ZnO. *Sci Total Environ* 485-486, 263-9.
- Nagarnaik P., Batt A. and Boulanger B. (2011). Source characterization of nervous system active pharmaceutical ingredients in healthcare facility wastewaters. *J Environ Manage* 92(3), 872-7.
- Niu J., Zhang L., Li Y., Zhao J., Lv S. and Xiao K. (2013). Effects of environmental factors on sulfamethoxazole photodegradation under simulated sunlight irradiation: Kinetics and mechanism. *Journal of Environmental Sciences* 25(6), 1098-106.
- Nodler K., Licha T., Barbieri M. and Perez S. (2012). Evidence for the microbially mediated abiotic formation of reversible and non-reversible sulfamethoxazole transformation products during denitrification. *Water Res* 46(7), 2131-9.
- Ocampo Gaspar Maribel. (2014). "Tratamiento de aguas residuales de una industria farmacéutica en biorreactores aerobios con membranas sumergidas con y sin pretratamiento aerobio". Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Panizza M. (2010). Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. In: *Electrochemistry for the Environment*, Springer. pp. 25-54.

- Poyatos J. M., Muñio M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E. and Osorio F. (2009). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water, Air, and Soil Pollution* 205(1-4), 187-204.
- Radjenovic J., Petrovic M. and Barcelo D. (2007). Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Anal Bioanal Chem* 387(4), 1365-77.
- Raghu S., Lee C. W., Chellammal S., Palanichamy S. and Basha C. A. (2009). Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents--a comparative approach. *J Hazard Mater* 171(1-3), 748-54.
- Richard J., Boergers A., Vom Eyser C., Bester K. and Tuerk J. (2014). Toxicity of the micropollutants Bisphenol A, Ciprofloxacin, Metoprolol and Sulfamethoxazole in water samples before and after the oxidative treatment. *Int J Hyg Environ Health* 217(4-5), 506-14.
- Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., Ferro-Garcia M. A., Prados-Joya G. and Ocampo-Perez R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93(7), 1268-87.
- Rosal R., Rodriguez A., Perdigon-Melon J. A., Petre A., Garcia-Calvo E., Gomez M. J., Aguera A. and Fernandez-Alba A. R. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Res* 44(2), 578-88.
- Rubio-Clemente A., Torres-Palma R. A. and Penuela G. A. (2014). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review. *Sci Total Environ* 478, 201-25.
- Santos L. H., Gros M., Rodriguez-Mozaz S., Delerue-Matos C., Pena A., Barcelo D. and Montenegro M. C. (2013). Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Sci Total Environ* 461-462, 302-16.
- Shen Z., Yang J., Hu X., Lei Y., Ji X., Jia J. and Wang W. (2005). Dual Electrodes Oxidation of Dye Wastewater with Gas Diffusion Cathode. *Environ Sci Technol* 39(6), 1819-26.
- Sim W. J., Lee J. W., Lee E. S., Shin S. K., Hwang S. R. and Oh J. E. (2011). Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. *Chemosphere* 82(2), 179-86.
- Sires I. and Brillas E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environ Int* 40, 212-29.
- Sires I., Oturan N. and Oturan M. A. (2010). Electrochemical degradation of beta-blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions. *Water Res* 44(10), 3109-20.
- Snyder S. A. (2008). Occurrence, Treatment, and Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Water. *Ozone: Science & Engineering* 30(1), 65-9.
- Snyder S. A., Adham S., Redding A. M., Cannon F. S., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert E. C. and Yoon Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 202(1-3), 156-81.

Souza R. B. A. and Ruotolo L. A. M. (2013). Electrochemical treatment of oil refinery effluent using boron-doped diamond anodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(3), 544-51.

Standard methods for the examination of water and wastewater. 1992. 18th edition. American Public Health

Subba Rao A. N. and Venkatarangaiah V. T. (2014). Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. *Environ Sci Pollut Res Int* 21(5), 3197-217.

Ternes T., Janex-Habibi M., Knacker T., Kreuzinger N. and Siegrist H. (2004). Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse. Contract No. EVK1-CT-2000-00047.

Tran L.-H., Drogui P., Mercier G. and Blais J.-F. (2009). Electrolytic oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons from creosote solution using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular mesh electrodes. *Journal of Environmental Engineering* 135(10), 1051-62.

Tran N. and Drogui P. (2013). Electrochemical removal of microcystin-LR from aqueous solution in the presence of natural organic pollutants. *J Environ Manage* 114, 253-60.

Tran N., Drogui P., Zaviska F. and Brar S. (2013). Sonochemical degradation of persistent pharmaceutical carbamazepine. *Journal of Environmental Management* 131, 25-31.

Tünay O, Kabdasli, Idil Arslan-Alaton, Tugba Olmez-Hanci. 2010. "Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters" The International Water Assosiation Publishing. ISBN: 9781843393078.

Velegaki T., Balayiannis G., Diamadopoulou E., Katsaounis A. and Mantzavinos D. (2010). Electrochemical oxidation of benzoic acid in water over boron-doped diamond electrodes: Statistical analysis of key operating parameters, kinetic modeling, reaction by-products and ecotoxicity. *Chemical Engineering Journal* 160(2), 538-48.

Verlicchi P., Al Aukidy M., Galletti A., Petrovic M. and Barcelo D. (2012). Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Sci Total Environ* 430, 109-18.

Viero Niina. 2007. "Occurrence of pharmaceuticals in finish sewage treatment plants, Surface waters, and their elimination in drinking water treatment processes" Tampere University of Technology. ISBN: 978-952-15-1781-5

Vogna D., Marotta R., Andreozzi R., Napolitano A., d'Ischia M. (2004). Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of atiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere* 54, 497-505,

Waterston K., Wang J. W., Bejan D. and Bunce N. J. (2005). Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen. *Journal of Applied Electrochemistry* 36(2), 227-32.

Wu J., Zhang H., Oturan N., Wang Y., Chen L. and Oturan M. A. (2012). Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode. *Chemosphere* 87(6), 614-20.

Zhang C., Jiang Y., Li Y., Hu Z., Zhou L. and Zhou M. (2013). Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. *Chemical Engineering Journal* 228, 455-67.

Zhang Y., Geissen S. U. and Gal C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 73(8), 1151-61.

Zhao X., Hou Y., Liu H., Qiang Z. and Qu J. (2009). Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism. *Electrochimica Acta* 54(17), 4172-9.

Zhu H., Chen Y., Qin T., Wang L., Tang Y., Sun Y. and Wan P. (2014). Lignin depolymerization via an integrated approach of anode oxidation and electro-generated H₂O₂ oxidation. *RSC Advances* 4(12), 6232.

Zwiener C. and Frimmel F. (2000). Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Res* 34(6), 1881-5.