

Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes, nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para cuencas hidrográficas del estado de Morelos (tercera etapa)

TC1604.1

Informe final

SUBCOORDINACIÓN DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Petia Mijaylova Nacheva

Esperanza Ramírez Camperos

Lina Cardoso Vigueros

Edson Baltazar Estrada Arriaga

México, 2016

Resumen ejecutivo

El objetivo de este proyecto fue desarrollar sistemas avanzados y adaptar sistemas ya existentes para remover nutrientes y compuestos emergentes presentes en las aguas y lodos residuales de las cuencas hidrográficas del Estado de Morelos, implementando dispositivos de ahorro y/o producción de energía.

Se realizaron experimentos en laboratorio en las tres líneas de investigación:

- Sistemas de tratamiento de las aguas residuales que remueven compuestos emergentes.
- Sistemas de tratamiento biológico avanzado para remoción de nutrientes.
- Generación de energía mediante celdas de combustible microbianas.
- Evaluación de sistema de tratamiento de estabilización para remoción de compuestos emergentes en aguas y lodos residuales.

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

Los reactores aerobios con biomasa inmovilizada son capaces de remover los compuestos farmacéuticos ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol. Las mejores remociones de los compuestos emergentes se obtuvieron con una carga orgánica de $3.0 \text{ gDQO m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, TRH de 3.1-4.3 h, TRS de 19-32 d y con recirculación de 50% del efluente. Las remociones de fluoxetina, ácido mefenámico y metoprolol en los reactores con cubos de poliuretano fueron de $94.9 \pm 0.8 \%$, $81.8 \pm 3.7 \%$ y $73 \pm 5.3 \%$ respectivamente, ligeramente mayores que las determinadas en los reactores con cinta de polietileno donde se obtuvieron remociones de $93.9 \pm 0.3 \%$, $77.4 \pm 3.4 \%$ y $68 \pm 4.9 \%$ respectivamente. Las remociones obtenidas fueron mayores que los reportados para LA y comparables con las reportadas para MBR que generalmente se operan con TRH mayores. El aumento de la carga orgánica y la disminución del TRS provocan disminución de la tasa de degradación de los compuestos emergentes. La implementación de recirculación del 50% del efluente mejora la remoción de los fármacos en 10-20%.

El tratamiento de aguas residuales utilizando un biofiltro empacado con material orgánico (ficus benjamina), operado con TRH de 35 h, permite lograr una remoción simultánea de materia orgánica, SST, N-NH_4 , NT y contaminantes emergentes:

- Remoción de DQO de 90%; remoción de SST de 99%;
- Remoción de N-NH_4 de 96%; remoción de NT de 93%; remoción de PT de 44%
- Remociones de metformina de 92%;
- Remociones de ciprofloxacino de 50%.

Una vez estabilizado el sistema, se favoreció el desarrollo de los procesos de nitrificación, desnitrificación y la degradación de los contaminantes emergentes.

El sistema de multiceldas de combustible microbianas de una sola cámara cátodo-aire compuesto por 40 CCMs ha demostrado eficientemente que puede producir electricidad de manera continua y simultáneamente remover contaminantes. La remoción de DQO, NT y PT que han sido alcanzados a través del stack son: 80%, 30% y 30%, respectivamente.

Las mejores condiciones de operación se obtuvieron con TRH de 3 d sin una carga resistiva y de 12 h con con una carga de 1kOhm. Los voltajes en cada unidad de CCM se encuentran entre 350 y 600 mV. El voltaje generado cuando las CCM se conectaron en serie fue de 10 V a circuito abierto. Se desarrollo un sistema que permite el monitoreo en tiempo real del voltaje, potencia y corriente de las 40 CCM de forma independiente y conectadas en serie y paralelo controlando las carga resistivas entre 1 y 40,000 ohms.

Se realizó la evaluación de un sistema de biofiltración empacado con material orgánico (*Ficus benjamina*) para determinar la eficiencia de remoción de dos compuestos emergentes pertenecientes al grupo de los fármacos, el clorhidrato de metformina y clorhidrato de ciprofloxacino, y la remoción simultánea de materia orgánica y nutrientes (nitrógeno y fósforo) aplicando tres cargas hidráulicas distintas, durante el tratamiento de agua residual del tipo municipal proveniente de la unidad habitacional "El Texcal" ubicada en el municipio de Jiutepec en el estado de Morelos.

Se implementó un método analítico espectrofotométrico UV para cuantificar la concentración de los fármacos en el influente y efluente del biofiltro, dicho método se desarrolló como una alternativa de la cromatografía líquida y permitió la medición simultánea de metformina y ciprofloxacino. La longitud de onda dominante fue de 233 nm para la metformina y presentó un LDD de 1.9039 mg/L y un LDC de 6.0544 mg/L. la longitud de onda dominante del ciprofloxacino fue de 277 nm y presentó un LDD de 0.79 mg/L y un LDC de 2.5122 mg/L.

Se operaron tres filtros abióticos para determinar la capacidad de adsorción de los medicamentos en el Ficus, se aplicó un caudal distinto a cada uno de ellos (1.44, 2.88 y 2.16 L/d), se determinó que la mayor adsorción de ambos compuestos fue con 1.44 L/d, presentando un valor máximo de 23.48% (metformina) y 47.77% (ciprofloxacino), concluyendo que ambos fármacos son adsorbidos pero tienden a desorberse casi inmediatamente.

Se determinó que las condiciones más adecuadas para remover a los fármacos y obtener simultáneamente buenas remociones de materia orgánica y nutrientes es cuando el biofiltro es operado con un caudal de 1.44 L/d, TRH de 7 h, una COS de 87.22 ± 1.23 gDQO/m² d, COV de 208.81 ± 2.94 gDQO/m³ d, CHS de 0.18 m³/m² d y CHV de 0.41 m³/m³ d, ya que la estabilización con remoción promedio de $82.88 \pm 6.25\%$ de metformina, $71.01 \pm 6.22\%$ de ciprofloxacino, $71.22 \pm 3.39\%$ de DQO, $29.8 \pm 8.6\%$ de fósforo total, una concentración en el efluente de 32.0 ± 3.3 mg/L de nitrógeno amoniacal con una generación de 44 mg/L de nitritos y 107 mg/L de nitratos, y se determinó que el principal mecanismo de remoción de los fármacos fue por biodegradación.

Se evaluó el desempeño del tratamiento de aguas residuales constituido por un sistema anaerobio, un anóxico, un aerobio y un BRM; de tal manera que el sistema presentó alta remoción de materia orgánica y nutrientes, además, se obtuvieron importantes remociones de los contaminantes emergentes. El mecanismo de depuración del agua residual con mejores resultados, fue la biodegradación en el reactor anaerobio, ya que se registraron altos porcentajes de degradación de la materia orgánica, sin embargo otro factor de suma importancia es la configuración del biorreactor con la membrana. El sistema de tratamiento generó una remoción máxima de metformina de 81%, siendo la concentración de metformina en el influente de 10 mg/L. Por otro lado, la concentración

del ciprofloxacino en el influente del sistema fue de 20 mg/L y se obtuvo una remoción del 80%. La DQO en el influente fue de 194 ± 55 mg/L alcanzándose remociones de hasta un 92%. Para el NT y $N-NH_3$ las remociones fueron del 38% y 92% respectivamente. La concentración de PT en el influente fue de 12 ± 3 mg/L y la remoción obtenida fue de 86%.

Con el proceso de oxidación avanzada conformados por fotólisis y adsorción con carbón activado granular dopado con plata se alcanzó una remoción máxima del 70% siendo la fotólisis donde se alcanzó una mayor remoción del compuesto (62%) seguido por la adsorción (8%). Las variables que influyeron sobre la remoción de metformina fueron el tiempo de exposición, la dosis del agente oxidante y el pH.

Las CCM's son una alternativa para el tratamiento de aguas residuales y para la generación de electricidad, ya que se demostró que mediante este tipo de bio-proceso bajo diferentes condiciones de operación fue posible remover la materia orgánica y generar electricidad simultáneamente. La electricidad generada por el bio-proceso se vio afectada por el tipo de material catódico utilizado. La CCM que trabajó bajo un régimen continuo generó un voltaje máximo de 243 mV obteniéndose una densidad de potencia de 35.6 mW/m^2 ($1,000 \Omega$), esta celda fue la que generó la mayor cantidad de electricidad. En un modo batch, la CCM generó un voltaje máximo de 64 mV con una densidad de potencia de 2.5 mW/m^2 ($1,000 \Omega$).

Se diseñó y se elaboró un prototipo a escala de real tipo biofiltro-multiceldas de combustibles microbianas para el tratamiento de aguas residuales de tipo residencial que trata un caudal de $1.3 \text{ m}^3/\text{d}$.

Se realizó el estudio para evaluar la remoción de algunos compuestos emergentes presentes en el lodo de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales por medio de los procesos de estabilización anaerobia, aerobia y anóxica, composteo y vermicomposteo. Se analizaron tres compuestos emergentes neutros en el lodo deshidratado y se detectaron las siguientes concentraciones promedio: Fluoxetina (antidepresivo) $0.87 \mu\text{g/kg}$; metoprolol (hipertensión y ataque agudo de miocardio), $4.92 \mu\text{g/kg}$; y ácido mefenámico (antiinflamatorio), $10.31 \mu\text{g/kg}$. Después del proceso de composteo los compuestos emergentes en la composta presentaron una concentración promedio de Fluoxetina de $0.33 \mu\text{g/kg}$, con lo que se obtuvo una reducción de 62%; Metoprolol de $0.33 \mu\text{g/kg}$, 93% de remoción y con ácido mefenámico un resultado de $9.18 \mu\text{g/kg}$, 11% de remoción. La remoción en el composteo se debe probablemente al efecto de temperaturas termofílicas y dilución ya que se agregaron al lodo materiales acondicionadores como paja, pasto y estiércol. En la vermicomposta, no hubo reducción sino incremento de fluoxetina, resultado promedio $1.17 \mu\text{g/kg}$, incremento del 34% y ácido mefenámico $11.0 \mu\text{g/kg}$, 7%. Pero de metoprolol si hubo una reducción con un resultado promedio de $1.25 \mu\text{g/kg}$, 75% de remoción. El metoprolol por lo tanto fue el fármaco que alcanzó una mayor remoción tanto en el composteo (93%) como en el vermicomposteo (75%).

La concentración de los compuestos en el lodo líquido sin estabilizar fueron las siguientes: Fluoxetina se detectó en un intervalo de 3 a $<0.5 \mu\text{g/kg}$; metoprolol de 10.35 a $<0.5 \mu\text{g/kg}$; ácido mefenámico de 165 a $<0.4 \mu\text{g/kg}$. Durante la estabilización anaerobia la fluoxetina presentó remoción parcial hasta 90% en algunos de los experimentos, pero también se observa en otros, una tendencia a acumularse. La estabilización aerobia presentó una

remoción de 84% de fluoxetina y 52% de ácido mefenámico. La estabilización anóxica con aplicación de campo magnético de 15 Gauss, obtuvo una remoción de 86% de fluoxetina y 24% de ácido mefenámico. En general, la estabilización anaerobia, aerobia y anóxica removió parcialmente los fármacos en estudio. Con los resultados obtenidos no se pudo establecer una correlación entre los parámetros de control de los procesos y la remoción de estos compuestos.

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	17
2. METODOLOGÍA	77
2.1 SELECCIÓN DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO PARA REMOCIÓN DE COMPUESTOS EMERGENTES Y NUTRIENTES QUE PRESENTE LAS MEJORES EFICIENCIAS PARA SU EVALUACIÓN A ESCALA PILOTO Y EVALUACIÓN EN LABORATORIO DE OTROS SISTEMAS AVANZADOS, BIOLÓGICOS Y DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	77
2.1.1 SELECCIÓN DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO CON BIOMASA INMOVILIZADA Y ELABORACIÓN DEL PROTOTIPO DEL BIORREACTOR.....	77
2.1.2 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE UN SISTEMA DE REACTORES CON BIOMASA SUSPENDIDA, ANÓXICO Y AEROBIO CON MEMBRANA SUMERGIDA.....	77
2.1.3 REMOCIÓN DE FÁRMACOS MEDIANTE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA	83
2.1.4 SISTEMA COMBINADO ANAEROBIO-ANÓXICO-AEROBIO-MBR HÍBRIDO;.....	90
2.1.5 OXIDACIÓN AVANZADA UTILIZANDO H ₂ O ₂ , ÁCIDO PERACÉTICO Y CLO ₂ Y CATALIZADA CON LUZ UV.....	98
2.2 SELECCIÓN DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DE LODOS RESIDUALES (SISTEMAS ANAEROBIOS Y AEROBIOS, COMPOSTEO Y VERMICOMPOSTEO) QUE PRESENTE LA MEJOR EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE COMPUESTOS EMERGENTES PARA SU EVALUACIÓN A ESCALA PILOTO.....	104
2.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL LODO RESIDUAL.....	104
2.2.2 INSTALACIÓN DE MÓDULOS EXPERIMENTALES.....	105
2.3 SELECCIÓN DEL SISTEMA DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA Y SU ESCALAMIENTO A NIVEL PILOTO Y EVALUACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DEL CONVERTIDOR DE POTENCIA.....	121
3. RESULTADOS.....	126
3.1 SELECCIÓN DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO PARA REMOCIÓN DE COMPUESTOS EMERGENTES Y NUTRIENTES QUE PRESENTE LAS MEJORES EFICIENCIAS PARA SU EVALUACIÓN A ESCALA PILOTO Y EVALUACIÓN EN LABORATORIO DE OTROS SISTEMAS AVANZADOS, BIOLÓGICOS Y DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	126
3.1.1 SELECCIÓN DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO BIOLÓGICO CON BIOMASA INMOVILIZADA Y ELABORACIÓN DEL PROTOTIPO DEL BIORREACTOR.....	126
3.1.2 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE UN SISTEMA DE REACTORES CON BIOMASA SUSPENDIDA, ANÓXICO Y AEROBIO CON MEMBRANA SUMERGIDA	129
3.1.3 REMOCIÓN DE FÁRMACOS MEDIANTE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA	155
3.1.4 SISTEMA COMBINADO ANAEROBIO-ANÓXICO-AEROBIO-MBR HÍBRIDO.....	200
3.1.5 OXIDACIÓN AVANZADA UTILIZANDO H ₂ O ₂ , ÁCIDO PERACÉTICO Y CLO ₂ Y CATALIZADA CON LUZ UV.....	237
3.2 SELECCIÓN DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DE LODOS RESIDUALES (SISTEMAS ANAEROBIOS Y AEROBIOS, COMPOSTEO Y VERMICOMPOSTEO) QUE PRESENTE LA MEJOR EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE COMPUESTOS EMERGENTES PARA SU EVALUACIÓN A ESCALA PILOTO.....	265
3.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA Y LODO RESIDUAL DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO.....	265
3.2.2 CONTENIDO DE COMPUESTOS EMERGENTES EN LOS LODOS RESIDUALES.....	267
3.2.3 ANÁLISIS DE MUESTRAS DE LODOS RESIDUALES DESHIDRATADOS	272
3.2.4 ESTABILIZACIÓN ANAEROBIA.....	275
3.2.5 ESTABILIZACIÓN AEROBIA Y ANÓXICA DE LODOS.....	297
3.2.6 RESULTADOS EN EL PROCESO DE COMPOSTEO Y VERMICOMPOSTEO	308
3.2.7 RESULTADOS DE LA SELECCIÓN DEL SISTEMA DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA Y SU ESCALAMIENTO A NIVEL PILOTO Y EVALUACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DEL CONVERTIDOR DE POTENCIA.....	317
4. CONCLUSIONES	326
5. ANEXOS	331

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.1	COMPUESTOS FARMACÉUTICOS.....	30
TABLA 1.2	CONCENTRACIONES Y REMOCIONES REPORTADAS DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS.....	33
TABLA 1.3	PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS.....	37
TABLA 1.4	COMPUESTOS SELECCIONADOS Y SUS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS RELEVANTES.....	40
TABLA 1.5	CONCENTRACIONES EN AGUA DE LOS COMPUESTOS.....	41
TABLA 1.6	CONCENTRACIONES DE RIESGO DE LOS FÁRMACOS.....	43
TABLA 1.7	PODER OXIDANTE DE ÁNODOS EN MEDIO ÁCIDO. ADAPTADO DE COMNINELLIS <i>ET AL.</i> (2008).....	46
TABLA 1.8	PRINCIPALES OXIDANTES EMPLEADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES (MODIFICADO DE SANZ, 2012).....	55
TABLA 1.9	PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA; FOTOQUÍMICOS Y NO FOTOQUÍMICOS.....	58
TABLA 1.10	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS EN LODOS Y BIOSÓLIDOS.....	64
TABLA 1.11	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE PATÓGENOS Y PARÁSITOS EN LODOS Y BIOSÓLIDOS.....	64
TABLA 1.12	TOXICIDAD DE DIFERENTES CLASES DE FÁRMACOS.....	65
TABLA 1.13	TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE LOS FÁRMACOS EN LODOS RESIDUALES..	70
TABLA 1.13	TECNOLOGÍA PARA EL TRATAMIENTO DE LOS FÁRMACOS EN LODOS RESIDUALES (CONTINUACIÓN).....	71
TABLA 1.14	DESTINO DE LOS RESIDUOS FARMACÉUTICOS DESPUÉS DE LAS TENOLOGÍAS.....	73
TABLA 1.15	NIVELES DE CONCENTRACIÓN (RANGO $\mu\text{G}/\text{KG DM}$), MEDIA ($\mu\text{G}/\text{KG DM}$) Y RSD (%) DE LOS COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN LODOS RESIDUALES DE DIFERENTES PLANTAS DE TRATAMIENTO.....	74
TABLA 1.16	PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE LOS FÁRMACOS DE ESTUDIO SEGÚN LA LITERATURA USANDO ESTABILIZACIÓN ANAEROBIA.....	76
TABLA 2.1	PROPIEDADES DEL MÓDULO DE MEMBRANA.....	78
TABLA 2.2	PARÁMETROS DE OPERACIÓN DEL SISTEMA.....	80
TABLA 2.3	PARÁMETROS DE MUESTRO EN LOS DIFERENTES PUNTOS DEL SISTEMA.....	81
TABLA 2.4	TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS Y BIOLÓGICOS.....	82
TABLA 2.5	TIEMPOS DE RETENCIÓN, LÍMITES DE DETECCIÓN, DE CUANTIFICACIÓN Y PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN EN LA EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA.....	86
TABLA 2.6	DESARROLLO DEL PROYECTO.....	93
TABLA 2.7	TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS PARA LA EVALUACIÓN DEL SISTEMA.....	95
TABLA 2.8	LÍMITE DE DETECCIÓN Y LONGITUD DE ONDA DE LA METFORMINA Y CIPROFLOXACINO.....	97
TABLA 2.9	PESO DE CARBÓN ACTIVADO.....	100
TABLA 2.10	DISEÑO DE EXPERIMENTO MULTIFACTORIAL.....	103
TABLA 2.11	ANÁLISIS REALIZADOS Y SU FRECUENCIA.....	107
TABLA 2.12	CÁLCULO DEL CAUDAL A ALIMENTAR EN CADA REACTOR.....	109

TABLA 2.13 CARACTERÍSTICAS DE LAS COLUMNAS UTILIZADAS EN EL CROMATÓGRAFO.....	112
TABLA 2.14 ETAPAS EXPERIMENTALES.....	113
TABLA 2.15 ANÁLISIS REALIZADOS PARA EL CONTROL DE LA ESTABILIZACIÓN AEROBIA Y ANÓXICA.	115
TABLA 2.16 CARACTERÍSTICAS DEL ESTIÉRCOL.....	119
TABLA 3.1 REMOCIONES PROMEDIO DE DQOSOLUBLE EN EL SISTEMA PARA CADA FASE EXPERIMENTAL.....	133
TABLA 3.2 CONCENTRACIÓN DE LA BIOMASA (SST) EN CADA UNO DE LOS REACTORES EN LAS DIFERENTES FASES EXPERIMENTALES.....	135
TABLA 3.3 CONCENTRACIÓN DE LA BIOMASA (SSV) EN CADA UNO DE LOS REACTORES EN LAS DIFERENTES FASES EXPERIMENTALES.....	136
TABLA 3.4 CARGA ORGÁNICA MÁXICA PROMEDIO EN EL SISTEMA.....	137
TABLA 3.5 REMOCIONES PROMEDIO DE NITRÓGENO AMONICAL.....	140
TABLA 3.6 CONCENTRACIONES DE NITRITOS Y NITRATOS EN LOS DIFERENTES PUNTOS DE MUESTREO.....	141
TABLA 3.7 REMOCIONES PROMEDIO DE NITRÓGENO TOTAL EN EL SISTEMA.....	143
TABLA 3.8 REMOCIONES PROMEDIO DE P-PO4 EN EL SISTEMA.....	145
TABLA 3.9 REMOCIONES PROMEDIO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN EL SISTEMA EXPERIMENTAL.....	150
TABLA 3.10 VALORES PROMEDIO DE LOS PARÁMETROS DE CAMPO EN EL REACTOR ANÓXICO...	151
TABLA 3.11 VALORES PROMEDIO DE LOS PARÁMETROS DE CAMPO EN EL REACTOR AEROBIO....	152
TABLA 3.12 CONSTANTES CINÉTICAS Y VELOCIDAD DE REACCIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE LA RNO A DIFERENTES INTENSIDADES DE CORRIENTE UTILIZANDO ÁNODOS DE TI/IRO ₂ Y NB/DDB, Y CONDICIONES DE SOBRESATURACIÓN DE O ₂	159
TABLA 3.13 INTERVALO EXPERIMENTAL Y NIVELES DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES.....	160
TABLA 3.14 MATRIZ DEL DISEÑO FACTORIAL 24 Y SUS RESULTADOS.....	161
TABLA 3.15 MATRIZ DEL DISEÑO CENTRAL COMPUESTO Y SUS RESULTADOS EN LA DEGRADACIÓN DE LOS FÁRMACOS.....	165
TABLA 3.16 ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS MODELOS CUADRÁTICOS PARA LA DEGRADACIÓN SIMULTÁNEA DE LOS FÁRMACOS.....	168
TABLA 3.17 EFECTO DEL ELECTROLITO SOPORTE Y DE SOBRE SATURAR CON OXÍGENO A LA SOLUCIÓN EN EL VALOR DE LA CONSTANTE CINÉTICA DE DEGRADACIÓN (K), FACTOR DE CORRELACIÓN (R2) Y TIEMPO DE VIDA MEDIA (T1/2) PARA CADA COMPUESTO.....	175
TABLA 3.18 REACCIONES QUE SE INFIERE QUE OCURREN EN EL REACTOR ELECTROQUÍMICO Y SUS CONSTANTES REACCIÓN.....	179
TABLA 3.19 EC50 (MG/L) REPORTADO EN BIBLIOGRAFÍA Y EL OBTENIDO EN ESTA INVESTIGACIÓN DE LOS FÁRMACOS EN ESTUDIO.....	181
TABLA 3.20 ÍNDICE DE TOXICIDAD AGUDA PARA VIBRIO FISCHERI*.....	184
TABLA 3.21 SUBPRODUCTOS IDENTIFICADOS DESPUÉS DE 90 MIN DE REACCIÓN, A 2.5 A, AGREGANDO OXÍGENO Y NA2SO4 COMO ELECTROLITO SOPORTE.....	185
TABLA 3.22 SUBPRODUCTOS IDENTIFICADOS DESPUÉS DE 150 MIN DE REACCIÓN, A 2.5 A, AGREGANDO OXÍGENO Y NA2SO4 COMO ELECTROLITO SOPORTE.....	186
TABLA 3.22 SUBPRODUCTOS IDENTIFICADOS DESPUÉS DE 150 MIN DE REACCIÓN, A 2.5 A, AGREGANDO OXÍGENO Y NA2SO4 COMO ELECTROLITO SOPORTE (CONTINUACIÓN).....	187

TABLA 3.23 SUBPRODUCTOS IDENTIFICADOS DESPUÉS DE 5 MIN DE REACCIÓN, A 2.5 A, AGREGANDO OXÍGENO Y NACL COMO ELECTROLITO SOPORTE.....	188
TABLA 3.23 SUBPRODUCTOS IDENTIFICADOS DESPUÉS DE 5 MIN DE REACCIÓN, A 2.5 A, AGREGANDO OXÍGENO Y NACL COMO ELECTROLITO SOPORTE (CONTINUACIÓN).....	189
TABLA 3.24 SUBPRODUCTOS IDENTIFICADOS DESPUÉS DE 90 MIN DE REACCIÓN, A 2.5 A, AGREGANDO OXÍGENO Y NACL COMO ELECTROLITO SOPORTE.....	190
TABLA 3.24 SUBPRODUCTOS IDENTIFICADOS DESPUÉS DE 90 MIN DE REACCIÓN, A 2.5 A, AGREGANDO OXÍGENO Y NACL COMO ELECTROLITO SOPORTE (CONTINUACIÓN).....	191
TABLA 3.25 SUBPRODUCTOS IDENTIFICADOS DESPUÉS DE 5 MIN DE REACCIÓN, A 2.5 A, AGREGANDO OXÍGENO Y NABR COMO ELECTROLITO SOPORTE.....	192
TABLA 3.25 SUBPRODUCTOS IDENTIFICADOS DESPUÉS DE 5 MIN DE REACCIÓN, A 2.5 A, AGREGANDO OXÍGENO Y NABR COMO ELECTROLITO SOPORTE (CONTINUACIÓN).....	193
TABLA 3.25 SUBPRODUCTOS IDENTIFICADOS DESPUÉS DE 5 MIN DE REACCIÓN, A 2.5 A, AGREGANDO OXÍGENO Y NABR COMO ELECTROLITO SOPORTE (CONTINUACIÓN).....	194
TABLA 3.26 SUBPRODUCTOS IDENTIFICADOS DESPUÉS DE 90 MIN DE REACCIÓN, A 2.5 A, AGREGANDO OXÍGENO Y NABR COMO ELECTROLITO SOPORTE.....	195
TABLA 3.26 SUBPRODUCTOS IDENTIFICADOS DESPUÉS DE 90 MIN DE REACCIÓN, A 2.5 A, AGREGANDO OXÍGENO Y NABR COMO ELECTROLITO SOPORTE (CONTINUACIÓN).....	196
TABLA 3.27 CAUDALES DE ENTRADA, SALIDA Y RECIRCULACIONES DE CADA REACTOR, DURANTE LA ETAPA 1.....	201
TABLA 3.28 TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICO Y TIEMPO DE RETENCIÓN DE SÓLIDOS DE LA ETAPA 1 DE CADA REACTOR.....	202
TABLA 3.29 CAUDALES DE ENTRADA, SALIDA Y RECIRCULACIONES DE CADA REACTOR, DURANTE LA ETAPA 2.....	203
TABLA 3.30 TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICO Y TIEMPO DE RETENCIÓN DE SÓLIDOS DE LA ETAPA 2 DE CADA REACTOR.....	203
TABLA 3.31 CAUDALES DE ENTRADA, SALIDA Y RECIRCULACIONES DE CADA REACTOR, DURANTE LA ETAPA 3.....	204
TABLA 3.32 TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICO Y TIEMPO DE RETENCIÓN DE SÓLIDOS DE LA ETAPA 3 DE CADA REACTOR.....	204
TABLA 3.33 CAUDALES DE ENTRADA, SALIDA Y RECIRCULACIONES DE CADA REACTOR, DURANTE LA ETAPA 5.....	205
TABLA 3.34 TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICO Y TIEMPO DE RETENCIÓN DE SÓLIDOS DE LA ETAPA 5 DE CADA REACTOR.....	205
TABLA 3.35 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA RESIDUAL MUNICIPAL.....	205
TABLA 3.36 CUADRO COMPARATIVO DE LA TEMPERATURA DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	207
TABLA 3.37 CUADRO COMPARATIVO DE LA TEMPERATURA DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	209
TABLA 3.38 DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE PH.....	209
TABLA 3.39 CLASIFICACIÓN DE LAS AGUAS SEGÚN LA SALINIDAD DEL AGUA DE RIEGO (JAMES ET AL., 1982).....	210
TABLA 3.40 CUADRO COMPARATIVO DE LA TEMPERATURA DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	211
TABLA 3.41 CUADRO COMPARATIVO DEL POTENCIAL REDOX DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	212

TABLA 3.42 CUADRO COMPARATIVO DEL OXÍGENO DISUELTUO DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	213
TABLA 3.43 CUADRO COMPARATIVO DE LA DQO DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	216
TABLA 3.44 CONCENTRACIONES PROMEDIO DE NITRÓGENO TOTAL EN CADA REACTOR DURANTE EL EXPERIMENTO.....	217
TABLA 3.45 CUADRO COMPARATIVO DEL NH ₃ -N DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	219
TABLA 3.46 NIVELES DE PRODUCTIVIDAD PARA LA EUTROFIZACIÓN. ADAPTADO DE WETZEL (1992).	222
TABLA 3.47 CUADRO COMPARATIVO DE LA PT DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	223
TABLA 3.48 CUADRO COMPARATIVO DE LOS P-PO ₄ ⁻³ DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	224
TABLA 3.49 LDD Y LDC DE LA METFORMINA.....	225
TABLA 3.50 CUADRO COMPARATIVO DE LA METFORMINA DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.	227
TABLA 3.51 LDD Y LDC DEL CIPROFLOXACINO.....	227
TABLA 3.52 CUADRO COMPARATIVO DEL CIPROFLOXACINO DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	229
TABLA 3.53 CUADRO COMPARATIVO DE LOS SST DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	231
TABLA 3.54. CUADRO COMPARATIVO DE LA TURBIEDAD DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	232
TABLA 3.55 CUADRO COMPARATIVO DEL COLOR APARENTE DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	234
TABLA 3.56 PRESIÓN TRANSMEMBRANA DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	235
TABLA 3.57 CAUDAL DE SALIDA DEL SISTEMA DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	236
TABLA 3.58 VALORES DE ADSORCIÓN.....	239
TABLA 3.59 REMOCIONES GLOBALES POR CÁMARA (TANQUE DE CONTACTO, FOTOLISIS Y COLUMNA DE ADSORCIÓN.), CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	243
TABLA 3.60 REMOCIONES GLOBALES POR CÁMARA (TANQUE DE CONTACTO, FOTOLISIS Y COLUMNA DE ADSORCIÓN), CON ÁCIDO PERACÉTICO.....	244
TABLA 3.61 REMOCIONES GLOBALES POR CÁMARA (TANQUE DE CONTACTO, FOTOLISIS Y COLUMNA DE ADSORCIÓN), CON DIÓXIDO DE CLORO.....	245
TABLA 3.62 CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	257
TABLA 3.63 CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO PERACÉTICO.....	258
TABLA 3.64 CONCENTRACIÓN DE DIÓXIDO DE CLORO.....	259
TABLA 3.65 CONCENTRACIÓN DE CONTAMINANTES NITROGENADOS DE LA REACCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	260
TABLA 3.66 CONCENTRACIÓN DE CONTAMINANTES NITROGENADOS DE LA REACCIÓN DE ÁCIDO PERACÉTICO.....	261
TABLA 3.67 CONCENTRACIÓN DE CONTAMINANTES NITROGENADOS DE LA REACCIÓN DE DIÓXIDO DE CLORO.....	262
TABLA 3.68 MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	263
TABLA 3.69 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL INFLUENTE Y EFLUENTE DEL AGUA RESIDUAL.....	266
TABLA 3.70 CARACTERÍSTICAS DE LOS LODOS GENERADOS EN LA PLANTA DE TRATAMIENTO	266
TABLA 3.71 PARÁMETROS DE OPERACIÓN Y PRODUCCIÓN DE BIOGÁS EN EL DIGESTOR.....	266

TABLA 3.72 CONCENTRACIONES DE HORMONAS EN EL LODO RESIDUAL CRUDO Y ESTABILIZADO.	267
TABLA 3.73 CONCENTRACIÓN DE FÁRMACOS ÁCIDOS EN LODOS CRUDOS Y ESTABILIZADOS ANAERÓBICAMENTE.	269
TABLA 3.74 FÁRMACOS NEUTROS EN LODO CRUDO Y ESTABILIZADO.	271
TABLA 3.75 REMOCIÓN DE FÁRMACOS ÁCIDOS Y NEUTROS DURANTE LA ESTABILIZACIÓN ANAEROBIA, OTROS ESTUDIOS.	272
TABLA 3.76 LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS EN LODOS RESIDUALES	273
TABLA 3.77 LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA PATÓGENOS Y PARÁSITOS EN LODOS Y BIOSÓLIDOS.	274
TABLA 3.78 COMPUESTOS EMERGENTES EN LODO RESIDUAL DESHIDRATADO.	275
TABLA 3.79 CARACTERÍSTICAS DEL BIOSÓLIDO Y BIOGÁS RESULTANTE DE LA DIGESTIÓN ANAEROBIA DE CADA REACTOR.	276
TABLA 3.80 COMPOSICIÓN DEL BIOGÁS.	278
TABLA 3.81 PRODUCCIÓN PROMEDIO DE BIOGÁS Y METANO EN LA ETAPA 3.	279
TABLA 3.82 APLICACIÓN DE PRETRATAMIENTO MAGNÉTICO A LOS REACTORES.	282
TABLA 3.83 COMPOSICIÓN DE METANO EN EL BIOGÁS.	283
TABLA 3.84 CONCENTRACIÓN DE FÁRMACOS NEUTROS EN LA MEZCLA DE LODO CRUDO.	289
TABLA 3.85 FÁRMACOS EN EL LODO ESTABILIZADO CORRESPONDIENTE AL INFUENTE 1.	290
TABLA 3.86 FÁRMACOS EN EL LODO ESTABILIZADO CORRESPONDIENTE AL INFLUENTE 3.	290
TABLA 3.87 FÁRMACOS EN EL LODO ESTABILIZADO CORRESPONDIENTE AL INFLUENTE 4.	291
TABLA 3.88 FÁRMACOS EN EL LODO ESTABILIZADO CORRESPONDIENTE AL INFLUENTE 5.	292
TABLA 3.89 COMPORTAMIENTO DE FÁRMACOS NEUTROS DURANTE LA ESTABILIZACIÓN ANAEROBIA 5.	292
TABLA 3.90 RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DURANTE LA ESTABILIZACIÓN ANAEROBIA.	294
TABLA 3.91 TASA DE CONSUMO DE OXÍGENO Y TASA ESPECÍFICA EN LOS DIFERENTES REACTORES.	301
TABLA 3.92 RESULTADOS OBTENIDOS EN LA ESTABILIZACIÓN ANAEROBIA Y ANÓXICA.	306
TABLA 3.93 CONCENTRACIÓN DE TÓXICOS NEUTROS EN EL LODO CRUDO Y ESTABILIZADO.	307
TABLA 3.94 LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS EN LODOS RESIDUALES.	313
TABLA 3.95 LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA PATÓGENOS Y PARÁSITOS EN COMPOSTA Y VERMICOMPOSTA.	314
TABLA 3.96 COMPUESTOS EMERGENTES EN LODO, COMPOSTA Y VERMICOMPOSTA.	315

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 FÓRMULA ESTRUCTURAL DEL ÁCIDO CLOFÍBRICO.....	23
FIGURA 1.2 FÓRMULA ESTRUCTURAL DEL GEMFIBROZIL.....	23
FIGURA 1.3 FÓRMULA ESTRUCTURAL DEL FENOFIBRATO.....	24
FIGURA 1.4 FÓRMULA QUÍMICA Y DISTRIBUCIÓN MOLECULAR DEL IBUPROFENO.....	25
FIGURA 1.5 FÓRMULA ESTRUCTURAL DEL FENOPROFENO.....	26
FIGURA 1.6 FÓRMULA ESTRUCTURAL DEL DICLOFENACO.....	27
FIGURA 1.7 FÓRMULA ESTRUCTURAL DE LA INDOMETACINA.....	28
FIGURA 1.8 FÓRMULA ESTRUCTURAL DEL NAPROXENO.....	29
FIGURA 1.9 PROCESO ELECTROQUÍMICO CONSIDERADO EN LA ZONA ANÓDICA. ADAPTADO DE CAÑIZARES <i>ET AL.</i> (2004).....	47
FIGURA 1.10 PROCESO ELECTROQUÍMICO CONSIDERADO EN LA ZONA CATÓDICA. ADAPTADO DE CAÑIZARES <i>ET AL.</i> (2004).....	48
FIGURA 1.11 DIAGRAMA DE LAS BANDAS DE ENERGÍA DEL DIAMANTE Y DEL DIAMANTE DOPADO (ADAPTADO DE KRAFT <i>ET AL.</i> 2007).....	50
FIGURA 1.12 CLASIFICACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA A PRESIONES Y TEMPERATURAS AMBIENTALES (EXTRAÍDO DE SANZ, 2012).....	54
FIGURA 1.13 FASES DE DEGRADACIÓN DURANTE EL COMPOSTEO.....	68
FIGURA 2.1 DIAGRAMA CONCEPTUAL DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.....	78
FIGURA 2.2 SISTEMA EXPERIMENTAL EN OPERACIÓN.....	79
FIGURA 2.3 FOTOGRAFÍA DEL BRM CON AGUA DESIONIZADA.....	83
FIGURA 2.4 FOTOGRAFÍA DEL BRM CON BIOMASA.....	83
FIGURA 2.5 ESQUEMA DEL SISTEMA EXPERIMENTAL CON SATURACIÓN DE OXÍGENO.....	85
FIGURA 2.6 MECANISMO PROPUESTO DE LA OXIDACIÓN DE LA RNO POR $\cdot\text{OH}$ (GARCÍA-CASTRO <i>ET AL.</i> 2015).....	87
FIGURA 2.7 ESQUEMA DE LA UNIDAD EXPERIMENTAL.....	90
FIGURA 2.8 UNIDAD EXPERIMENTAL A ESCALA PILOTO.....	91
FIGURA 2.9 BRM, SISTEMA DE PRESIÓN TRANSMEMBRANA, AEREADORES Y EMPAQUE.....	92
FIGURA 2.10 AGUA RESIDUAL MUNICIPAL PARA ALIMENTACIÓN DEL SISTEMA.....	92
FIGURA 2.11 BOMBAS PARA ALIMENTACIÓN Y SUCCIÓN DE LA UNIDAD EXPERIMENTAL.....	93
FIGURA 2.12 INOCULACIÓN DEL SISTEMA EN EL PRIMER DÍA DE OPERACIÓN.....	94
FIGURA 2.13 REALIZACIÓN DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICOS EN LOS PUNTOS DE MUESTRA DEL SISTEMA.....	95
FIGURA 2.14 MUESTRAS DE CLORHIDRATO DE METFORMINA Y CIPROFLOXACINO PARA SU ANÁLISIS.....	96
FIGURA 2.15 ESPECTROFOTÓMETRO (THERMO / MILTON ROY SPECTRONIC GENESYS 5).....	96
FIGURA 2.16 TIPOS DE CARBÓN ACTIVADO ANTES DE IMPREGNARSE CON NITRATO DE PLATA... ..	99
FIGURA 2.17 PRUEBAS DE JARRAS PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LOS CARBÓN SOBRE LA METFORMINA.....	100
FIGURA 2.18 MODELO DEL REACTOR DE ACRÍLICO CON LAS TRES CÁMARAS DE REACCIÓN.....	102
FIGURA 2.19 PUNTOS DE MUESTREO DE LODO EN LA PTAR DE ACAPATZINGO, CUERNAVACA, MOR.....	105
FIGURA 2.20 ESQUEMA DE UN REACTOR ANAEROBIO.....	106
FIGURA 2.21 PRETRATAMIENTO MAGNÉTICO.....	108
FIGURA 2.22 BOLSA TEDLAR®.....	110
FIGURA 2.23 PRUEBA DE DESPLAZAMIENTO DE BIOGÁS.....	110
FIGURA 2.24 CROMATÓGRAFO DE GASES SRI 8610.....	111
FIGURA 2.25 JERINGA PARA GASES E INYECCIÓN DE MUESTRA AL CROMATÓGRAFO.....	111
FIGURA 2.26 MÓDULO EXPERIMENTAL DE ESTABILIZACIÓN ANAEROBIA.....	112
FIGURA 2.27 DESCRIPCIÓN GRÁFICA DE LOS MÓDULOS EXPERIMENTALES. A) R1. B) R2. C) R3. D) R4.....	116
FIGURA 2.28 REACTORES EN OPERACIÓN.....	116
FIGURA 2.29 REACTOR ANÓXICO CON CAMPO MAGNÉTICO.....	117
FIGURA 2.30 DIMENSIONES DEL MÓDULO DE VERMICOMPOSTEO.....	118
FIGURA 2.31 PILA DE COMPOSTEO MADURA.....	118
FIGURA 2.32 INSTALACIÓN DE PILA EN COMPOSTEO CON CAPA DE HOJAS Y PASTO.....	118
FIGURA 2.33 DIMENSIONES DEL MÓDULO DE VERMICOMPOSTEO.....	120
FIGURA 2.34 CONTENEDOR DE VERMICOMPOSTEO.....	120

FIGURA 2.35 LOMBRICES EN EL LODO EN VERMICOMPOSTEO.	120
FIGURA 2.36 PLANTA DE TRATAMIENTO PAQUETE.	123
FIGURA 2.37 UNIDAD DE CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA (A). MÓDULO DE MULTICELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS (B).	124
FIGURA 2.38 SISTEMA HIDRÁULICO DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO.	125
FIGURA 3.1 ESQUEMA Y DIMENSIONES DEL BIORREACTOR PROTOTIPO.	127
FIGURA 3.2 ETAPAS EN EL DESARROLLO DEL PROTOTIPO.	128
FIGURA 3.3 COMPORTAMIENTO DE LA PTM Y EL FLUX CON AGUA DESIONIZADA.	129
FIGURA 3.4 COMPORTAMIENTO DE LA PTM Y EL FLUX CON AGUA AGUA RESIDUAL Y BIOMASA. .	130
FIGURA 3.5 VALORES DE DQOSOLUBLE EN EL AFLUENTE, EN LA SALIDA DEL REACTOR ANÓXICO Y EN EL EFLUENTE DE REACTOR AEROBIO CON MEMBRANA SUMERGIDA.	132
FIGURA 3.6 REMOCIONES DE DQOSOLUBLE EN CADA REACTOR Y GLOBAL EN EL SISTEMA.	133
FIGURA 3.7 VALORES DE SST EN EL REACTOR ANÓXICO Y AEROBIO.	134
FIGURA 3.8 VALORES DE SSV EN EL REACTOR ANÓXICO Y AEROBIO.	135
FIGURA 3.9 VARIACIÓN DE LA RELACIÓN A/M EN CADA REACTOR DURANTE LAS DIFERENTES FASES.	138
FIGURA 3.10 VALORES OBTENIDOS PARA NITRÓGENO AMONIAICAL EN EL AFLUENTE Y EFLUENTES DE CADA REACTOR.	139
FIGURA 3.11 REMOCIONES DE N-NH ₄ EN CADA REACTOR Y GLOBAL EN EL SISTEMA.	140
FIGURA 3.12 VALORES DE P-PO ₄ EN AFLUENTE Y EFLUENTE DE CADA REACTOR.	144
FIGURA 3.13 REMOCIONES DE P-PO ₄ EN CADA REACTOR Y GLOBAL EN EL SISTEMA.	145
FIGURA 3.14 VALORES DE ÁCIDO MEFENÁMICO EN EL AFLUENTE Y EFLUENTE DE LOS REACTORES.	147
FIGURA 3.15 VALORES DE FLUOXETINA EN EL AFLUENTE Y EFLUENTE DE LOS REACTORES.	148
FIGURA 3.16 VALORES DE METOPROLOL EN EL AFLUENTE Y EFLUENTE DE LOS REACTORES. .	149
FIGURA 3.17 REMOCIONES PROMEDIO DE LOS TRES MICROCONTAMINANTES EMERGENTES PARA CADA FASE EXPERIMENTAL: AM-ÁCIDO MEFENÁMICO; FLUOX- FLUOXETINA; METOPR- METOPROLOL; F2- FASE EXPERIMENTAL 2; F3 –FASE EXPERIMENTAL 3.	151
FIGURA 3.18 VALORES DE PH EN EL REACTOR ANÓXICO Y AEROBIO.	152
FIGURA 3.19 VALORES DE TEMPERATURA EN EL SISTEMA EXPERIMENTAL.	153
FIGURA 3.20 VALORES DEL OD EN CADA REACTOR.	154
FIGURA 3.21 A) DEGRADACIÓN DE LA RNO CON TI/IRO ₂ A DIFERENTES INTENSIDADES DE CORRIENTE, B) ANÁLISIS CINÉTICO DE DEGRADACIÓN AJUSTADO A PRIMER ORDEN DE REACCIÓN.	156
FIGURA 3.22 A) DEGRADACIÓN DE LA RNO CON NB/DDB A DIFERENTES INTENSIDADES DE CORRIENTE, B) ANÁLISIS CINÉTICO DE DEGRADACIÓN AJUSTADO A PRIMER ORDEN DE REACCIÓN.	156
FIGURA 3.23 A) DEGRADACIÓN DE LA RNO CON NB/DDB A DIFERENTES INTENSIDADES DE CORRIENTE EN CONDICIONES DE SOBRESATURACIÓN DE O ₂ , B) ANÁLISIS CINÉTICO DE DEGRADACIÓN AJUSTADO A PRIMER ORDEN DE REACCIÓN.	157
FIGURA 3.24 ESPECTROS DE ABSORCIÓN OBTENIDOS EN LA DEGRADACIÓN DELA RNO A 2.5 A UTILIZANDO NB/DDB (A) Y TI/IRO ₂ (B) COMO ÁNODO.	158
FIGURA 3.25 GRÁFICO DE PARETO DEL EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN, INTENSIDAD DE CORRIENTE, PH Y FLUJO DE OXÍGENO EN LA DEMOCIÓN DE LA SMX, PRO Y CBZ.	163
FIGURA 3.26 A) COMPARACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL SMX EXPERIMENTALMENTE OBTENIDA Y LA PREDICHA POR EL MODELO. B) RESIDUOS.	166
FIGURA 3.27 A) COMPARACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL PRO EXPERIMENTALMENTE OBTENIDA Y LA PREDICHA POR EL MODELO. B) RESIDUOS.	166
FIGURA 3.28 A) COMPARACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE LA CBZ EXPERIMENTALMENTE OBTENIDA Y LA PREDICHA POR EL MODELO. B) RESIDUALES.	167
FIGURA 3.29 DEGRADACIÓN DE LA SMX EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ELECTRÓLISIS (MIN) E INTENSIDAD DE CORRIENTE (A). GRÁFICA BIDIMENSIONAL (A) Y TRIDIMENSIONAL (B) OBTENIDA DEL DCC.	169
FIGURA 3.30 DEGRADACIÓN DEL PRO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ELECTRÓLISIS (MIN) E INTENSIDAD DE CORRIENTE (A). GRÁFICA BIDIMENSIONAL (A) Y TRIDIMENSIONAL (B) OBTENIDA DEL DCC.	170
FIGURA 3.31 DEGRADACIÓN DE LA CBZ EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ELECTRÓLISIS (MIN) E INTENSIDAD DE CORRIENTE (A). GRÁFICA BIDIMENSIONAL (A) Y TRIDIMENSIONAL (B) OBTENIDA DEL DCC.	170

FIGURA 3.32 FRACCIÓN MOLAR DE LAS ESPECIES DE CLORO Y BROMO EN FUNCIÓN DEL PH DEL MEDIO (ADAPTADO DE AQUINO ET AL. 2013 Y DE JOLLEY & CARPENTER, 1982).	172
FIGURA 3.33 DEGRADACIÓN SIMULTÁNEA DE LOS FÁRMACOS. 7 MM NA ₂ SO ₄ , 2.5 A, PH = 4.0, A) SIN SOBRESATURACIÓN DE O ₂ . B) AGREGANDO O ₂ AL REACTOR.	172
FIGURA 3.34 DEGRADACIÓN SIMULTÁNEA DE LOS FÁRMACOS. 7 MM NaCl, 2.5 A, PH = 4.0, A) SIN SOBRESATURACIÓN DE O ₂ . B) AGREGANDO O ₂ AL REACTOR.	173
FIGURA 3.35 DEGRADACIÓN SIMULTÁNEA DE LOS FÁRMACOS. 7 MM NaBr, 2.5 A, PH = 4.0, A) SIN SOBRESATURACIÓN DE O ₂ . B) AGREGANDO O ₂ AL REACTOR.	174
FIGURA 3.36 VALOR DE LA CONSTANTE CINÉTICA DE DEGRADACIÓN PARA CADA UNO DE LOS FÁRMACOS UTILIZANDO DIFERENTES SALES COMO ELECTROLITO SOPORTE. A) SIN AGREGAR OXÍGENO, B) AGREGANDO OXÍGENO AL REACTOR.	176
FIGURA 3.37 PRODUCCIÓN DE OXIDANTES A PARTIR DEL ELECTROLITO SOPORTE. CONDICIONES: 2.5 A, 7 MM DE ELECTROLITO, 60 MIN DE REACCIÓN, CON Y SIN AGREGAR O ₂ AL REACTOR.	177
FIGURA 3.38 PROPUESTA DE LAS REACCIONES QUE OCURREN EN EL REACTOR ELECTROQUÍMICO CUANDO SE ENCUENTRA UN HALURO EN SOLUCIÓN Y OXÍGENO DISUELTOS. C = COMPUESTO ORGÁNICO, C* = COMPUESTO ORGÁNICO OXIDADO, X = CL O BR, ERO = ESPECIES REACTIVAS DE OXÍGENO, ERH = ESPECIES REACTIVAS DE HALURO, OX = OXIDANTE, + = ÁNODO, - = CÁTODO.	180
FIGURA 3.39 INHIBICIÓN DE LA BIOLUMINISCENCIA DE VIBRIO FISCHERI, A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE LOS FÁRMACOS DE MANERA INDIVIDUAL Y CONJUNTA.	181
FIGURA 3.40 EC ₅₀ (% V/V) DE LAS MUESTRAS DESPUÉS DE CIERTO TIEMPO DE REACCIÓN VARIANDO EL ELECTROLITO SOPORTE, CON Y SIN AGREGAR OXÍGENO AL REACTOR.	183
FIGURA 3.41 UNIDADES DE TOXICIDAD (UT) DE LAS MUESTRAS DESPUÉS DE CIERTO TIEMPO DE REACCIÓN VARIANDO EL ELECTROLITO SOPORTE, CON Y SIN AGREGAR OXÍGENO AL REACTOR.	183
FIGURA 3.42 DEGRADACIÓN SIMULTÁNEA DE LOS FÁRMACOS EN AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL, SIN AGREGAR ELECTROLITO SOPORTE, A 2.5 A. A) SIN SOBRESATURACIÓN DE O ₂ . B) AGREGANDO O ₂ AL REACTOR.	198
FIGURA 3.43 A) REMOCIÓN DE COLOR Y B) DE LA DQO DURANTE EL PROCESO DE ELECTROOXIDACIÓN UTILIZANDO AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL. CONDICIONES: 2.5 A, SIN AGREGAR ELECTROLITO SOPORTE.	199
FIGURA 3.44 DIAGRAMA DEL SISTEMA REALIZADO PARA EL BALANCE DE MASA.	200
FIGURA 3.45 COMPORTAMIENTO DE LA TEMPERATURA DURANTE EL EXPERIMENTO.	207
FIGURA 3.46 COMPORTAMIENTO DEL PH DURANTE EL EXPERIMENTO.	208
FIGURA 3.47 COMPORTAMIENTO DE LA CONDUCTIVIDAD DURANTE EL EXPERIMENTO.	210
FIGURA 3.48 COMPORTAMIENTO DEL POTENCIAL REDOX DURANTE EL EXPERIMENTO.	212
FIGURA 3.49 COMPORTAMIENTO DEL OXÍGENO DISUELTOS DURANTE EL EXPERIMENTO.	213
FIGURA 3.50 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN BIOLÓGICA AEROBIA.	214
FIGURA 3.51 DEGRADACIÓN BIOLÓGICA ANAEROBIA DE LA MATERIA ORGÁNICA.	214
FIGURA 3.52 COMPORTAMIENTO DE LA DQO DURANTE EL EXPERIMENTO.	215
FIGURA 3.53 COMPORTAMIENTO DEL NITRÓGENO TOTAL DURANTE EL EXPERIMENTO.	217
FIGURA 3.54 COMPORTAMIENTO DEL NITRÓGENO AMONIACAL DURANTE EL EXPERIMENTO.	218
FIGURA 3.55 COMPORTAMIENTO DE LOS NITRITOS DURANTE EL EXPERIMENTO.	220
FIGURA 3.56 COMPORTAMIENTO DE LOS NITRATOS DURANTE EL EXPERIMENTO.	221
FIGURA 3.57 COMPORTAMIENTO DEL FÓSFORO TOTAL DURANTE EL EXPERIMENTO.	222
FIGURA 3.58 COMPORTAMIENTO DEL P-PO ₄ ⁻³ DURANTE EL EXPERIMENTO.	223
FIGURA 3.59 CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA METFORMINA.	225
FIGURA 3.60 COMPORTAMIENTO DE LA METFORMINA DURANTE EL EXPERIMENTO.	226
FIGURA 3.61. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL CIPROFLOXACINO.	228
FIGURA 3.62 COMPORTAMIENTO DEL CIPROFLOXACINO DURANTE EL EXPERIMENTO.	229
FIGURA 3.63 COMPORTAMIENTO DEL SST DURANTE EL EXPERIMENTO.	230
FIGURA 3.64 COMPORTAMIENTO DEL TURBIDIDAD DURANTE EL EXPERIMENTO.	232
FIGURA 3.65 COMPORTAMIENTO DE COLOR APARENTE DURANTE EL EXPERIMENTO.	233
FIGURA 3.66 COMPORTAMIENTO DE LA PRESIÓN TRANSMEMBRANA DURANTE EL EXPERIMENTO.	235
FIGURA 3.67 COMPORTAMIENTO DEL CAUDAL DE SALIDA DURANTE EL EXPERIMENTO.	235
FIGURA 3.68 CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA METFORMINA.	237
FIGURA 3.69 CARBÓN 1 IMPREGNADO Y SIN IMPREGNAR.	238
FIGURA 3.70 CARBÓN 2 IMPREGNADO Y SIN IMPREGNAR.	238
FIGURA 3.71 CARBÓN 3 IMPREGNADO Y SIN IMPREGNAR.	239

FIGURA 3.72 REMOCIONES GLOBALES DE METFORMINA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.	240
FIGURA 3.73 REMOCIONES GLOBALES DE METFORMINA CON ÁCIDO PERACÉTICO.....	241
FIGURA 3.74. REMOCIONES GLOBALES DE METFORMINA CON ÁCIDO PERACÉTICO	241
FIGURA 3.75 SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA REMOCIÓN DE METFORMINA.	242
FIGURA 3.76 REMOCIÓN DE METFORMINA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LOS ÚLTIMOS 5 MINUTOS, CON UN PH DE 7.	247
FIGURA 3.77 REMOCIÓN DE METFORMINA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LOS ÚLTIMOS 5 MINUTOS, CON UN PH DE 5.	248
FIGURA 3.78 REMOCIÓN DE METFORMINA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LOS ÚLTIMOS 5 MINUTOS, CON UN PH DE 3.	249
FIGURA 3.79 REMOCIÓN DE METFORMINA CON ÁCIDO PERACÉTICO EN LOS ÚLTIMOS 5 MINUTOS, CON UN PH DE 7.....	250
FIGURA 3.80 REMOCIÓN DE METFORMINA CON ÁCIDO PERACÉTICO EN LOS ÚLTIMOS 5 MINUTOS, CON UN PH DE 5.....	251
FIGURA 3.81 REMOCIÓN DE METFORMINA CON ÁCIDO PERACÉTICO EN LOS ÚLTIMOS 5 MINUTOS, CON UN PH DE 3.....	252
FIGURA 3.82 REMOCIÓN DE METFORMINA CON DIÓXIDO DE CLORO EN LOS ÚLTIMOS 5 MINUTOS, CON UN PH DE 7.....	253
FIGURA 3.83 REMOCIÓN DE METFORMINA CON DIÓXIDO DE CLORO EN LOS ÚLTIMOS 5 MINUTOS, CON UN PH DE 5.....	254
FIGURA 3.84 REMOCIÓN DE METFORMINA CON DIÓXIDO DE CLORO EN LOS ÚLTIMOS 5 MINUTOS, CON UN PH DE 3.....	255
FIGURA 3.85 PRESENCIA DE FÁRMACOS ÁCIDOS EN LODO CRUDO Y ESTABILIZADO ANAEROBIO.	270
FIGURA 3.86 REMOCIÓN DE FÁRMACOS ÁCIDOS DURANTE LA ESTABILIZACIÓN ANAEROBIA DE LODOS.	270
FIGURA 3.87 DESPLAZAMIENTO DEL BIOGÁS EN LA ETAPA 3.	279
FIGURA 3.88 REDUCCIÓN DE SÓLIDOS VOLÁTILES DURANTE LA ETAPA 3.	280
FIGURA 3.89. COMPORTAMIENTO DEL FÓSFORO TOTAL DURANTE LA ETAPA TRES	281
FIGURA 3.90. COMPORTAMIENTO DEL NITRÓGENO TOTAL DURANTE LA ETAPA TRES	281
FIGURA 3.91 PRODUCCIÓN DE BIOGÁS DURANTE LA ETAPA 4.	283
FIGURA 3.92 REMOCIÓN DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS VOLÁTILES.	284
FIGURA 3.93 COMPORTAMIENTO DEL FÓSFORO TOTAL EN LA ETAPA CUATRO.	285
FIGURA 3.94 COMPORTAMIENTO DEL NITRÓGENO TOTAL. ETAPA CUATRO.	285
FIGURA 3.95 COMPORTAMIENTO DEL NITRÓGENO AMONICAL EN LA ETAPA 4.	286
FIGURA 3.96 COMPORTAMIENTO DE LOS ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES.	287
FIGURA 3.97 COMPORTAMIENTO DE LA ALCALINIDAD DURANTE EL EXPERIMENTO.....	287
FIGURA 3.98 DQO TOTAL EN LA ETAPA CUATRO.....	288
FIGURA 3.99 CONCENTRACIÓN DE SULFUROS DURANTE LA ETAPA CUATRO.	288
FIGURA 3.100 REMOCIÓN DE SSV A DIFERENTES CARGAS.	295
FIGURA 3.101 PRODUCCIÓN DE BIOGÁS A DIFERENTES CARGAS.	295
FIGURA 3.102 REMOCIÓN DE SSV EN FUNCIÓN DE LA INTENSIDAD CAMPO MAGNÉTICO APLICADO.	296
FIGURA 3.103 PRODUCCIÓN DE BIOGÁS EN FUNCIÓN DE LA INTENSIDAD DE CAMPO MAGNÉTICO APLICADA.	296
FIGURA 3.104 COMPORTAMIENTO DE LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES DURANTE LA DEGRADACIÓN.	297
FIGURA 3.105 COMPORTAMIENTO DE SSV DURANTE LA ETAPA 1.....	297
FIGURA 3.106 PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE SST.	298
FIGURA 3.107 REMOCIÓN DE SSV. ETAPA 1.....	299
FIGURA 3.108 COMPORTAMIENTO DE LOS SÓLIDOS SUSPENDIDOS VOLÁTILES.	300
FIGURA 3.109 REMOCIÓN DE SSV EN LA SEGUNDA ETAPA.	300
FIGURA 3.110 TASA DE CONSUMO DE OXÍGENO EN LOS DIFERENTES REACTORES.	301
FIGURA 3.111 REDUCCIÓN DE ALCALINIDAD DURANTE EL PROCESO DE ESTABILIZACIÓN.	302
FIGURA 3.112 RESISTENCIA ESPECÍFICA DEL LODO.....	303
FIGURA 3.113 VALORES DE DQO EN EL SOBRENADANTE DE CADA REACTOR.....	304
FIGURA 3.114 CONCENTRACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL PRESENTE EN EL SOBRENADANTE DE CADA REACTOR.....	304
FIGURA 3.115 CONCENTRACIÓN DE NITRATOS PRESENTE EN EL SOBRENADANTE DE CADA REACTOR.	305

FIGURA 3.116 REMOCIÓN DE FLUOXETINA DURANTE LA ESTABILIZACIÓN AEROBIA.....	307
FIGURA 3.117 REMOCIÓN DE MEFENÁMICO DURANTE LA ESTABILIZACIÓN AEROBIA.....	308
FIGURA 3.118 TEMPERATURA EN DIFERENTES SITIOS DE REGISTRO EN LA PILA.....	309
FIGURA 3.119 REGISTRO DE TEMPERATURAS DENTRO Y FUERA DEL LECHO DE VERMICOMPOSTA.	309
FIGURA 3.120 REGISTRO DE PH EN COMPOSTA Y VERMICOMPOSTA.	310
FIGURA 3.121 REGISTRO DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN COMPOSTA Y VERMICOMPOSTA.	311
FIGURA 3.122. REGISTRO DE SÓLIDOS TOTALES Y SÓLIDOS TOTALES VOLÁTILES EN COMPOSTA.	311
FIGURA 3.123 REGISTRO DE SÓLIDOS TOTALES Y SÓLIDOS TOTALES VOLÁTILES EN VERMICOMPOSTA.	312
FIGURA 3.124 ACONDICIONAMIENTO DE LA TOLVA.....	318
FIGURA 3.125 ARMADO DE LA ESTRUCTURA DE SOPORTE.	319
FIGURA 3.126 ARMADO ESTRUCTURA INTERNA.....	320
FIGURA 3.127 ARMADO TUBERÍAS.....	321
FIGURA 3.128 CONFIGURACIÓN CELDAS.....	322
FIGURA 3.129 ENSAMBLE ELECTRODOS DE CARBÓN.	322
FIGURA 3.130 CONJUNTO CELDAS.	323
FIGURA 3.131 ENSAMBLE COMPONENTES ELECTROMECÁNICOS.....	324
FIGURA 3.132 SISTEMA TERMINADO.	325

1. Introducción y objetivos

El objetivo general de este proyecto es desarrollar sistemas avanzados y adaptar sistemas ya existentes para remover nutrientes y compuestos emergentes presentes en las aguas y lodos residuales de las cuencas hidrográficas del Estado de Morelos, implementando dispositivos de ahorro y/o producción de energía.

Durante el año 2014 se realizaron estudios preliminares de la capacidad de remoción de compuestos emergentes y nutrientes en biofiltros no convencionales con materiales naturales y sintéticos, biorreactores con membrana, oxidación avanzada y combinaciones de estos, así como sobre la generación de energía a partir de agua residual con alto contenido de materia orgánica. En la segunda etapa del proyecto (2015) se continuó la evaluación de la combinación de procesos que permiten lograr altas remociones de compuestos emergentes. Con base en los resultados obtenidos en el estudio preliminar de la aplicación de celdas de combustible microbianas (CCM), se realizaron optimizaciones del proceso para maximizar la generación de energía eléctrica. Durante esta tercera etapa del proyecto se siguieron las investigaciones en laboratorio de varios sistemas de tratamiento avanzados, biológicos y de oxidación química, se seleccionó el sistema biológico que ha dado los mejores resultados de remoción de materia orgánica, nutrientes y compuestos emergentes, se diseñó y elaboró un prototipo de biorreactor.

A continuación se indican los trabajos experimentales realizados y sus objetivos específicos:

1. Selección del sistema de tratamiento para remoción de compuestos emergentes y nutrientes que presente las mejores eficiencias para su evaluación a escala piloto y evaluación en laboratorio de otros sistemas avanzados, biológicos y de oxidación avanzada.

Seleccionar, diseñar y elaborar un prototipo de biorreactor con biomasa inmovilizada para remociones simultáneas de materia orgánica, nutrientes y compuestos emergentes en aguas residuales.

Valorar la remoción de compuestos emergentes del grupo de los fármacos en modelos físicos escala laboratorio: Reactores con biomasa suspendida, anóxico y aerobio con membrana sumergida; Sistema combinado anaerobio-anóxico-aerobio-MBR híbrido; Oxidación electro química; Oxidación avanzada utilizando H_2O_2 , ácido peracético y ClO_2 y catalizada con luz UV.

2. Selección del sistema de tratamiento de lodos residuales (sistemas anaerobios y aerobios, composteo y vermicomposteo) que presente la mejor eficiencia de remoción de compuestos emergentes para su evaluación a escala piloto.

Evaluar el contenido de compuestos emergentes en los lodos residuales generados en la PTAR de Cuernavaca y determinar la remoción de los compuestos emergentes con base en experimentos en sistemas de estabilización de lodos escala laboratorio: sistemas de tratamiento anaerobio y aerobio, así como de composteo y vermicomposteo.

3. Selección del sistema de producción de energía y su escalamiento a nivel piloto y evaluación del funcionamiento del convertidor de potencia.

Diseñar y elaborar un prototipo a escala planta piloto para la producción de electricidad y tratamiento simultaneo del agua residual.

Evaluar un convertidor de potencia ya diseñado y elaborado en la etapa previa del proyecto, cuyo objetivo es incrementar los voltajes de las celdas.

Bases teóricas de los procesos en estudio

El cambio climático, el aumento de la escasez de agua, el crecimiento de la población, los cambios demográficos y la urbanización ya suponen desafíos para los sistemas de abastecimiento de agua. De aquí a 2025, la mitad de la población mundial vivirá en zonas con escasez de agua. La reutilización de las aguas residuales para recuperar agua, nutrientes o energía se está convirtiendo en una estrategia importante (OMS, 2015).

Los contaminantes más importantes que se encuentran en aguas residuales para darles tratamiento son los sólidos suspendidos totales, compuestos orgánicos biodegradables, compuestos inorgánicos disueltos, metales pesados, nutrientes, patógenos y hoy en día ha tomado importancia la remoción de contaminantes emergentes, causantes de problemas ambientales debido a su presencia y distribución en el agua, en el suelo y en el aire. Como consecuencia se han descubierto efectos tóxicos y acumulativos en peces, inhibición o estimulación del crecimiento de plantas acuáticas, incremento de bacterias resistentes, cambios en la fisiología de los insectos etc.

El conocimiento y estudio de contaminantes emergentes en el ambiente han ganado relevancia en la actualidad, estos contaminantes son compuestos químicos, que no habían sido detectados anteriormente, que se han encontrado en efluentes de procesos de tratamiento de agua convencionales en concentraciones diferentes a lo esperado y que no han sido controlados, debido a la ausencia de una regulación estricta específica. Los contaminantes emergentes comprenden compuestos disruptores endocrinos (EDC), productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, diversos aditivos industriales y numerosos productos químicos (Bolong et al., 2008).

Por la extensa gama de contaminantes ya no son suficientes los tratamientos convencionales de aguas residuales, es por eso que es imprescindible desarrollar y utilizar nuevas tecnologías, nuevos procesos de tratamiento o modificación de los existentes, capaces de remover este tipo de contaminantes, de tal manera que no representen un peligro a la salud humana y al medio ambiente.

Los fármacos son una clase de contaminantes emergentes usados en medicina humana y veterinaria, estos compuestos aún en pequeñas concentraciones pueden causar impactos negativos en la salud humana u organismos acuáticos, los efectos toman lugar a concentraciones en el rango de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Escher et al., 2011; Vulliet et al., 2011; Petrie et al., 2015). Los fármacos de uso común que se han detectado frecuentemente en el agua son los analgésicos-antiinflamatorios, β -bloqueadores, fármacos de psiquiatría, reguladores de lípidos, antihistamínicos, agentes de contraste, antibióticos, antidiabéticos, agentes anticancerígenos y hormonas (Deblonde et al., 2011; Tadkaew et al., 2011; Martínez Bueno et al., 2012).

Se ha demostrado que los fármacos se distribuyen profusamente en el ambiente, han sido identificados en ríos y otras corrientes superficiales de agua, en aguas subterráneas y en el agua potable (Ternes, 1998; Stuart *et al.*, 2012; Birkholz *et al.*, 2014), esto porque no toda la sustancia activa es absorbida por el cuerpo, una parte de la dosis es metabolizada, otra es excretada sin cambios o como conjugados glucurónidos o conjugados de sulfato por medio de la orina y las heces (Ternes *et al.*, 2004). Las principales fuentes de entrada de compuestos farmacéuticos en el medio ambiente son las aguas residuales municipales sin tratar e incluso tratadas, debido a que no todas las plantas de tratamiento están diseñadas para eliminarlos (Verlicchi *et al.*, 2012; Luo *et al.*, 2014b), las actividades de ganadería y las aguas residuales de los hospitales también representan un problema, ya que usualmente no reciben ningún tratamiento y llegan a las aguas residuales municipales (Escher *et al.*, 2011; Lapworth *et al.*, 2012).

Los resultados de estudios de toxicología han revelado que los fármacos provocan efectos de toxicidad aguda y crónica sobre ciertos organismos acuáticos (Escher *et al.*, 2011; Richardson y Kimura, 2016). Es conveniente monitorear los compuestos con los más altos riesgos medioambientales y más persistentes, en la mayoría de los casos, la evaluación del riesgo ambiental de los fármacos está basada en estudios de toxicidad de los compuestos individuales, sin embargo se debe considerar que los fármacos no se encuentran solos en el ambiente, sino como una mezcla de diferentes sustancias activas, sus metabolitos y productos de transformación. La toxicidad de las mezclas de fármacos puede ser impredecible y difícil de evaluar, incluso la presencia simultánea de varios fármacos en el ambiente podría resultar en efectos aditivos o sinérgicos, produciendo mayor toxicidad a los organismos que la prevista para las sustancias activas individuales (Santos *et al.*, 2010; Vulliet y Cren-Olivé, 2011). Esto hace necesario profundizar en el conocimiento sobre la remoción de los fármacos en el tratamiento de aguas residuales municipales, de esta manera se puede prevenir su liberación al ambiente.

Wintgens *et al.*, (2005) trataron aguas residuales con tecnología de biorreactor de membrana, TRH de 1-9 h, SRT de 20 días, con eficiencias de remoción de TSS del 99%, turbiedad, 98.8-100%, COD 89-98%, NH₃-N del 80-90%, NT 36-80%, PT 62-97%.

Radjenovic *et al.*, (2006) analizaron productos farmacéuticos en las aguas residuales y su eliminación por adsorción y degradación usando un biorreactor con membrana, TRH de 12 h SRT de tres días, las eficiencias de remoción son 98.7% de TSS, 90.4% de COD; el naproxeno, ibuprofeno, acetaminofen, hidroclorotiazida, paroxetina el 80%, ketoprofeno, diclofenaco, bezafibrato, gemfibrozil el 90%.

Chakraborty y Veeramani (2005) desarrollaron un sistema biológico combinado, que consistió en observar los efectos del TRH en reactores secuenciados, un anaerobio, anóxico y aerobio para la remoción de fenol, cianuro y tiocianato. Se obtuvieron las siguientes remociones bajo un TRH de 6.6 días, el 96% de DQO, el 97% de cianuro, el 50% del nitrógeno total y 100% de fenol y tiocianato. El 75% de la eliminación de cianuro se logró en el reactor anaeróbico, la concentración de cianuro de alimentación de 68 mg / L. la desnitrificación se consiguió en el reactor anóxico, con el efluente del reactor. El reactor aeróbico más de 90% la eficiencia de la nitrificación con carga hasta de 240 g NH₄.

Bolong *et al.*, (2008) investigaron los efectos de los contaminantes emergentes en las aguas residuales, revisaron la eficiencia de eliminación de estos contaminantes mediante distintos tratamientos como coagulación por alumbre o sulfato férrico donde 20% es removido, carbón activado remueve muchos de los EDCs con un TRH de 4 horas, ablandamiento con cal el 20% es removido a un pH de 9-11, biopelícula depende de la biodegradabilidad de los componentes pero la velocidad de remoción no es clara, cloración una remoción de más del 90% para compuestos más reactivos que tienen estructura aromática con grupos funcionales hidroxilo, ozonización tienen tasas de eliminación superiores a la cloración.

Petrovic *et al.*, (2003) analizaron la remoción de contaminantes emergentes en aguas residuales y agua potable, aplicando tratamientos convencionales de lodos activados y tratamientos de procesos avanzados, tales como birreactores con membrana y oxidación avanzada. Los resultados que obtuvieron fueron los siguientes, floculación, y filtración rápida en arena removió el 7% de los contaminantes emergentes, la ozonización removió el 87%, filtración GAC el 73% y la desinfección final con cloro del 96-99%.

Fundación TEKNIKER (2010) analizaron y detectaron contaminantes emergentes presentes en la entrada y salida de una planta de tratamiento de aguas residuales, entre los cuales se encuentran analgésicos, anticoagulantes, antidepresivos, antiepilépticos, antiinflamatorios, reguladores de lípidos y del colesterol, uso psiquiátrico, anticéptico, antibióticos como ciprofloxacino, entre otros. El TRH es de 24.9 horas; en el efluente de la PTAR registran una DBO₅ < 15mg/L, SST <20mg/L, NKT <5mg/L, N-NH₃ <2mg/L y N-NO₃ <10mg/L. El ciprofloxacino en la entrada fue de 1.5µg/L y en la salida <0.1 µg/L. Además, confirmaron que existen algunos de estos compuestos con una reducción nula o muy escasa.

Muy baja < 20%: Ansiolíticos, fármacos de uso psiquiátrico (antiepilépticos), β-bloqueantes y el único compuesto analizado para la hipertensión.

Baja 20-40%: Antibióticos y anti-inflamatorios

Media 40-65%: Desinfectantes

Alta 65-85%: Drogas de abuso

Muy alta: 85-100%: Analgésicos, Cafeína, Hormonas y antilipídicos (reductor de colesterol).

En la entrada detectaron que los antibióticos tenían una concentración media de 11.9 µg/L, y en la salida 8.1 µg/L con una reducción del 32%

Shraim *et al.* (2012) investigaron la presencia de 19 fármacos en influentes y efluentes de planta de tratamiento de aguas residuales en Arabia Saudita; en influentes encontraron fármacos con concentraciones en ng/ml, algunos de estos son paracetamol (38,9), metformina (15,2), norfluoxetina (7,07), atenolol (2,04), y cefalexina (1,88). Mientras tanto, en efluentes niveles ligeramente más bajos (ng/ml), de paracetamol (31,2), metformina (3.19), norfluoxetina (7,25), atenolol (0.545), y cefalexina (1,53). Los resultados indicaron la ineficacia de los actuales protocolos de tratamiento de aguas residuales convencionales

en la eliminación de un grupo de contaminantes activos y potencialmente peligrosos de las aguas residuales.

Kosma *et al.*, (2014) aplicaron un método analítico basado en la SPE y seguido por LC-UV / Vis-ESI / MS, proporcionando un mayor conocimiento acerca de la aparición y el destino de la metformina y su transformación a guanilurea producto, en los influentes y efluentes de ocho EDARs en Grecia. Las concentraciones fueron entre 1167 ng / L en los influentes y entre 627 ng / L, en los efluentes. Las altas concentraciones de metformina en los influentes resultaron en altas concentraciones de guanilurea en los efluentes. Con eficiencias de eliminación de metformina de hasta un 99%, mientras la formación de guanilurea alcanzó 95%. Todas las EDARs municipales que fueron investigadas, contaban con tratamiento primario (desarenado) y lodos activados convencionales de tratamiento secundario desnitrificación-nitrificación, eliminación de fósforo y al final un paso de desinfección. Los TRS y los TRH de las PTARs variaron entre 1 y 28 días y 1.5-39 horas, respectivamente. Las altas concentraciones de metformina en los influentes resultaron en altas concentraciones de guanilurea en los efluentes.

Coelho *et al.* (2010) investigaron la resistencia del ciprofloxacino en plantas de tratamiento de agua residual domésticas, evaluaron la resistencia bacterias resistentes al ciprofloxacino. Los TRH de los lodos activados fueron de 12h, del filtro percolador de 9h, del filtro aerado sumergido de 24h, lagunas de aereación de 230h y laguna aerada 360h. En contraste, los efluentes tratados de las plantas más grandes tenían significativamente más heterótrofos y enterobacterias. Por otra parte, los tiempos de retención hidráulicos más largos se asociaron con porcentajes significativamente mayores de enterobacterias resistentes en el efluente tratado, los organismos heterótrofos resistentes a la ciprofloxacina representaron alrededor de 2-4% de las bacterias heterótrofas totales en el agua residual cruda.

Leonard J. M. Githinji *et al.* (2011) evaluaron el alcance del ciprofloxacino y amoxicilina en aguas residuales domésticas. La contribución de sorción a la eliminación de dos antibióticos de uso común. Con un pH 6,6 fue inoculado con *Rhodococcus sp.* Para determinar la contribución de superficies microbianas a la sorción. En general, ambos antibióticos revelaron una disminución de sorción con aumento de pH, lo que sugiere que la reducción del pH de la solución de las aguas residuales puede reducir sus cantidades en las aguas residuales. Comparativamente, la ciprofloxacina exhibió una absorción más alta que la amoxicilina. La distribución de los valores de los coeficientes (K_d) para la ciprofloxacina oscilaron 0.4356-0.8902 L g⁻¹, con un pH = 5.5, mientras que para la amoxicilina osciló 0.1582-0.3858 L g⁻¹ a pH = 3.5. Ambos antibióticos fueron expuestos a *Rhodococcus sp.*, en un rango de 5.5-6.6 de pH, no fueron degradados dentro de las 48h. Estos resultados indican que la degradación puede no ser el importante proceso de eliminación de los compuestos de las plantas de tratamiento de aguas residuales y de ahí la importancia de la sorción como una técnica de intervención.

Hermanowicz *et al.* (2009) realizaron un trabajo sobre los efectos de tiempos cortos de retención de sólidos de una comunidad microbiana en tres bioreactores con membrana nitrificante, que consistían en tanques cilíndricos 4L. Con TRS de 3, 5 y 10 días, todos a un TRH de 6 días, el proceso alcanzó el 87% de remoción de amoníaco y el 95% de DQO. En el influente 182 ± 30 mg/L de DQO. Los resultados indicaron que la Betaproteobacteria fue el grupo bacteriano más dominante en todos los TRS pero no

hubo diferencia significativa de especies para los diferentes TRS, con un mayor TRS mayor diversidad de especies.

Scheurer *et al* (2012) La metformina se transforma biológicamente en guanilurea durante el tratamiento de aguas residuales, ambos compuestos se liberan a aguas receptoras: metformina en un bajo rango de mg/L, y debido a la eliminación incompleta de la metformina en las PTAR, se liberan varias decenas de guanilurea de mg/L. Las altas concentraciones de metformina puede ser utilizado para indicar las aguas residuales sin tratar y las altas concentraciones de guanilurea es un claro indicio que el agua fue tratada. Las concentraciones de estos compuestos en ríos después de ser filtradas las muestras, fueron de 1mg/L de metformina y 4mg/L de guanilurea.

Reemtsma *et al.* (2005) examinaron varias plantas de tratamiento de agua residual en Wisconsin, E.U, para detectar la presencia de 21 compuestos antibióticos. De los cuales seis compuestos fueron detectados incluyendo la sulfametazin, sulfametoxazol, tetraciclina, ciprofloxacino, eritromicina-H₂O y trimetoprima. Las PTARs cuentan con un proceso de tratamiento secundario, algunas con lodos activados, otras con zanja de oxidación, lagunas y células de infiltración aireada. Obtuvieron reducción de la concentración de antibióticos disueltos después del tratamiento secundario de aguas residuales era como sigue: sulfametazina (100%); sulfametoxazol (17,8% -100%); tetraciclina (67,9% -100%); ciprofloxacina (22,2% -100%); eritromicina-H₂O (43,8% -100%); trimetoprim (50% -100%). Correspondiente a la eliminación de sólidos suspendidos totales (TSS) fue del 50.7% al 98,3%.

Fármacos en lodos residuales

Los fármacos que se estudiaron en los lodos residuales se clasifican en dos dos grupos:

- Fármacos ácidos: Ácido clofíbrico, ibuprofeno, gemfibrozil, fenopreno, naproxeno, diclofenaco, fenofibrato e indometacina.
- Fármacos neutros: fluoxetina, metoprolol y ácido mefenámico.

Características de los fármacos

a) Agentes reductores de lípidos

Ácido Clofíbrico

Clofíbrico (nombre comercial Atromid-S) es un compuesto orgánico. Se comercializa como fibrato. Es un agente hipolipemiente usado para controlar el colesterol alto y el nivel de los triglicéridos en la sangre. Ayuda a aumentar la actividad de la lipoproteína lipasa para promover la conversión de VLDL (lipoproteínas de muy baja densidad) a LDL (lipoproteínas de baja densidad) y por lo tanto reduce el nivel de VLDL. Puede aumentar también el nivel de HDL (lipoproteínas de alta densidad). Sinónimos: ácido α -(p-Clorofenoxi) isobutírico, ácido clofíbrico. Número CAS (Chemical Abstrac Service) 882-09-7. Fórmula lineal: $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$.

Figura 1.1. Nombre: ácido 2-(p-Clorofenoxi)-2-metilpropionico Peso molecular: 214.65. Punto de fusión 118 a 123 °C (244 a 253 °F; 391 a 396 K).

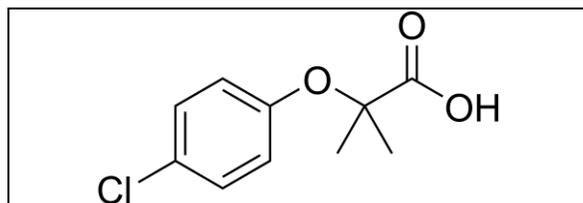


Figura 1.1 Fórmula estructural del ácido clofíbrico.

Runnalls y colaboradores trabajaron con peces, los cuales fueron expuestos en agua con ácido clofíbrico (1mg/L), el ácido clofíbrico afectó el eje reproductivo de los peces y se alteró aparentemente la espermatogénesis, lo que condujo a una marcada reducción en el recuento de espermatozoides (Runnalls, et al. 2007).

Gemfibrozil

El gemfibrozil es una sustancia derivada del ácido fíbrico, que se utiliza para disminuir los niveles de triglicéridos en sangre. Al igual que otros fibratos activa el factor de transcripción PPAR- α . Esto promueve la oxidación de ácidos grasos y estimula la actividad LPL, lo que reduce los TG, y aumenta la síntesis de apo-proteínas de las HDL, lo que incrementa las cifras de cHDL. En promedio, los fibratos reducen los TG un 36% y aumentan el cHDL un 8%. Farmacocinética: El gemfibrozil es un inhibidor in vitro de las isoenzimas CYP2C9 y CYP2C8 del citocromo p450, con más intensidad la primera que la segunda. Sin embargo in vivo se aprecia una elevada actividad sobre la CYP2C8. Según recientes estudios, esto se debe a la aparición de un metabolito activo fruto de la glucuronidación hepática: el gemfibrozil 1-O- β -glucuronido. Este fenómeno tendrá implicaciones a la hora de valorar posibles interacciones con otros sustratos del CYP2C8 como la cerivastatina, repaglinida, rosiglitazona y la pioglitazona.¹ Se absorbe rápida y completamente en el tracto gastrointestinal, produciéndose una reducción en presencia de alimento. Su unión a proteínas plasmáticas es de aproximadamente de 95%. La eliminación de bezafibrato es rápida y se realiza por vía renal en un 95% y una pequeña parte por las heces. La vida media es de hora y media. Nombre sistemático: ácido 5-(2,5-dimetilfenoxi)-2,2-dimetil-pentanoico. Datos químicos: peso molecular 250.33 g/mol; biodisponibilidad cercana al 100%; unión proteica 95%; metabolismo hepático (CYP3A4); vida media 1.5 horas; excreción renal 94% Heces 6%, (Wikipedia, 2016, Gemfibrozil), Figura 1.2

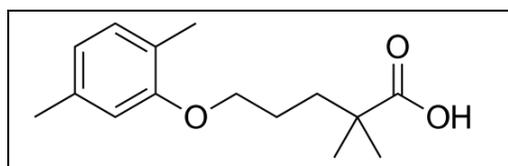


Figura 1.2 Fórmula estructural del gemfibrozil.

Mimeault y colaboradores trabajaron con peces de colores, los cuales fueron expuestos a concentraciones de (ng/L) de gemfibrozil en agua durante 96 horas o 14 días, se redujo la testosterona plasmática más del 50%. Esto demostró que la exposición a niveles ambientales de gemfibrozil conduce a la bioconcentración del fármaco en el plasma y esto provoca alteración endocrina en peces (Mimeault, et al. 2005).

Fenofibrato

El fenofibrato es una sustancia derivada del ácido fibríco, que al metabolizarse en el organismo origina el ácido fenofibrato, su metabolito activo. Se utiliza para disminuir los niveles de triglicéridos en sangre. Al igual que otros fibratos activa el factor de transcripción PPAR- α . Esto promueve la oxidación de ácidos grasos y estimula la actividad LPL, lo que reduce los TG, y aumenta la síntesis de apoproteínas de las HDL, lo que incrementa las cifras de cHDL. En promedio, los fibratos reducen los TG un 36% y aumentan el cHDL un 8%, Figura 1.3

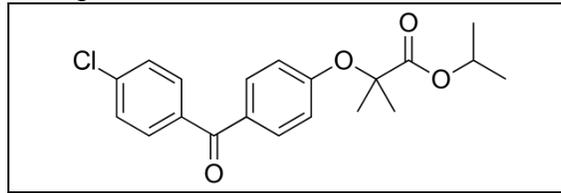


Figura 1.3 Fórmula estructural del fenofibrato.

Nombre (IUPAC) sistemático: propan-2-yl 2-[4-(4-chlorobenzoyl) phenoxy]-2-methylpropanoate. Datos químicos: fórmula $C_{20}H_{21}$; Peso molecular 360.83 g/mol. Farmacocinética: Unión proteica 99%; vida media 20 horas; excreción renal, (Wikipedia, 2015). Farmacocinética: La concentración plasmática máxima (C máx.) se alcanza entre las 2 y 4 horas después de la administración oral. Presenta interferencias en la absorción si se toma junto a comida, fenómeno éste que mejora en determinadas presentaciones galénicas (nano partículas). Distribución: El ácido fenofibríco está fuertemente asociado a la albúmina plasmática (más del 99%). Metabolismo y excreción: Después de la administración oral, el fenofibrato es rápidamente hidrolizado por las esterasas en su metabolito activo, el ácido fenofibríco. No se ha detectado fenofibrato inalterado en el plasma. El fenofibrato no es un sustrato para el CYP 3A4. El metabolismo microsomal hepático no está involucrado. La eliminación se realiza esencialmente por vía urinaria. La casi totalidad del producto se elimina en 6 días. El fenofibrato se elimina principalmente en forma de ácido fenofibríco y de su derivado glucuroconjugado. En pacientes ancianos, no se ha modificado el aclaramiento del plasma total aparente del ácido fenofibríco.1 Estudios farmacocinéticos, después de la administración de dosis única y tratamiento continuo, indican una ausencia de acumulación. El ácido fenofibríco no se elimina por hemodiálisis. La semivida plasmática de eliminación del ácido fenofibríco es del orden de 20 horas, (Wikipedia, 2015, Fenofibrato).

Bethesda realizó trabajos de investigación en los cuales ha demostrado carcinogenicidad en animales que ingirieron diferentes dosis de fenofibrato (tumores hepáticos, tumores pancreáticos y tumores testiculares) (Bethesda 2009).

b) Antiinflamatorios

Ibuprofeno

El ibuprofeno es un antiinflamatorio no esteroideo (AINE), utilizado frecuentemente como antipirético, analgésico y antiinflamatorio. Se utiliza para el alivio sintomático de la fiebre, dolor de cabeza (cefalea), dolor dental (odontalgia), dolor muscular o mialgia, molestias de la menstruación (dismenorrea), dolor neurológico de carácter leve o moderado y dolor postquirúrgico. También se usa para tratar cuadros inflamatorios, como los que se presentan en artritis, artritis reumatoide (AR) y artritis gotosa. Es usado en ocasiones para tratar acné debido a sus propiedades antiinflamatorias y ha sido expandido en Japón en forma tópica para acné de adultos.² (Wikipedia, 2017). Datos químicos: fórmula: $C_{13}H_{18}O_2$. Peso molecular 206,29 g/mol. Datos físicos: punto de fusión 76 °C (169 °F). Farmacocinética: biodisponibilidad 49–73%; unión proteica 99%; metabolismo hepático (CYP2C9); vida media 1.8–2 horas; excreción: renal. Estereoquímica: El ibuprofeno, al igual que otros derivados de 2-arilpropionato (incluyendo ketoprofeno, flurbiprofeno, naproxeno, etc.), contiene un carbono quiral en la posición α (alfa-) del propionato. El ibuprofeno es un fármaco unidos a un grupo modulador lábil, que requieren ser transformados dentro del organismo por un proceso hidrolítico, químico o enzimático, para que manifiesten su actividad biológica. (Wikipedia, 2017, Ibuprofeno),

Figura 1..

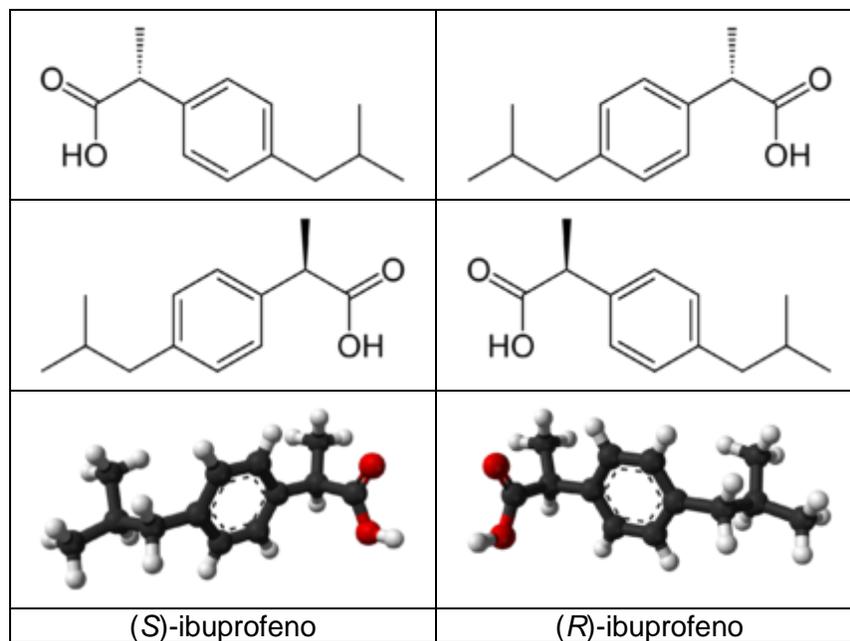


Figura 1.4 Fórmula química y distribución molecular del ibuprofeno.

Efecto ambiental: El organismo es capaz de metabolizar hasta un 90% del ibuprofeno ingerido, pero el restante 10% se excreta a las aguas junto con los otros metabolitos resultantes de la digestión del fármaco. Este hecho puede afectar más de lo que creemos al medio ambiente, debido al fenómeno de bioacumulación y toxicidad del fármaco. Dado que la principal vía por la que el fármaco puede llegar al medio ambiente es por medio de las aguas residuales, un mejor tratamiento de estas aguas incorporando más filtros o tratamientos físico-químicos adecuados podría disminuir la presencia de este fármaco en

el entorno. Se ha logrado la eliminación de ibuprofeno de las aguas residuales por ultrasonidos (Méndez-Arriaga, 2008) y mediante la degradación foto catalítica del ibuprofeno mediante dióxido de titanio (Papamija, 2010).

Fenoprofeno

El fenoprofeno es un agente antiinflamatorio no esteroideo que también posee propiedades antipiréticas y analgésicas. Está estructural y farmacológicamente relacionado con el ibuprofeno y el naproxeno. El fenoprofeno está indicado para el tratamiento sintomático de la artritis reumatoide y la osteoartritis, y para aliviar el dolor de leve a moderado. Farmacocinética: es absorbido rápido y casi completamente desde el tracto digestivo. Las concentraciones plasmáticas máximas se alcanzan aproximadamente 2 horas después de la administración oral. El inicio de la actividad analgésica se produce a los 15-30 minutos, y la duración de acción es de 4-6 horas. La vida semi-vida plasmática es de 2.5-3 horas. Fenoprofeno se convierte en metabolitos inactivos a través del metabolismo hepático. La eliminación se produce predominantemente a través de la excreción renal, con un 90% de una dosis como glucurónidos y otros conjugado. Sólo el 2-5% del fenoprofeno se excreta sin cambios. Una pequeña cantidad del fármaco se excreta en las heces (ANMAT, 2014). Características químicas: peso molecular: 242.27. Figura 1.5

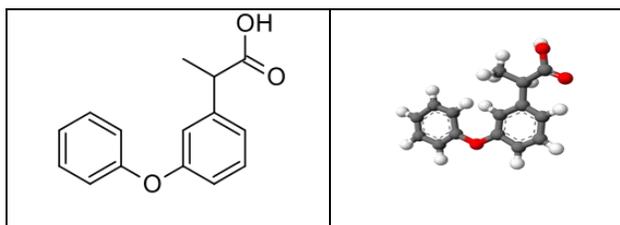


Figura 1.5 Fórmula estructural del Fenoprofeno.

Diamantis y colaboradores trabajaron con ratas, las cuales fueron expuestas a dosis de más de 200mg/kg y se encontró que esta dosis de fenoprofeno provoca ulceras y/o sangrado en el estómago (Diamantis, et al.1980).

Diclofenaco

El diclofenaco es un medicamento inhibidor relativamente no selectivo de la ciclo oxigenasa y miembro de la familia de los antiinflamatorios no esteroideos (AINE). Es un miorrelajante indicado para reducir inflamaciones y como analgésico, pues reduce dolores causados por heridas menores y dolores intensos como los de la artritis. También se puede usar para reducir los cólicos menstruales. Se usa como analgésico y como antiinflamatorio. El diclofenaco es un derivado fenilacético cuyo nombre químico es ácido 2-{2-[(2,6-diclorofenil) amino] fenil} acético. (Katzung, 2007, citado en Wikipedia, 2016, Diclofenaco), Figura 1.6. Datos químicos: fórmula molecular $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$; peso molecular 296.148 g/mol Farmacocinética: biodisponibilidad 100%. El diclofenaco experimenta metabolismo hepático y luego excreción urinaria y biliar de los metabolitos conjugados. Poco o nada de diclofenaco inalterado es excretado en la orina. Aproximadamente, 65% de la dosis es excretada en la orina y 35% en la bilis. Debido a que los metabolitos no son activos y a que el riñón no es una vía importante para la eliminación de diclofenaco

inalterado, no es necesario realizar un ajuste de dosis en pacientes con insuficiencia renal leve a moderada. La vida media de eliminación es de aproximadamente 2 horas, (FDA, 2016, citado en Wikipedia, 2016, Diclofenaco). Se ha constatado que el uso veterinario del diclofenaco llevó a un decrecimiento importante en la población de buitres en el subcontinente indio, hasta de un 95 % en ciertas áreas, (Oaks, et al, 2004, Swuan, et al, 2006, citados en Wikipedia, 2016, Diclofenaco). El mecanismo de la muerte es probablemente la insuficiencia renal, un conocido efecto secundario del diclofenaco. Los buitres comen restos humanos y de animales domésticos tratados veterinariamente con diclofenaco, y se envenenan debido al compuesto químico acumulado. Durante la reunión de la National Wildlife Board en marzo de 2005, el gobierno de India anunció que espera terminar con el uso de diclofenaco en animales (Gov. India, 2006, citado en Wikipedia, 2016, Diclofenaco). Por lo tanto la fabricación y uso veterinario está prohibido en India, Nepal, Pakistán debido a la inminente extinción de los buitres locales. El candidato para reemplazar al diclofenaco es el Meloxicam, que es más seguro, pero más caro (Swan, et al. 2006, citado en Wikipedia, 2016, Diclofenaco), aunque su precio puede ir disminuyendo debido a que más farmacéuticas están empezando a fabricarlo, (Gill, 2009, citado en Wikipedia, 2016, Diclofenaco). A pesar de estas alternativas, el diclofenaco ha sido autorizado para su uso con ganado en Italia desde 2013, en España donde habitan el 90% de los buitres de Europa, comienza a ser accesible en el mercado. SEO/BirdLife, junto con la federación BirdLife y la VCF llevan a cabo una campaña para evitar el desastre ecológico y económico. Tan sólo en España, los buitres evitan la emisión de casi 200.000 toneladas al año de gases de efecto invernadero al consumir cadáveres que, de otra forma, serían incinerados.

Toxicidad: Los estudios de carcinogenicidad a largo plazo en ratas tratadas con diclofenaco sódico en dosis de hasta 2 mg/kg/día (0.2 veces la dosis máxima recomendada en humanos) han puesto de manifiesto un aumento significativo en la incidencia de tumores. Un estudio de carcinogenicidad de 2 años realizado en ratones empleando diclofenaco sódico a dosis de hasta 0.3 mg/kg/día (0.014 veces la dosis máxima humana recomendada) en los machos y 1 mg / kg / día (0.04 veces la dosis máxima humanan recomendad en las hembras no revelaron ningún potencial oncogénico. El diclofenaco sódico no mostró actividad mutagénica en los ensayos in vitro de mutación puntual en mamíferos (linfoma de ratón) y microorganismos (levaduras, Ames) y sistemas de ensayo "in vitro" e "in vivo", incluyendo las pruebas de aberración cromosómica en células de hámsteres chinos. El diclofenaco sódico administrado a ratas macho y hembra a 4 mg/kg/día (0,4 veces la dosis máxima humana recomendada) no afectó a la fertilidad, (Wikipedia, 2016, Diclofenaco).

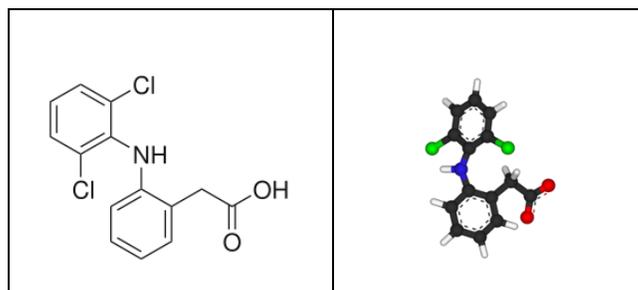


Figura 1.6 Fórmula estructural del Diclofenaco.

Triebkorn y colaboradores trabajaron con truchas, las cuales fueron expuestas a diferentes concentraciones de este fármaco (1, 5, 20,100 y 500 µg), dentro de los efectos más importantes se observó colapso de los compartimentos celulares, agotamiento del glucógeno en los hepatocitos y necrosis celular en las branquias (Triebkorn et al. 2004).

Indometacina

La indometacina es un medicamento del tipo antiinflamatorio no esteroideo derivado indol metilado relacionado con el diclofenaco, que inhibe la producción de prostaglandina, por lo que se indica para el alivio del dolor, fiebre y la inflamación en pacientes con osteoartritis, artritis reumatoide, dolor muscular, espondilo artropatías, osteítis deformante, dismenorrea, bursitis, tendinitis, dolor de cabeza, neuralgia y, por sus efectos antipiréticos, para el alivio de la fiebre en pacientes con tumores malignos. Farmacocinética: La indometacina se absorbe de manera rápida ($t_{m\acute{a}x} = 2$ horas) y casi completa (90% en 4 horas) por vía oral, y se une en un 90% a las proteínas del plasma sanguíneo. Presenta un importante fenómeno de recirculación entero-hepática, lo que explica la variabilidad de su vida media plasmática (1-6 horas), (MedlinePlus, 2006, citado en Wikipedia, 2016, Indometacina). Por vía rectal la absorción es igualmente rápida, pero se evita el primer paso hepático y la concentración máxima alcanzada es inferior, por lo que algunas de sus reacciones adversas (dolor de cabeza, mareo, vómitos o diarrea) pueden desaparecer al emplear esta vía, (Medline, 2008, citado en Wikipedia, 2016, Indometacina). El metabolismo hepático incluye O-desmetilación (50%), N-desacilación y conjugación con ácido glucurónico (10%). El 10-20% se elimina sin metabolizar por secreción tubular activa, secreción que puede ser inhibida por probenecid. Se distribuye por todo el organismo y en el líquido sinovial alcanza concentraciones similares a las del plasma sanguíneo en 5 horas.3. Datos químicos: fórmula $C_{19}H_{16}NClO_4$; peso molecular 357,8 (g/mol); Sinónimos Mezlocilina, indocina. Farmacocinética: Biodisponibilidad 90%; unión proteica 90%; metabolismo hepático; vida media 1-6 h; excreción renal, biliar, (Wikipedia, 2016, Indometacina), Figura 1.7.

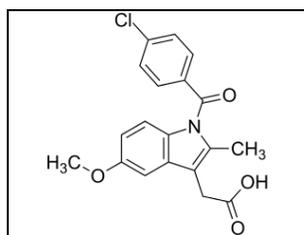


Figura 1.7 Fórmula estructural de la Indometacina.

c) Analgésico

Naproxeno

El naproxeno es un analgésico de uso general, empleado en el tratamiento del dolor leve a moderado, la fiebre, el dolor de cabeza, la inflamación y la rigidez provocados por

afecciones como la osteoartritis, la artritis psoriásica, la espondilitis anquilosante, diversas lesiones, la tendinitis y la bursitis, y en el tratamiento de la dismenorrea primaria y calambres menstruales. Es un miembro de la familia de los AINE (antiinflamatorios no esteroideos), actúa inhibiendo la síntesis de prostaglandinas, pero su mecanismo exacto de actuación es desconocido. Aunque el naproxeno requiere normalmente dosis superiores a otros AINE (la dosis mínima efectiva es de aproximadamente 200 mg), se une muy bien a la albúmina y por lo tanto tiene una vida media más larga en la sangre que otros analgésicos, llegando hasta 12 horas por dosis. El máximo de concentración en la sangre tiene lugar tras 2-4 horas después de ingerido. También está disponible como sal sódica, el naproxeno sódico, que se absorbe más rápidamente en el tracto gastrointestinal. Estructura química: El naproxeno es derivado del ácido propiónico. Es una sustancia blanca, inodora y cristalina con una masa molecular de 230,26 g/mol. Es liposoluble, prácticamente insoluble en agua, con un pH inferior a 4 y totalmente soluble en agua con un pH superior a 6. Su punto de fusión es 153 °C. Fórmula química: C₁₄H₁₄O₃. Datos físicos: punto de fusión 153 °C (307 °F). Solubilidad en agua: 15.9 mg/L (a 25 °C). Insoluble (con pH<4). Soluble (con pH>6) mg/mL (20 °C). Farmacocinética: Biodisponibilidad 95 %. Unión proteica 99 %. Metabolismo Hepático. Vida media 12 a 24 horas. Excreción Renal, (Wikipedia, 2016, Naproxeno), Figura 1.8

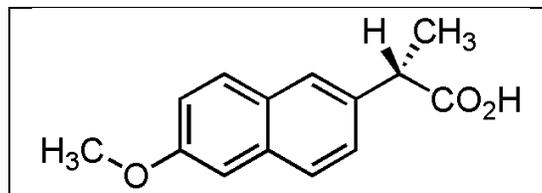


Figura 1.8 Fórmula estructural del Naproxeno.

Leese y colaboradores realizaron un estudio en humanos, usando una dosis de 114mg/kg de naproxeno y encontraron que la agregación plaquetaria se reduce de manera significativa (Leese, et al. 2000).

Sistemas biológicos para remoción de fármacos

En los estudios de los sistemas de tratamiento biológicos se seleccionaron como modelo tres fármacos considerando el siguiente criterio:

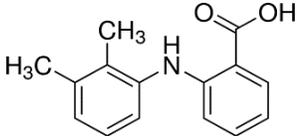
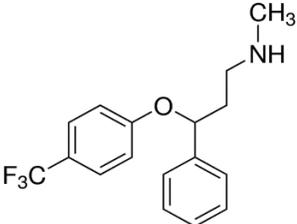
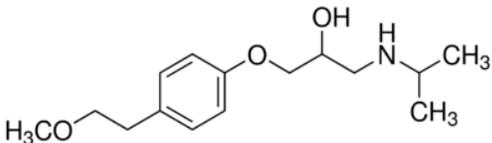
1. Fármacos pertenecientes a diferentes clases terapéuticas, cuyos efectos toxicológicos representan un riesgo para el ambiente acuático, aún a las concentraciones detectadas en influentes y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales.
2. Fármacos que no son completamente removidos en las plantas de tratamiento biológico de aguas residuales.

Así se seleccionó el ácido mefenámico (analgésico/antiinflamatorio), la fluoxetina (psiquiatría) y el metoprolol (β -bloqueador). La Figura 1.1 presenta la estructura y fórmula química de los compuestos.

Dentro del amplio grupo de los analgésicos-antiinflamatorios, el ácido mefenámico, el diclofenaco y el ibuprofeno son los más tóxicos para los organismos acuáticos a las concentraciones detectadas en el agua, seguido del ácido salicílico y naproxeno (Escher *et al.*, 2011; Roos *et al.*, 2012; Verlicchi *et al.*, 2012; Mansour *et al.*, 2016). Los tres últimos muestran altas eficiencias de remoción en plantas de tratamiento biológico de aguas residuales (remociones mayores al 80%), por lo tanto, se seleccionó el ácido mefenámico ya al igual que el diclofenaco (compuesto extensamente estudiado), presenta remociones menores y variables, desde 2% hasta 90% (Rosal *et al.*, 2010; Kovalova *et al.*, 2011; Tadkaew *et al.*, 2011; Martínez Bueno *et al.*, 2012; Grandclément *et al.*, 2017).

Se seleccionó la fluoxetina porque es el fármaco de psiquiatría que representa el mayor riesgo para los organismos acuáticos, seguido del diazepam. Según estudios donde se han evaluado los riesgos medioambientales de 10 compuestos psiquiátricos (amitriptileno, carbamazepina, diazepam, fluoxetina, gabapentin, lorazepam, norfluoxetina, oxcabazepina, paroxetina y ácido valproico) en efluentes secundarios de lodos activados convencionales y biorreactores con membranas, la fluoxetina es el fármaco psiquiátrico de mayor riesgo para los peces, invertebrados, algas y *Daphnias* (Escher *et al.*, 2011; Roos *et al.*, 2012; Verlicchi *et al.*, 2012; Mansour *et al.*, 2016). Se ha reportado que las concentraciones medidas de fluoxetina en el agua residual se encuentran en el rango de toxicidad crónica para los organismos bénticos (Richardson y Kimura 2016). Mediante los procesos de lodos activados convencionales se han logrado remociones entre el 33% y 70% (Kovalova *et al.*, 2012).

Tabla 1.1 Compuestos farmacéuticos.

Compuesto	Estructura	Fórmula química	Peso molecular g·mol ⁻¹	Número CAS
Ácido Mefenámico		C ₁₅ H ₁₅ NO ₂	241.29	61-68-7
Fluoxetina		C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO	345.79	56296-78-7
Metoprolol		C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	684.81	56392-17-7

En el grupo de los β -bloqueadores se encuentran el acebutolol, atenolol, betaxolol, bisoprolol, carazolol, celiprolol, metoprolol, nadolol, oxprenolol, propranolol, sotalol y timolol (Gabet-Giraud *et al.*, 2010). Entre éstos, solo el metoprolol y el propranolol están clasificados como potencialmente tóxicos para los organismos acuáticos (Cleuvers *et al.*, 2005; Tünay *et al.*, 2010; Roos *et al.*, 2012). Se seleccionó el metoprolol debido a que ha sido detectado con los valores más altos en influentes y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, ríos y otras corrientes de agua (Ternes, 1998; Gabet-Giraud *et al.*, 2010; Deblonde *et al.*, 2011), además en comparación con el propranolol, presenta menores remociones mediante tratamientos biológicos, desde 0% al 74% mediante lodos activados y biorreactores con membranas, mientras que para el propranolol se logran remociones desde 7 al 96% (Radjenović *et al.*, 2009; Kovalova *et al.*, 2012; Grandclément *et al.*, 2017).

No hay estudios que indiquen la toxicidad a la salud humana por la presencia en el agua del ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol. Pomati *et al.* (2006) investigaron los efectos de la mezcla de 13 fármacos a las bajas concentraciones detectadas en el ambiente ($0.01-1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): atenolol, bezafibrato, carbamazepina, ciclofosfamida, ciprofloxacina, furosemida, hidroclorotiazida, ibuprofeno, lincomicina, ofloxacina, ranitidina, salbutamol, y sulfametoxazol, ellos encontraron que los niveles ambientales detectados inhibieron el crecimiento de las células embrionarias en humanos de 10 a 30% comparado a los controles.

Por otro lado, no se espera que la adición de fármacos en bajas concentraciones afecte a las comunidades microbianas en los reactores biológicos. Se han observado cambios estructurales significativos, como la reducción de la biodiversidad de bacterias a concentraciones mayores a $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno, diclofenaco y ácido clofibrico, las cuales son poco probables en las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales (Kraigher *et al.*, 2008). Además, la actividad nitrificante del lodo activado es alta independientemente de la concentración de los fármacos ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno, diclofenaco y ácido clofibrico, en el rango de $50-500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Kraigher y Mandic-Mulec, 2011).

El ácido mefenámico es un agente no esteroideo con actividad analgésica y antiinflamatoria, se emplea para combatir el dolor producido por el daño sobre algún tejido del organismo y para el tratamiento de la artritis reumatoide y osteoartritis (Mendoza, 2008). El ácido mefenámico se ha detectado en influentes y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales a concentraciones de $4.54 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $2.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente (Tauxe-Wuersch *et al.*, 2005; Miège *et al.*, 2009), en aguas superficiales se han detectado hasta $0.326 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Kim *et al.*, 2009). Un hospital en Suiza encontró en sus aguas residuales concentraciones de $6.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Kovalova *et al.*, 2012), además es detectado frecuentemente en agua subterránea en cantidades mayores a $366 \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (Lapworth *et al.*, 2012). El ácido mefenámico no es eliminado completamente durante el tratamiento biológico, su eficiencia de remoción en las plantas de tratamiento de lodos activados varía desde 2% hasta 90% y en biorreactores con membranas desde 8% a 92% (Kovalova *et al.*, 2012). La Tabla 1.6 presenta las concentraciones de los fármacos en diferentes tipos de agua, así como sus remociones en los procesos de lodos activados y biorreactores con membranas.

El ácido mefenámico se encuentra entre los fármacos clasificados con más alto riesgo para el ambiente acuático, su concentración prevista sin efecto en algas verdes es $0.79 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Escher *et al.*, 2011), mientras que para *Daphnids* es $0.428 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Jones *et al.*,

2002), por lo que en diferentes escenarios tales como aguas residuales hospitalarias, municipales y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales puede tener coeficiente de riesgo mayor a uno, lo cual indica alto riesgo toxicológico (Tauxe-Wuersch *et al.*, 2005; Escher *et al.*, 2011).

La fluoxetina es un antidepresivo, indicado para el tratamiento de diferentes formas de depresión, para el trastorno obsesivo compulsivo, en el síndrome premenstrual, en el tratamiento de la bulimia nerviosa y en el síndrome doloroso crónico (Mendoza, 2008). La fluoxetina se ha encontrado en los influentes y efluentes de plantas de tratamiento en concentraciones de $2.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0.929 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente (Miège *et al.*, 2009; Al Aukudy *et al.*, 2014), en aguas residuales hospitalarias se han detectado $0.54 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Escher *et al.*, 2011), en aguas superficiales $0.44 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Birkholz *et al.*, 2014) y en agua subterránea hasta $0.056 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Barnes *et al.*, 2008). Los tratamientos de lodos activados convencionales remueven entre el 33% y 70%, mientras que los biorreactores con membranas hasta 96% de remoción (Kovalova *et al.*, 2012). La fluoxetina es considerada un compuesto disruptor endocrino, las concentraciones de $0.32 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ causan un decremento en la producción de huevos en peces zebra (Lister *et al.*, 2009), también reduce el número de embriones de los caracoles *Potamopyrgus antipodarum*, expuestos vía agua en un rango de concentración entre 0.64 y $400 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, presentando una máxima concentración sin efecto observable de $0.47 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, se ha reportado que los efectos significativos en la reproducción ocurren a $2.25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, concentraciones comparables a las concentraciones medidas en aguas residuales municipales, lo cual significa alto riesgo toxicológico (Nentwig, 2007; Neptune, 2010; Deblonde *et al.*, 2011). La concentración prevista sin efecto para las algas verdes es $6.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Escher *et al.*, 2011). Por su parte, los peces expuestos a $0.54 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ muestran efectos en el metabolismo de la glucosa y una disminución en la ingesta de alimentos, además la fluoxetina es bioacumulable en peces, especialmente en el hígado y tejido muscular, se han encontrado concentraciones de $120 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ en el hígado y $0.11 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ en músculo (Nakamura *et al.*, 2008; Mennigen *et al.*, 2010).

El metoprolol es un β -bloqueador cardiosselectivo, se administra vía oral o intravenosa para la prevención de migrañas, tratamiento de hipertensión, angina, insuficiencia cardiaca, entre otras (Brunton *et al.*, 2012). Se han reportado concentraciones de $4.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $1.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en influentes y efluentes de plantas de tratamiento respectivamente (Deblonde *et al.*, 2011). Un hospital en Suiza encontró en sus aguas residuales concentraciones de $1.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, se obtuvo un 55% de eliminación mediante un biorreactor con membranas de ultrafiltración sumergidas (Kovalova *et al.*, 2012). Además, en aguas superficiales de Alemania se han llegado a detectar $2.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de metoprolol (Ternes *et al.*, 1998). En las aguas residuales de la ciudad de México se ha encontrado este compuesto, en el Emisor Profundo El Salto se han medido 1.8 - $2.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de metoprolol, en el agua residual de los canales del Valle del Mezquital, en el canal Dendho hasta 2.4 - $3.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, los β -bloqueadores también han sido detectados en agua subterránea en cantidades hasta de $0.06 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Siemens *et al.*, 2008).

La exposición aguda de las truchas arcoíris a tan solo $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de metoprolol produce alteraciones citológicas en el hígado y riñón, así como las concentraciones arriba de $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ocasionan cambios estructurales en las branquias (Santos *et al.*, 2010). Igualmente, los efectos encontrados en peces expuestos a $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de metoprolol incluyen la reducción de las reservas de glucógeno y la aparición de material de membrana dentro de las

células, además de una dilatación y orientación irregular del retículo endoplasmático (Triebkorn *et al.*, 2007). En algas causa inhibición de la fotosíntesis (Escher *et al.*, 2011; Radjenovic *et al.*, 2011). La eficiencia de remoción del metoprolol en las plantas de tratamiento de lodos activados varía desde 0% hasta 65% y en biorreactores con membranas desde 0% a 74% (Kovalova *et al.*, 2012). Tabla 1.2 Tabla 1.7

Tabla 1.2 Concentraciones y remociones reportadas de los compuestos farmacéuticos.

Compuesto	Agua residual municipal	Efluente plantas de tratamiento	Agua residual hospitalaria	Agua superficial	Agua subterránea	Remoción Lodos activados	Remoción MBR
	µgL ⁻¹					%	
Ácido Mefenámico	1.6-3.2 ^d 4.54 ^b 0.136-3.2 ^h	0.8-2.3 ^d 0.09-2.4 ^h	6.14 ⁿ 5.38 (PEC*) ^l	0.242 ^c 0.003-0.326 ^g	0.366 ^o	2-92 ⁿ 2-50 ^d 1.8 ^j	8-92 ⁿ
Fluoxetina	0.585-1.827 ^j 5.85 ^k 0.01-2.3 ^q	0.223-0.929 ^h 0.012-0.219 ^j	0.54 (PEC*) ^l 0.069 ^p 0.019-0.1 ^q	0.141 ^m 0.012 ^d 0.44 ^r	0.056 ^e	33-70 ⁿ 61.9 ⁱ 33.0 ^o	96 ⁿ 76.8 ^j 80 ^q
Metoprolol	0.02-4.9 ^k 0.21-3.1 ^f 0.02-1.2 ^q 0.05-7.0 ^r	0.019-1.7 ^k 0.73-2.2 ^a 0.01-0.688 ^h 0.8-1.2 ⁱ	1.325-25 ^{n,p} 0.018-25 ^q	0.45-2.2 ^a	>.010 ^{n̄} 0.06 ^f	0-83 ⁿ 6.5 ^j 7.0 ^q	0-74 ⁿ 26 ^q

Referencias: ^aTernes *et al.*, 1998; ^bTauxe-Wuersch *et al.*, 2005; ^cBound y Voulvoulis, 2006; ^dFent *et al.*, 2006; ^eBarnes *et al.*, 2008; ^fSiemens *et al.*, 2008; ^gKim *et al.*, 2009; ^hMiège *et al.*, 2009; ⁱLundström *et al.*, 2010; ^jRosal *et al.*, 2010; ^kDeblonde *et al.*, 2011; ^lEscher *et al.*, 2011; ^mMesquita *et al.*, 2011; ⁿKovalova *et al.*, 2012; ^{n̄}Lapworth *et al.*, 2012; ^oStuart *et al.*, 2012; ^pOrias y Perrodin, 2013; ^qAl Aukudy *et al.*, 2014; ^rBirkholz *et al.*, 2014.* PEC – Concentración Ambiental Prevista.

Los sistemas que utilizan biomasa inmovilizada como forma de crecimiento de microorganismos son una alternativa para el tratamiento biológico de aguas residuales que contienen fármacos ya que por su largo tiempo de retención de sólidos, favorecen el desarrollo de bacterias de lento crecimiento como las nitrificantes (Wu *et al.*, 2009; Bassin *et al.*, 2011; Falås *et al.*, 2012). Las principales ventajas de los sistemas de biopelícula es que pueden lograr altos tiempos de retención de sólidos y mayor concentración de biomasa en comparación con los microorganismos suspendidos, lo cual permite reducir los requerimientos de tamaño. Al contar con una gran cantidad de biomasa en los soportes se asegura mayor actividad metabólica y tolerancia de los microorganismos a las altas cargas de contaminantes, más resistencia a la toxicidad y cambios de las

condiciones (Srinandan et al., 2012). Las características de los materiales de soporte influyen en el desempeño de los reactores, el medio debe proporcionar una gran superficie de adhesión para la biomasa y un alto tamaño de poro para asegurar el flujo del líquido y la transferencia de oxígeno. Los cubos de poliuretano y cinta de polietileno, al poseer alto porcentaje de porosidad del medio (99%), favorecen la acumulación de biomasa, permitiendo alcanzar tiempos de retención celular hasta de 39 d y ambos presentan elevadas remociones de nitrógeno amoniacal (alrededor del 99%) (Mijaylova et al., 2008), razón por la cual, los cubos de poliuretano y la cinta de polietileno se seleccionaron para estudiar la remoción de fármacos.

Las condiciones aerobias y anóxicas son favorables para la remoción de fármacos en procesos de tratamiento biológico de aguas residuales. Suarez *et al.* (2010) y Luo *et al.* (2014a) han dividido los compuestos farmacéuticos en grupos con respecto a su biodegradabilidad:

- Compuestos altamente biodegradables bajo condiciones aerobias y anóxicas, tales como el ibuprofeno, la fluoxetina y los estrógenos naturales (remoción mayor al 70% en condiciones aerobias y 65% bajo condiciones anóxicas).
- Fármacos altamente biodegradables bajo condiciones aerobias pero persistentes en condiciones anóxicas, tales como el diclofenaco, naproxeno, 17 α -etinilestradiol, roxitromicina y eritromicina.
- Compuestos biodegradables bajo condiciones anóxicas, los cuales presentan menores remociones en condiciones aerobias, tales como los medios de contraste de rayos X yodados.
- Moderadamente biodegradables bajo condiciones aerobias y anóxicas como el citalopram.
- Resistentes a la transformación biológica como el sulfametoxazol, trimetoprima, carbamazepina y diazepam (remoción menor al 25%).

La biodegradación y la sorción son los dos mecanismos principales en la remoción de fármacos mediante tratamientos biológicos, la biodegradación es considerada la vía principal de eliminación, en particular para compuestos hidrofílicos no persistentes (Ternes y Joss 2006; Majewsky *et al.*, 2011). Generalmente los fármacos son removidos en mayor grado en procesos aerobios en comparación a las condiciones anaerobias, en reactores anaerobios se puede llevar a cabo una remoción por sorción en la estructura de los gránulos de la biomasa, el sulfametoxazol, trimetoprima y naproxeno son altamente eliminados bajo condiciones anaerobias (mayor a 80%), mientras que la carbamazepina, diazepam, diclofenaco, fluoxetina e ibuprofeno son recalcitrantes (Alvarino *et al.*, 2014).

La constante de biodegradación (k_{biol}) depende de la degradabilidad de cada compuesto y la composición del lodo. Joss *et al.* (2006) han propuesto tres grupos de acuerdo a su degradabilidad con relación a los sólidos suspendidos:

- $k_{biol} < 0.1$ [$L \cdot gSS^{-1} \cdot d^{-1}$]: no remoción sustancial debido a la degradación biológica (< 20%) para compuestos con coeficiente de sorción K_d mayor a $1 L \cdot gSS^{-1}$, la remoción puede ser mayor debido a la transferencia al lodo.
- $0.1 < k_{biol} < 10$ [$L \cdot gSS^{-1} \cdot d^{-1}$]: remoción parcial (entre 20% y 90%).

- $k_{biol} > 10$ [$L \cdot gSS^{-1} \cdot d^{-1}$]: más del 90% de remoción por degradación biológica, la eficiencia de degradación es fuertemente dependiente de la configuración del reactor.

Fernandez-Fontaina *et al.* (2016) han clasificado a los compuestos farmacéuticos de acuerdo a su k_{biol} respecto a los sólidos suspendidos volátiles:

- $k_{biol} > 1$ [$L \cdot gSSV^{-1} \cdot d^{-1}$]: altamente biodegradable.
- $1 > k_{biol} > 0.5$ [$L \cdot gSSV^{-1} \cdot d^{-1}$]: moderadamente biodegradable.
- $0.5 > k_{biol} > 0.1$ [$L \cdot gSSV^{-1} \cdot d^{-1}$]: lentamente biodegradable.
- $k_{biol} < 0.1$ [$L \cdot gSSV^{-1} \cdot d^{-1}$]: recalcitrante.

Se asume que la composición del lodo tiene influencia debido a la biodiversidad de la biomasa activa, de acuerdo a la tasa de crecimiento específica, cada especie de microorganismos tiene su edad de lodo mínima requerida para permitir el establecimiento de una población estable. Para la eliminación de un número significativo de microcontaminantes, una edad de lodo mayor o igual a 10 d (remoción de nutrientes) ha mostrado ser crucial para la biodegradación (Poseidon, 2004; Clara *et al.*, 2005).

Los mecanismos relevantes para la sorción en la materia particulada durante el tratamiento de aguas residuales son la absorción y adsorción. El término sorción es una expresión general para un proceso en el cual el componente se mueve desde una fase para acumularse en otra, principalmente en los casos en que la segunda fase es sólida. La sorción al lodo es un mecanismo que depende de ciertos factores como el pH, potencial redox, la naturaleza química del sorbente y la molécula sorbida. Puede ocurrir por medio de dos mecanismos: 1) absorción en la cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase, es decir la sustancia se difunde en un líquido o sólido, esto ocurre debido a las interacciones hidrofóbicas de los grupos alifáticos y aromáticos de un compuesto con la membrana celular lipofílica de los microorganismos, o la fracción de lípidos de los sólidos suspendidos; 2) adsorción que ocurre cuando un soluto se acumula en la superficie de un sólido o un líquido (adsorbente), formando una película de moléculas o átomos, debido a las interacciones electrostáticas de grupos positivamente cargados de compuestos como los fármacos con las superficies negativamente cargadas de los microorganismos (Poseidon, 2004; Verlicchi *et al.*, 2012).

La sorción de los compuestos farmacéuticos durante el tratamiento biológico de aguas residuales es dependiente de su hidrofobicidad, la remoción por sorción en los sólidos suspendidos es un mecanismo importante para los compuestos hidrofóbicos, la sorción incrementa con la hidrofobicidad, se espera mayor sorción de compuestos no polares en el lodo (Rosal *et al.*, 2010). El coeficiente de partición octanol-agua K_{ow} permite establecer la hidrofobicidad de un compuesto, los fármacos con $\log K_{ow} < 2.5$ indican bajo potencial de sorción, elevados valores ($\log K_{ow} > 4$) muestran alto potencial de sorción debido a su naturaleza hidrofóbica, mientras que los fármacos con $\log K_{ow} > 2.5$ pero < 4.0 presentan un potencial de sorción medio (Rogers, 1996). La mayor parte de los compuestos farmacéuticos poseen valores de $\log K_{ow} < 3$, por lo que la sorción al lodo activado no se considera relevante, asimismo los fármacos como el gemfibrozilo poseen altos valores de $\log K_{ow}$, pero los valores de las constantes de disociación (pK_a) pueden ser más bajos que

el pH del agua residual, por lo tanto, son detectados principalmente en su forma ionizada en el agua residual y no en el lodo (Sui *et al.*, 2010). Algunos fármacos son ácidos o bases, para éstos K_{ow} puede ser una medida inadecuada, el coeficiente de partición liposoma-agua D_{lipw} (pH 7) a un valor de pH definido ha reemplazado el K_{ow} como un descriptor para la sorción en procesos de tratamiento biológico, el D_{lipw} (pH 7) es el coeficiente de distribución que corrige la especiación a pH 7 en el caso de ácidos orgánicos y bases, debido a que la partición en las membranas no solo depende de la hidrofobicidad de un compuesto, sino también de su carga (Escher *et al.*, 2011).

Los compuestos que tienden a ser sorbidos en los sólidos se espera que sean mejor eliminados en los procesos de lodos activados, mientras que los compuestos polares tales como el metoprolol se encuentran más probablemente en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Luo *et al.*, 2014a). Los fármacos que presentan baja solubilidad en agua, pueden sorberse a las partículas y a los coloides, por lo tanto también pueden ser descargados en los efluentes acuosos (Daughton y Ternes, 1999). Además, una vez que se ha llevado a cabo la sorción de fármacos en los biosólidos, solo puede ocurrir sorción adicional cuando se producen nuevos biosólidos que proporcionan nueva superficie disponible (Joss *et al.*, 2005; Luo *et al.*, 2014b).

El coeficiente de distribución sólido-agua (K_d) ha sido usado para determinar la sorción de fármacos en lodo, relaciona la cantidad de un compuesto sorbido a un sólido comparado a la cantidad disuelta en solución al equilibrio, es clave para entender la movilidad de un fármaco a través de los sistemas y su disponibilidad para degradación (Brooks y Huggett, 2012). Los compuestos con $K_d > 500 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\log K_d > 2.7$) tienden a sorberse al lodo y a las partículas, la mayoría de los compuestos farmacéuticos poseen un $\log K_d < 2.7$, por lo que se espera que la sorción no sea significativa, una alta constante de sorción ($\log K_d > 4$) confirma una buena tendencia a la sorción y a crear interacciones electrostáticas (Verlicchi *et al.*, 2012). Gros *et al.* (2010) encontraron que la remoción de los compuestos que son biodegradables (alto k_{biol}) y tienen bajo $\log K_d$ está más influenciada por el tiempo de residencia hidráulica (TRH), mientras que en los compuestos con bajo k_{biol} y alto K_d , la remoción está más influenciada por el tiempo de retención de sólidos, sin embargo, existen otros compuestos como el ibuprofeno que muestran alto k_{biol} y K_d que son eficientemente removidos independientemente del tiempo de residencia hidráulica y tiempo de retención de sólidos.

En general, los compuestos farmacéuticos exhiben un amplio rango de comportamientos de sorción, los cuáles son altamente dependientes de las características químicas de cada compuesto y de las propiedades del lodo. Por lo tanto, el comportamiento de sorción varía de compuesto a compuesto y es difícil de predecir, debido a que la sorción está controlada por las interacciones con los grupos funcionales (Kibbey *et al.*, 2007). Un número de mecanismos tales como intercambio catiónico, complejación superficial y puentes de hidrógeno pueden estar involucrados en los procesos de sorción, además la materia orgánica y el pH pueden afectar la sorción (Monteiro y Boxall 2010). La complejidad de las interacciones sorbato-sorbente significa que los enfoques desarrollados para predecir la sorción de fármacos en biomasa pueden ser inapropiados, debido a que el comportamiento de la sorción está influenciado por las propiedades del sistema, los coeficientes de sorción deben ser medidos para cada tipo de fármaco en cada tipo de biomasa. La estructura de los compuestos juega un papel importante en determinar su resistencia a la biodegradación. Se espera que cada fármaco seleccionado

presente distinto comportamiento en el tratamiento de aguas residuales, éste dependerá de su estructura y propiedades fisicoquímicas.

El ácido mefenámico, de acuerdo a su alto coeficiente de partición octanol-agua $\log K_{ow}$ de 5.12-5.4 y coeficiente de sorción $\log K_d$ de 2.46-2.73, se espera que tienda a sorberse al lodo, pero su valor de pK_a es bajo (3.89-4.48), generalmente por debajo del pH del agua residual, por lo que también se espera que se encuentre en su forma ionizada en el agua y no en el lodo, debido a la especiación de su forma hidrofóbica a su forma hidrofílica, el compuesto puede convertirse en negativamente cargado, facilitando la repulsión de carga con los grupos negativamente cargados de la biomasa, por lo tanto se podría observar una mejora en su remoción bajo condiciones ácidas más que a condiciones neutras (Luo *et al.*, 2014a; Rattier *et al.*, 2014). La Tabla 1.3 presenta los valores de las propiedades de los fármacos.

La fluoxetina al poseer alto $\log K_{ow}$ (4.17) y alto $\log K_d$ (2.9-4.0), tenderá a sorberse en el lodo. Los compuestos que tienden a sorberse en los sólidos se espera que sean mejor eliminados en los tratamientos de lodos activados (Luo *et al.*, 2014a). El metoprolol tiene un $\log K_{ow}$ de 1.76-1.88 y un valor de $\log K_d$ de 0.2-1.9, por lo que se espera que posea un bajo potencial de sorción al lodo, los compuestos polares como el metoprolol se encuentran más probablemente en los efluentes de las plantas de tratamiento de lodos activados (Luo *et al.*, 2014a).

Según los coeficientes de biodegradación y sorción del ácido mefenámico, k_{biol} de 0.01-5.3 $L \cdot gSS^{-1} \cdot d^{-1}$ y $\log K_d$ de 2.46-2.73, caen en el rango de no existir remoción sustancial debido a la degradación biológica y su remoción puede ser menor al 20% o presentar una remoción parcial (entre 20% y 90%). Los coeficientes de biodegradación del metoprolol (k_{biol} 0.25-0.76 $L \cdot gSS^{-1} \cdot d^{-1}$) y la fluoxetina (k_{biol} 9 $L \cdot gSS^{-1} \cdot d^{-1}$) también se encuentran en el rango de $0.1 < k_{biol} < 10$ [$L \cdot gSS^{-1} \cdot d^{-1}$], lo que indica una remoción parcial (entre 20% y 90%) y su grado de remoción será fuertemente dependiente de la configuración del reactor (Joss *et al.*, 2006).

Para los compuestos con elevado $\log K_d$ como es el caso de la fluoxetina, su remoción podría estar más influenciada por el tiempo de retención de sólidos, mientras el efecto del incremento del tiempo de retención de sólidos no ha llegado a ser claro para otros compuestos como el metoprolol (Vieno *et al.*, 2007).

Tabla 1.3 Propiedades de los compuestos farmacéuticos.

Compuesto	Solubilidad en agua ($mg \cdot mL^{-1}$)	pK_a	$\log K_d$	k_{biol} ($L \cdot gSS^{-1} \cdot d^{-1}$)* ($L \cdot gSSV^{-1} \cdot d^{-1}$)**	$\log K_{ow}$	$\log D_{lip}$ (pH7)	K_H ($atm \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$) 25 °C
Ácido Mefenámico	0.2 ^l	3.89 ^k 4.48 ^h 4.2 ^e	2.46-2.73 ^b	*0.01-0.48 ^m *0.9-5.3 ⁿ	5.12 ^a 5.4 ^k	4.16 ^h	-
Fluoxetina	0.06 ^l	9.8 ^k 10.1 ^e	3.78-4.0 ⁱ 2.88-3.02 ^{n̄}	*9 ^g ** 0.6-1.3 ^{n̄}	1.22 ^j 4.17 ^k	3.28 ^h	8.90x10 ^{-8j,l}

				**1.12-1.77 ^p			
Metoprolol	4.7 ^l 14 ^o	9.08 ^k 9.7 ^d 9.6 ^{e, k, o}	1.8 ^c 0.24-0.86 ^d 0.8-1.9 ^f	*0.35-0.4 ^c *0.4-0.6 ^k *0.25-0.76 ⁿ	1.76 ^k 1.88 ^o	1.25 ^h	1.40x10 ^{-13l}

Referencias: ^a Jones *et al.*, 2002; ^b Radjenović *et al.*, 2009; ^c Wick *et al.*, 2009; ^d Ramil *et al.*, 2010; ^e Rosal *et al.*, 2010; ^f Scheurer *et al.*, 2010; ^g Suarez *et al.*, 2010; ^h Escher *et al.*, 2011; ⁱ Hörsing *et al.*, 2011; ^j Mendez *et al.*, 2011; ^k Kovalova *et al.*, 2012; ^l Lahti, 2012; ^m Falás *et al.*, 2012; ⁿ Falás *et al.*, 2013; ^o Fernandez-Fontaina *et al.*, 2014; ^p Grossberger *et al.*, 2014; ^q Fernandez-Fontaina *et al.*, 2016.

El ácido mefenámico, la fluoxetina y el metoprolol son compuestos no heterocíclicos, mononucleares y poseen un grupo amino donador de electrones, esto hace a las moléculas más propensas al ataque por las bacterias aerobias. La fluoxetina y el ácido mefenámico poseen además grupos funcionales aceptores de electrones en su estructura, lo que hace a los compuestos menos susceptibles al catabolismo oxidativo, grupo funcional trifluorometil en el caso de la fluoxetina y grupo funcional carboxilo en el ácido mefenámico. Debido a que el ácido mefenámico y la fluoxetina contienen grupos aceptores y donadores de electrones, pueden mostrar una remoción variada y generalmente menor al 70%. El metoprolol y la fluoxetina contienen un éter aromático-alifático, por lo que puede proceder la ruptura del éter, produciendo un derivado de fenol y un aldehído, también pueden presentar desde baja hasta alta remoción (Tadkaew *et al.*, 2011; Luo *et al.*, 2014a).

Además de las propiedades de los compuestos farmacéuticos, otros factores contribuyen en su remoción, principalmente los parámetros de operación como el tiempo de residencia hidráulica, tiempo de retención de sólidos, la concentración de biomasa y tipo de planta de tratamiento. Se ha reportado que los tiempos de residencia hidráulica mayores a 12 h y los tiempos de retención de sólidos mayores a 10 d contribuyen a incrementar la remoción de fármacos (Sui *et al.*, 2010).

La actividad nitrificante contribuye significativamente a la biotransformación de fármacos, la actividad amonio oxidante parece ser un buen indicador para la estimación del potencial de biodegradación (Dawas *et al.*, 2014; Rattier *et al.*, 2014). El enriquecimiento de bacterias nitrificantes ha mostrado un incremento en la transformación del 17 α -etinilestradiol, roxitromicina y eritromicina, los cuales son moderadamente transformados en las plantas de lodos activados convencionales y en los sistemas desnitrificantes (Suarez *et al.*, 2010). También se ha encontrado una buena correlación entre las constantes cinéticas de biodegradación y las tasas de nitrificación, la buena actividad nitrificante incrementa la biodegradación de fármacos como el ibuprofeno, naproxeno y trimetoprima, sin embargo para la fluoxetina no se ha encontrado esta correlación (Fernandez-Fontaina *et al.*, 2012).

Los compuestos farmacéuticos son encontrados en concentraciones en el rango de ng·L⁻¹ y μ g·L⁻¹, razón por la cual no pueden ser considerados como única fuente de carbono o energía para la asimilación y crecimiento de la biomasa, en consecuencia, es necesaria la presencia de un sustrato de crecimiento u otro compuesto útil para el mantenimiento de la biomasa e inducir a las enzimas involucradas en la biodegradación, este proceso es llamado cometabolismo, al no ser la fuente de carbono primaria, la biodegradación de los fármacos podría verse afectada por la baja actividad biológica primaria, lo cual puede

resultar en una energía insuficiente para la degradación cometabólica (Tran *et al.*, 2013). El cometabolismo de las bacterias nitrificantes puede ser uno de los mecanismos de degradación principal, puede ocurrir que las bacterias heterótrofas degraden los intermediarios formados (Yi y Harper, 2007; Neptune, 2010).

Las bacterias nitrificantes son capaces de cometabolizar una gran variedad de microcontaminantes que típicamente son resistentes a la biodegradación, tales como el medio de contraste iopromida y el antibiótico trimetoprima (Batt *et al.*, 2008). Los resultados han mostrado que las bacterias amonio oxidantes biodegradan 17 α -etinilestradiol pero no trimetoprima, mientras que las bacterias heterótrofas son capaces de transformar trimetoprima y biomineralizar los metabolitos del 17 α -etinilestradiol generados por las bacterias amonio oxidantes (Forrez *et al.*, 2011; Tran *et al.*, 2013). Otro estudio mostró que la remoción de diez fármacos en cultivos nitrificantes (ácido clofibríco, gemfibrozilo, ibuprofeno, fenoprofeno, ketoprofeno, naproxeno, diclofenaco, indometacina, propifenazona y carbamazepina) es también debida a la diversidad de las bacterias nitrificantes autótrofas y heterótrofas presentes (Neptune, 2010). La actividad nitrificante incrementa la biotransformación de naproxeno e ibuprofeno, aunque los microorganismos heterótrofos también son capaces de degradarlos a una tasa más lenta (Fernandez-Fontaina *et al.*, 2016).

Las bacterias autótrofas amonio oxidantes cometabolizan gran variedad de fármacos vía enzimas no específicas, tales como la enzima amonio monooxigenasa (Tran *et al.*, 2013). La biodegradación cometabólica llevada a cabo por esta enzima ha mostrado una habilidad superior en la remoción de fármacos que la biodegradación metabólica (Xu *et al.*, 2016).

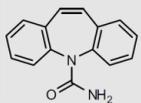
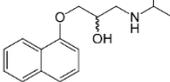
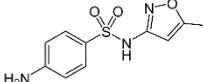
Sistemas de oxidación electro-química para remoción de fármacos

En los últimos años, se ha detectado la presencia de compuestos farmacéuticos en el ciclo hidrológico debido a que no se degradan por medio de los procesos biológicos convencionales y a su constante ingreso a los cuerpos de agua (Heberer 2002; Jones *et al.* 2002; Coelho *et al.* 2009; Lacey *et al.* 2012). Ya que las regulaciones de descarga de agua residual no consideran las concentraciones de los fármacos, una fuerte contribución a su presencia en el ambiente es debido a los efluentes de la industria farmacéutica (Babu *et al.* 2009; Sim *et al.* 2011), además de los hospitales (Kosma *et al.* 2010; Kovalova *et al.* 2012; Verlicchi *et al.* 2012; Santos *et al.* 2013) y de las plantas de tratamiento de agua residual doméstica (PTAR) (Chenxi *et al.* 2008; Rosal *et al.* 2010; Al Aukidy *et al.* 2012). Es por eso que en búsqueda de la solución al problema de la degradación de estos compuestos, una gran cantidad de estudios se han centrado en métodos basados en la oxidación química, los cuales constituyen un grupo de tecnología denominando Procesos de Oxidación Avanzada (POA) (Zwiener & Frimmel 2000; Comninellis *et al.* 2008; Poyatos *et al.* 2009; Rivera-Utrilla *et al.* 2013). Dentro de estos procesos se encuentra la oxidación electroquímica, proceso en el cual se logra la degradación de los compuestos debido a reacciones de oxidación directa o por especies químicas oxidantes generadas *in situ* (Zhao *et al.* 2009; Feng *et al.* 2013; Daghbir *et al.* 2014). Se ha reportado que una forma de incrementar la eficiencia del proceso electroquímico en la degradación de compuestos orgánicos, es agregando oxígeno a la solución electrolítica (Shen *et al.* 2005; Zhu *et al.* 2014; Guitaya *et al.* 2015). Al saturar de oxígeno la solución, se espera la generación de especies químicas oxidantes (H_2O_2 , O_3 , $O_2^{\cdot-}$, etc) lo cual incentivará la degradación de los compuestos por oxidación indirecta.

En este proyecto se pretende estudiar el efecto de saturar con oxígeno la solución electrolítica en la generación *in situ* de especies oxidantes utilizando diferentes electrolitos soporte y materiales de electrodos; y su resultado en la degradación de los fármacos carbamazepina (CBZ), propranolol (PRO) y sulfametoxazol (SMX).

El criterio de elección de los compuestos fue el de estudiar sustancias presentes en los efluentes de la industria farmacéutica; además de ser compuestos de alto consumo, con efectos negativos a la salud, ecotoxicológicos y persistentes al tratamiento biológico. Se seleccionaron tres compuestos pertenecientes a tres grupos distintos de fármacos: carbamazepina (antiepiléptico), propranolol (β bloqueador) y sulfametoxazol (antibiótico). La Tabla 1.4 muestra algunas características fisicoquímicas relevantes de los compuestos y en la Tabla 1.5 se compilan algunas concentraciones reportadas de estos fármacos en agua residual industrial, hospitalaria, residual urbana y en cuerpos de agua superficial.

Tabla 1.4 Compuestos seleccionados y sus propiedades físico-químicas relevantes.

	Carbamazepina	Propranolol	Sulfametoxazol
Tipo	Antiepiléptico, psicotrópico	β bloqueador	Antibiótico
Grupo químico	Derivado tricíclico de dibenzazepina	Simpaticolítico no selectivo	Sulfonamida
Estructura			
Fórmula	$C_5H_{12}N_2O$	$C_{16}H_{21}NO_2$	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$
Peso molecular (uma)	236.10	259.34	253.27
$\text{Log}K_{ow}^a$	2.25 ^{b,e}	3.48	0.89 ^g
pK_a^d	1.0 ^f , 13.9 ^{c,e}	9.53	1.85, 5.7 ^h
Solubilidad en agua (mg/L) 25°C	18 ^{f,i} , 112 ^g	61.7	850 ^g
Constante de Henry (atm m ³ /mol)	1.08 x 10 ^{-10j}	7.98x10 ⁻¹³	6.42 x 10 ^{-13j}

^a Coeficiente de partición octanol-agua; ^b Miao *et al.* (2005); ^c Chenxi *et al.* (2008); ^d Constante de disociación ácida; ^e Jones *et al.* (2002); ^f Snyder *et al.* (2007); ^g Ferrari *et al.* (2004); ^h Kim *et al.* (2007); ⁱ Zhang *et al.* (2008); ^j Viero, 2007; uma - unidades de masa atómica

Tabla 1.5 Concentraciones en agua de los compuestos.

Carbamazepina	
Fuente	Concentración (µg/L)
Efluente Industrial	20.0 (Sim <i>et al.</i> 2011)
Influente PTAR	0.56 (Santos <i>et al.</i> 2013), 0.18 (Snyder <i>et al.</i> 2007), 0.40 (Rivera-Utrilla <i>et al.</i> 2013)
Efluente PTAR	0.44 (Verlicchi <i>et al.</i> 2012), 0.13 (Nagarnaik <i>et al.</i> 2011), 1.10 (Kosma <i>et al.</i> 2010), 0.24 (Al Aukidy <i>et al.</i> 2012)
Efluente hospital	1.20 (Verlicchi <i>et al.</i> 2012), 0.22 (Kovalova <i>et al.</i> 2012), 2.00 (Santos <i>et al.</i> 2013)
Efluente PTAR hospital	1.90 (Kosma <i>et al.</i> 2010)
Agua superficial	0.47 (Barceló & Petrovic 2008)
Propranolol	
Fuente	Concentración (µg/L)
Influente PTAR	0.026 (Verlicchi <i>et al.</i> 2012), 0.009 (Santos <i>et al.</i> 2013), 0.290 (Rivera-Utrilla <i>et al.</i> 2013), 0.036 (Rosal <i>et al.</i> 2010)
Efluente PTAR	0.018 (Verlicchi <i>et al.</i> 2012), 0.0083 (Santos <i>et al.</i> 2013), 0.168 (Rivera-Utrilla <i>et al.</i> 2013), 0.036 (Rosal <i>et al.</i> 2011), 0.36 (Benner <i>et al.</i> 2008)
Efluente hospital	0.12 (Kovalova <i>et al.</i> 2012), 0.085 (Verlicchi <i>et al.</i> 2012), 0.099 (Santos <i>et al.</i> 2013)
Agua superficial	0.1 (Cleuvers 2005)
Sulfametoxazol	
Fuente	Concentración (µg/L)
Efluente industrial	310.00 (Sim <i>et al.</i> 2011).

Influente PTAR	1.66 (Santos et al. 2013), 0.16 (Snyder et al. 2007).
Efluente PTAR	0.37 (Gomez-Ramos Mdel et al. 2011), 0.24 (Verlicchi et al. 2012), 0.39 (Rivera-Utrilla et al. 2013), 0.23 (Rosal et al. 2011), 0.09 (Al Aukidy et al. 2012)
Efluente hospital	4.20 (Verlicchi et al. 2012), 3.50 (Kovalova et al. 2012), 8.70 (Santos et al. 2013)
Agua superficial	0.485 (Barceló & Petrovic 2008)

Carbamazepina (CBZ)

Es un fármaco neutro, usado como antiepiléptico que se metaboliza principalmente en el compuesto 10,11-epoxi-carbamazepina y en otros compuestos inactivos, como en glucurónidos (Jos *et al.* 2003). Ha sido uno de los antiepilépticos más consumidos a nivel mundial por más de 40 años, también usado en varias aplicaciones de psicoterapia como depresión bipolar y neuralgia del trigémino (Miao *et al.* 2005). La producción estimada de este compuesto en los E.U.A. durante 2000 fue de 43 ton y de 1014 ton/año a nivel mundial (Daghrir *et al.* 2013a). Ha llamado la atención en los últimos años debido a su detección en agua residual urbana, agua superficial y agua potable donde ha sido demostrada su presencia en concentraciones hasta 615 ng/L (Matta *et al.* 2010), ya que hasta 3-5 % del compuesto ingerido es excretado sin alteración (Al Aukidy *et al.* 2012; He *et al.* 2012); también está reportado que el 76 % de la dosis oral es excretado en la orina como metabolitos (Zhang *et al.* 2008). Es un compuesto persistente a varios procesos, su remoción en un tratamiento biológico es menor al 10 % y su tiempo de vida media es de 100 días (Chenxi *et al.* 2008). El tiempo de vida media de la carbamazepina bajo irradiación solar es de 121.6 h, de 233.7 h en presencia de ácido húmico y de 11.2 h cuando se agregan nitratos. Jones *et al.* (2002) reportaron una biodegradación del compuesto de 3 %, Al Aukidy *et al.* (2012) del 0 % y concluyeron que la carbamazepina es uno de los compuestos más difíciles de remover, ya que no es biodegradable, no se absorbe en los sólidos y requiere más de 100 días para fotodegradarse. Su constante cinética degradación biológica es de $K_{biol} < 0.1 \text{ L gSS}^{-1}\text{d}^{-1}$ por lo que no se remueve por tratamientos biológicos (Ternes *et al.* 2004). Tiene un $\log K_{OW} = 2.25$ y coeficiente de absorción (K_d) $\log K_d = 0.9$ (Viero, 2007), por lo cual su afinidad a absorberse en fases lipídicas y superficies es despreciable.

Propranolol (PRO)

Los β -bloqueadores (β -B), también llamados agentes bloqueadores β adrenérgicos o antagonistas β adrenérgicos; son usados para el tratamiento de enfermedades cardiovasculares como hipertensión, angina de pecho y arritmia. Los β -B también son usados en la medicina veterinaria y como sustancias dopantes ilegales en actividades deportivas. Los β -B actúan bloqueando el efecto de la adrenalina y de la noradrenalina en los receptores β adregénicos, reduciendo así los impulsos nerviosos al corazón (Marothu *et al.* 2014; Maszkowska *et al.* 2014b). Estos compuestos son comúnmente encontrados en el ambiente ya que son comercializados sin prescripción médica. Son polares por lo que presentan una alta solubilidad en agua (Sires *et al.* 2010). Se estima un consumo

anual de 100 - 250 ton en Alemania y un número de prescripciones mundial de 56 millones, generando € 1.7 mil millones. Dentro de los β -B más comúnmente usados se encuentra el propranolol (PRO) (B1-no selectivo con actividad estabilizadora de membrana), el cual tiene en su estructura un anillo de naftaleno. Debido a su estabilidad hidrolítica, el tiempo de vida media de este compuesto en el ambiente acuático es mayor a un año; por lo cual, su presencia es común en los cuerpos de agua. La carga diaria del propranolol en influentes de PTAR es de 520 g/d, y las concentraciones a las cuales se han encontrado este compuesto son de 0.3 $\mu\text{g/L}$ en los efluentes de las PTAR y de 0.1 $\mu\text{g/L}$ en agua superficial (Cleuvers 2005). Su degradación en PTAR es menor a 20 % (De la Cruz *et al.* 2013). Debido a su valor de $\log K_{OW} = 3.48$, se considera medianamente afín a absorberse en los sólidos. Se ha determinado su coeficiente de sorción (K_d), el cual varía entre 7.0 – 160 L/kg dependiendo de las características del sólido (Maszkowska *et al.* 2014a). Dado su bajo valor del coeficiente de Henry ($C_H = 7.98 \times 10^{-13}$), se considera despreciable su volatilización.

Sulfametoxazol (SMX)

Es un antibiótico, sulfonamida aromática sintética de amplio espectro muy utilizado en medicina humana en el tratamiento de bronquitis, neumonía e infecciones del tracto urinario, en medicina veterinaria (Ding *et al.* 2013) y como aditivo alimenticio en la producción ganadera (Hu *et al.* 2007). Las sulfonamidas son compuestos polares con una alta solubilidad en agua, dado que no se puede degradar por los tratamientos tradicionales de agua residual, es comúnmente encontrado en el ciclo hidrológico (Nodler *et al.* 2012), además de que hasta el 39 % de este compuesto es excretado sin alteración (Al Aukidy *et al.* 2012). Su estructura química se caracteriza por un grupo sulfanilamida y un anillo heterocíclico de seis miembros distintos (Hu *et al.* 2007). Se ha detectado en agua superficial y efluentes de PTAR en concentraciones de 0.01 a 2.0 $\mu\text{g/L}$. Este fármaco puede persistir en el ambiente por más de un año y acumularse en varios organismos (Ding *et al.* 2013), además; su presencia incrementa el riesgo de la proliferación de agentes patógenos resistentes a antibióticos (Dirany *et al.* 2010). Rosal *et al.* (2010) indicaron una remoción biológica de este fármaco del 17.3 %, Al Aukidy *et al.* (2012) del 57 % y Ternes *et al.* (2004) una variación entre el 0-90 % la cual corresponde a una k_{biol} en el intervalo 0.1 a 10 $\text{L gSS}^{-1}\text{d}^{-1}$.

Las concentraciones ambientales previstas (*Predicted environmental concentration- PEC*) y las concentraciones de los fármacos a las cuales se puede presentar un riesgo para el ambiente (*Predicted no-effect concentration –PNEC*), y para la salud humana por su presencia en el agua potable (*Drinking water equivalent level-DWEL*) se muestran en la Tabla 1.6 Se observa que las concentraciones a las cuales se pueden tener efectos negativos en la salud y en el ambiente, son cercanas o inferiores a las concentraciones a las que se presentan los fármacos en los efluentes industriales.

Tabla 1.6 Concentraciones de riesgo de los fármacos.

Fármaco	PEC ($\mu\text{g/L}$)	PNEC ($\mu\text{g/L}$)	DWEL ($\mu\text{g/L}$)
Carbamazepina (CBZ)	0.14 ^m , 1.23 ^o	13.8 ^k , 6.4 ^o , 31.6 ^{m,n}	10 ^l

Propranolol (PRO)	0.59 ^p	0.73 ^p	-
Sulfametoxazol (SMX)	0.95 ^m	0.027 ^{k,n} , 0.146 ^m	--

^k Jones *et al.* (2002); ^l Snyder (2008); ^m Kim *et al.* (2007); ⁿ Ferrari *et al.* (2004); ^o Al Aukidy *et al.* (2012); ^p Cleuvers (2005)

La CBZ en el ambiente puede provocar efectos adversos en la vida acuática así como un severo daño a las células embrionarias humanas, por ejemplo el inhibir su crecimiento y sus cambios morfológicos (He *et al.* 2012; Keen *et al.* 2012), por lo cual algunos autores (Jos *et al.* 2003) proponen que se considere a este compuesto como «nocivo para los organismos acuáticos» (R52) y «puede causar a largo plazo efectos adversos al ambiente acuático» (R53) en la presente legislación Europea de clasificación de productos químicos (92/32/EEC). En cuanto a los reportes de toxicidad aguda de la CBZ, Kim *et al.* (2007) reportaron un EC₅₀ (concentración efectiva media) de 52.5 mg/L después de 5 min de exposición en las bacterias *Vibro fischeri* y de 76.3 mg/L después de 96 h en *Daphnia magna*. La dosis letal para el pez medaka está en el rango de 15 – 35 mg/L. Las concentraciones de los estudios de toxicidad aguda son muy superiores a las concentraciones a las cuales se encuentra el compuesto en los cuerpos de agua. Sin embargo, estudios fisiológicos con concentraciones menores a las típicas encontradas de la CBZ en el ambiente han revelado que existen efectos adversos de este fármaco. Martin-Diaz *et al.* (2009) reportaron efectos negativos en la biotransformación de los mejillones *Mytilus galloprovincialis* en el intervalo de concentraciones de 0.1 – 10 µg/L. También, la presencia de la CBZ puede inhibir significativamente el crecimiento de las algas *Scenedesmus obliquus* y *Chlorella pyrenoidosa*.

Por otro lado, aunque el uso de los β B es seguro para uso humano y veterinario, estos compuestos pueden provocar efectos adversos (cambios en el ritmo cardiaco, anomalías, inhibición del crecimiento de células embrionarias o reducción de la movilidad de espermatozoides de pescados) en ecosistemas acuáticos y terrestres (Marothu *et al.* 2014; Maszkowska *et al.* 2014b). Comparado con otros β bloqueadores, el propranolol presenta la toxicidad aguda más alta y el más alto logK_{ow}. Se ha reportado un EC₅₀ (48 h) = 0.8 mg/L para *Ceriodaphnia dubia*, y EC₅₀ (48 h) = 1.6 mg/L para *Daphnia magna*. Dentro del fitoplancton, *Synechococcus leopoliensis* parece ser el más sensible al propranolol, con un EC₅₀ (96 h) = 0.67 mg/L (Fent *et al.* 2006). Dado el bajo valor de EC₅₀ obtenido, de acuerdo con la comisión de comunidades Europeas, 1996, el propranolol con EC₅₀ < 1 g/L en la prueba de algas debe clasificarse como «muy tóxico para organismos acuáticos» (Cleuvers 2005). En cuanto a toxicidad aguda, este compuesto presenta afectaciones en el sistema cardiovascular y reproductivo. La concentración más baja a la cual se observa un efecto en la reproducción de *Ceriodaphnia dubia* es 250 µg/L; y después de 27 días a 100 µg/L en *Hyalella azteca*. La cantidad de huevos producidos en peces *Oryzias latipes* se redujo después de 4 semanas de exposición al propranolol a 0.5 µg/L (Fent *et al.* 2006).

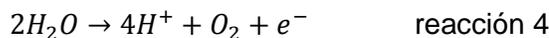
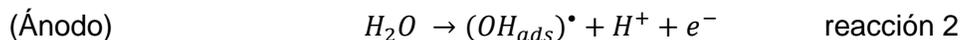
Finalmente, el sulfametoxazol presenta toxicidad aguda a 2.7 µg/L y crónica a 0.6 µg/L (en *oekotoxzentrum centre ecotox*) (Richard *et al.* 2014). Se ha reportado que los subproductos de su degradación pueden provocar cáncer en las células humanas (Richard *et al.* 2014); sin embargo Niu *et al.* (2013) han indicado que el sulfametoxazol no

afecta la salud humana, pero sí tiene efectos adversos en el crecimiento de algunos peces y algas. Adicionalmente, se ha reportado que este fármaco induce mutaciones genéticas y efectos crónicos incluso a bajas concentraciones (Niu *et al.* 2013).

Dentro de los POA la oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos es una tecnología relativamente nueva para el tratamiento de agua residual de concentración moderada, p. ej. DQO < 5 g/L (Comninellis *et al.* 2008). Un reactor electroquímico convencional consta de un ánodo (en el cual ocurren reacciones de oxidación), un cátodo (en el cual ocurren reacciones de reducción), una solución electrolítica, un contenedor y una fuente de poder. La principal ventaja de esta tecnología es que no se hace uso de sustancias químicas, de hecho; solo se consume energía eléctrica para lograr la eliminación de contaminantes orgánicos. La oxidación electroquímica se produce por medio de reacciones anódicas directas e indirectas en las cuales el compuesto a degradar reacciona con los oxidantes generados electroquímicamente *in situ*.

Existe discrepancia en la definición de los mecanismos de oxidación electroquímica por parte de los investigadores. Anglada *et al.* (2010) proponen tres mecanismos: oxidación anódica directa, oxidación mediada por el (OH)[•] y oxidación producida por compuestos electrogenerados a partir de los aniones en solución. Zhang *et al.* (2013) definen a la oxidación directa como la oxidación de los compuestos debido a su transferencia de electrones en la superficie del ánodo; mientras que la oxidación indirecta se debe a la interacción de los contaminantes con especies químicas oxidantes electrogeneradas, incluido el (OH)[•]. Adicionalmente, otra propuesta plantea que la oxidación directa se logra mediante (OH)[•] producidos por ánodos con alto sobre potencial de producción de O₂ y por la oxidación de los compuestos directamente en la superficie del ánodo; mientras que la indirecta se obtiene debido a la generación electroquímica de un mediador en solución como HClO, HBrO, H₂O₂ y H₂S₂O₈ (Martinez-Huitle & Ferro 2006; Tran *et al.* 2009). Estos compuestos se producen debido a la oxidación de iones disueltos en la solución como cloruros, sulfuros o bromuros. Teniendo en cuenta el alto poder oxidante del (OH)[•] se debe de incentivar su generación por encima de otras especies químicas.

Para generar el radical (OH)[•] primeramente el agua se debe disociar en sitios activos del ánodo ((OH_{ads})[•] en reacción 2) (Comninellis *et al.* 2008; Poyatos *et al.* 2009). La reacción de oxidación del agua para la generación de (OH)[•] está en competencia con la reacción secundaria de disociación anódica de estos radicales en oxígeno (reacción 3 y 4):



La actividad de los (OH)[•] electrogenerados está fuertemente ligada con su interacción con la superficie del ánodo. Como regla general, si la interacción es débil, la actividad electroquímica hacia la producción de oxígeno (ánodos de alto sobre potencial de producción de O₂) será baja y la reactividad química en la oxidación de compuestos orgánicos será alta. Con base en esto, se clasifican los diferentes materiales de los ánodos de acuerdo a su poder de oxidación en medio ácido (Tabla 1.7).

El primer evento que puede ocurrir en la zona anódica es la formación de especies oxidadas (S_{ox}) en la superficie del electrodo (a). Estas especies pueden permanecer en la superficie o ir de la zona de reacción anódica a la química (b) donde posiblemente reaccione (c). Al mismo tiempo, puede ocurrir la transferencia de los compuestos oxidables (S_i) de la zona química hacia la anódica (d). En esta zona anódica, los compuestos orgánicos (S_i^*) pueden someterse a una oxidación directa en la superficie de electrodo (e), este proceso es típico de electrodos no-activos, en los cuales el ánodo actúa como receptor de electrones. Por otro lado, si un compuesto electrogenerado permanece en la superficie del electrodo, estos se pueden oxidar por los oxidantes electrogenerados. Este proceso puede ocurrir en una o varias etapas hasta finalmente obtener productos como CO_2 . De manera simultánea, la disociación de moléculas de agua produce oxidantes (f) como (ozono, peroxidisulfato, etc), que pueden reaccionar a través de oxidación indirecta con los compuestos orgánicos (g) o pueden contribuir a la producción de oxígeno (h). Si estos oxidantes llegan a la zona química, es necesario tomar en cuenta el proceso de transferencia de masa. (i), y la oxidación química de los compuestos orgánicos en esta zona (j).

Tabla 1.7 Poder oxidante de ánodos en medio ácido. Adaptado de Comninellis *et al.* (2008).

Electrodo	Potencial de oxidación (V)	Sobrepotencial de producción de O ₂ (V)	Entalpía de adsorción	Poder oxidante del ánodo
RuO ₂ -TiO ₂	1.4 - 1.7	0.18	Quimisorción del (OH)•	
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1.5 - 1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7 - 1.9	0.30		
Ti/PbO ₂	1.8 - 2.0	0.50		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9 - 2.2	0.70		
Si/BDD	2.2 - 2.6	1.3	Fisorción del (OH)•	

Los procesos que pueden ocurrir en la zona anódica se se ilustran en la Figura 1.9 .

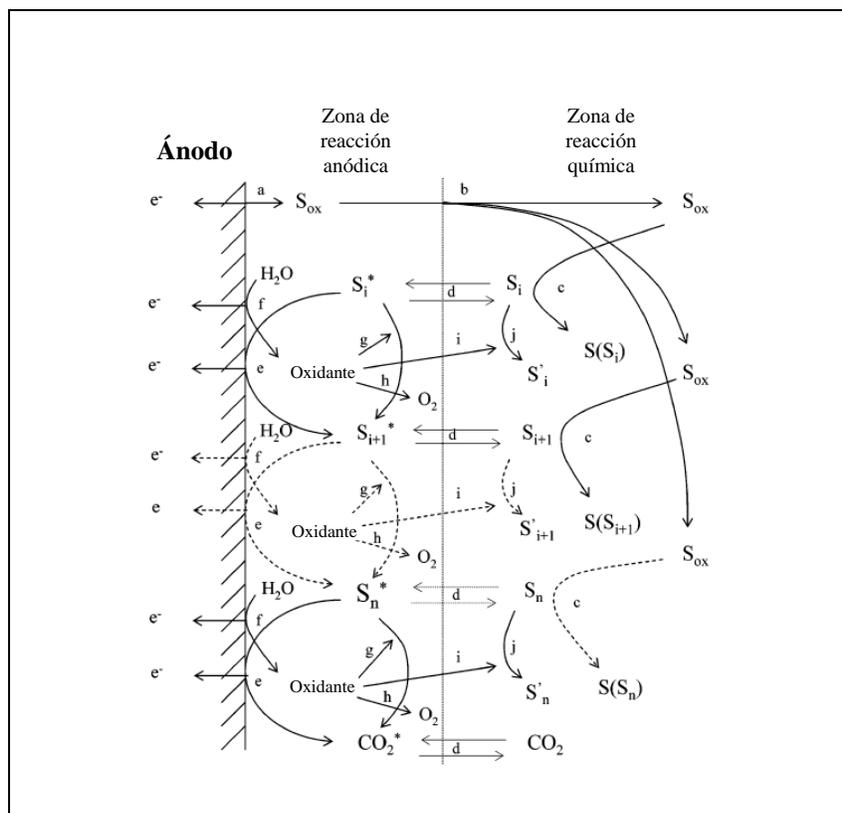
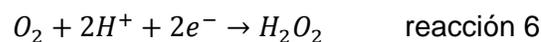
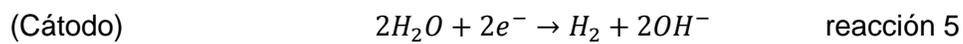
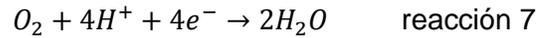


Figura 1.9 Proceso electroquímico considerado en la zona anódica. Adaptado de Cañizares *et al.* (2004).

Inherente al proceso de oxidación en el ánodo, en el cátodo ocurren reacciones de reducción las cuales son representadas por las reacciones 5 y 6. El agua se reduce en la superficie del cátodo produciendo hidrógeno gas (reacción 5) y oxígeno disuelto en la solución electrolítica igualmente se reduce vía dos electrones generando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (reacción 6); o vía 4 electrones generando H_2O (reacción 7).





El proceso de reducción del agua no está involucrado en la degradación de los contaminantes. Los eventos que ocurren en la zona catódica se representan en la Figura 1.10 . Dichos eventos son la producción de hidrógeno gas (a), la transferencia de algún compuesto desde la zona de reacción química a la electroquímica (b) y su posible reducción en la superficie del cátodo (c).

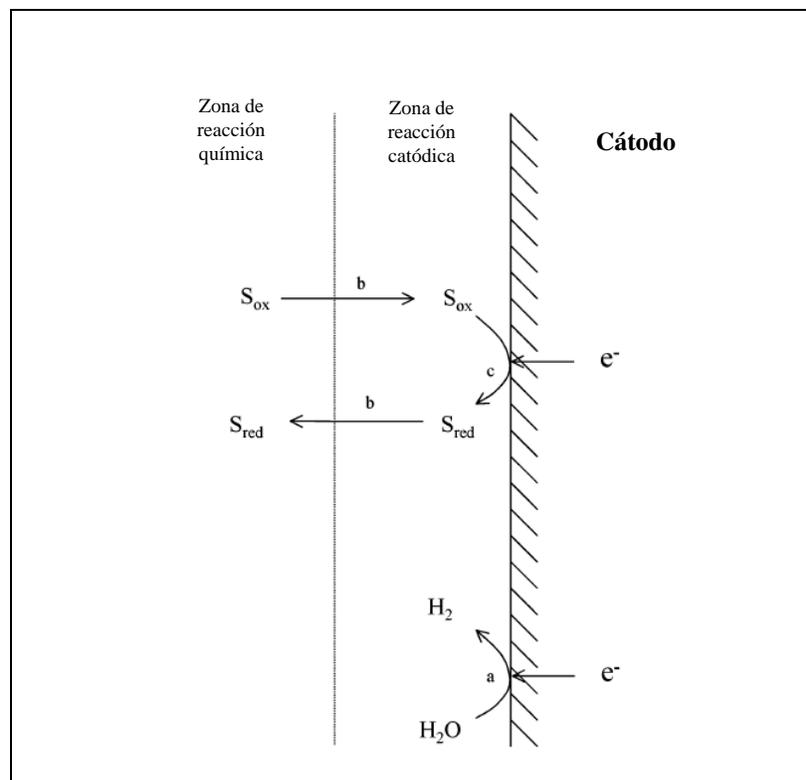


Figura 1.10 Proceso electroquímico considerado en la zona catódica. Adaptado de Cañizares et al. (2004).

Variables importantes del proceso de electrooxidación

El rendimiento del proceso electroquímico está determinado por una compleja interacción de parámetros de operación. Los factores más determinantes en este proceso son (Panizza 2010):

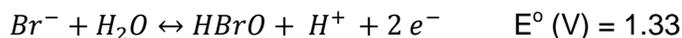
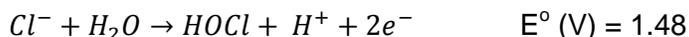
Material de electrodos: El material de los electrodos debe de ser totalmente estable al medio de electrólisis, presentar una alta actividad en la oxidación de los compuestos orgánicos y una baja actividad en reacciones secundarias (ej. producción de O₂).

Densidad de corriente: Es la cantidad de energía eléctrica que se agrega al proceso por unidad de área. Controla las reacciones que pueden ocurrir así como su velocidad. Generalmente determina la eficiencia del proceso.

Electrolito soporte: La presencia de sales en agua no solo incrementa su conductividad, facilitando la transferencia de energía, sino que también puede generar especies altamente oxidantes las cuales intervienen en la degradación de los compuestos orgánicos. Por ejemplo, cuando iones sulfato están presentes en la solución, estos pueden ser oxidados en la superficie del ánodo y generar ácido peroxodisulfúrico (H₂S₂O₈):



Además, cloruros o bromuros pueden producir ácido hipocloroso, cloro o ácido oxobromico. El cloro/hipoclorito oxida los contaminantes y se reduce a ion cloruro.



Una de las desventajas del uso de cloruros es que el cloro reacciona con la materia orgánica natural presente en el agua y produce compuestos halogenados mutagénicos y cancerígenos, como trihalometanos y ácidos haloacéticos (Rubio-Clemente *et al.* 2014).

pH: Las condiciones de pH pueden influenciar en la adsorción de las moléculas en la superficie del electrodo. Los (OH)[•] se producen más fácilmente en soluciones alcalinas debido a la oxidación de más iones hidróxido (OH⁻), además son las especies dominantes en condiciones de pH neutros y altos (Li *et al.* 2011). Si se produce una baja degradación de los compuestos a altos pH se puede deber a la desactivación del (OH)[•] por su *pKa* = 11.9.

Selección de los electrodos para la presente investigación

Se probaron dos materiales diferentes como un ánodo, titanio recubierto por óxido de iridio (Ti/IrO₂) y niobio recubierto con diamante dopado con boro (Nb/DDB); y como cátodo una malla de titanio.

Ti/IrO₂: Catalogado como electrodo activo, conocido por su actividad electroquímica en las reacciones de producción de oxígeno. IrO₂ es uno de los ánodos más baratos (Anantha *et al.* 2014) y se ha demostrado que la interacción entre IrO₂ y el radical •OH es tan fuerte que se logra formar el compuesto IrO₃.

Diamante Dopado con Boro (DDB): El diamante presenta una alta dureza (1x10⁴ kg/mm²) y alta conductividad térmica (2600 W/m K). Dado que el diamante tiene un valor de banda prohibida de 5 eV, es considerado un material aislante, incapaz de transferir energía eléctrica. Sin embargo, esta limitación puede ser eliminada al introducir elementos a bajas concentraciones (dopantes) en el diamante con la finalidad de generar niveles

permitidos de energía y reducir el valor de banda prohibida. Comúnmente se utiliza el boro como elemento dopante en el diamante produciendo un semiconductor extrínseco tipo-p; si se utilizan otros elementos como el fósforo y el nitrógeno resulta en la formación de semiconductores tipo-n. También se ha reportado que el DDB puede comportarse como semimetal, dependiendo de la concentración de boro. El proceso que utiliza la compañía Diachem® para la producción de electrodos de películas de DDB es la llamada deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés). En la CVD, una película delgada de DDB se deposita en un sustrato conductor, comúnmente titanio, tántalo, tungsteno, molibdeno o niobio. Entre estos sustratos, el niobio es el más adecuado ya que tiene menos cambios estructurales en las condiciones a las cuales se hace la deposición. Antes del revestimiento con la película de DDB, el sustrato es pretratado mediante su activación con nanopartículas de diamante, creando sitios de nucleación donde crecerá la película delgada. El diagrama de las bandas de energía del diamante y del diamante dopado se presenta en la Figura 1.11.

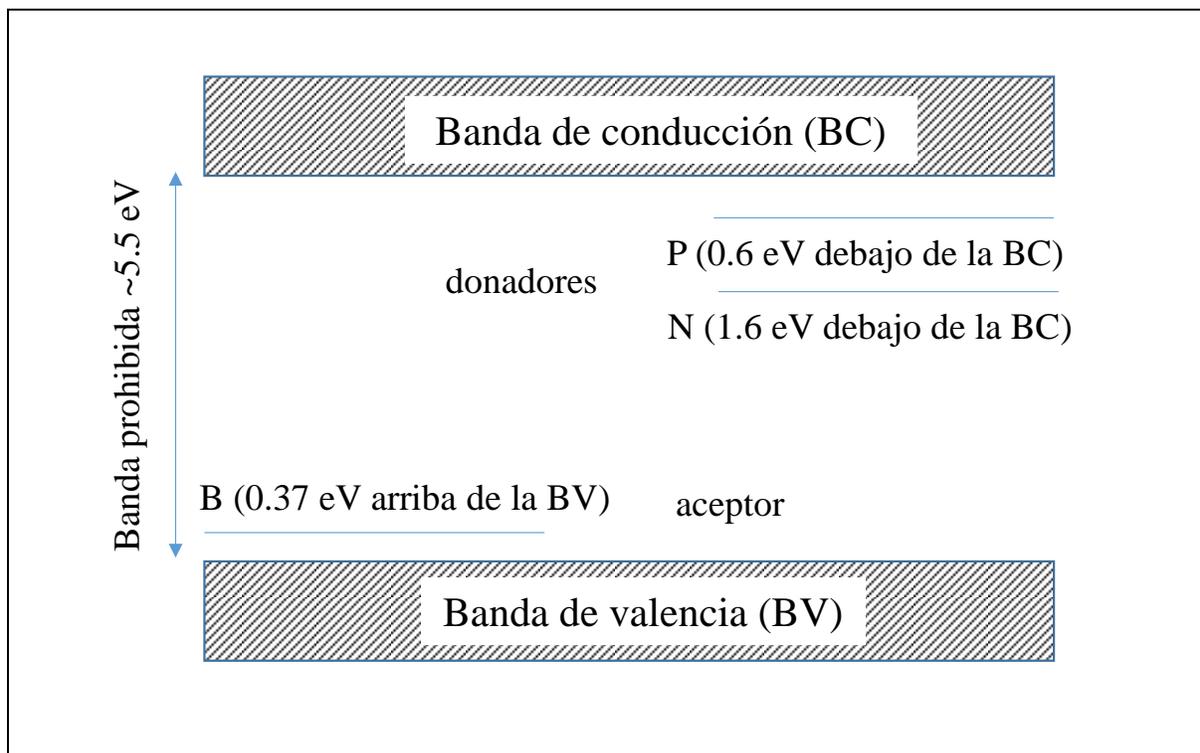


Figura 1.11 Diagrama de las bandas de energía del diamante y del diamante dopado (adaptado de Kraft et al. 2007).

Esto se logra puliendo el sustrato con polvo de diamante o sometiéndolo en una suspensión de partículas de diamante y ultrasonido (Kraft *et al.* 2007). Después del pretratamiento, el sustrato se calienta hasta 850 °C en una atmósfera constituida de hidrógeno, como gas de arrastre, metano o metano/acetona, como fuente de carbono y otros gases como precursores del elemento dopante. La deposición es activada por filamentos calientes a 2600 °C y se obtienen típicamente velocidades de crecimiento de recubrimiento de 0.2 – 1 µm/h. El grosor de la película de BDD en electrodos Diachem® varía de 0.1 – 10 µm y la concentración de boro entre 500 – 800 ppm (Troster *et al.* 2002,

diachem pdf). Además, los electrodos de DDB presentan valores altos de sobrepotencial de producción de oxígeno (2.8 V en condiciones ácidas) por lo que la producción de especies químicas oxidantes como el $\bullet\text{OH}$ y O_3 es posible (Troter *et al.* 2002).

Tecnologías usadas para remover contaminantes en el agua

Hoy en día, el desagüe de los desechos de los seres humanos ha dado como resultado ciertos tipos de complicaciones dentro de las aguas residuales municipales. Debido a los diferentes tipos de residuos químicos que pueden llegar a contener las aguas residuales. Por ejemplo, se conservan algunas de las propiedades físico-químicas de los fármacos, algunos de sus metabolitos y productos de degradación. Con lo cual las características de los suelos con estas sustancias pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse pudiendo afectar al ecosistema y a los seres humanos a través de la cadena trófica.

Una de estas sustancias es la metformina, dicho compuesto es un alto contaminante en distintos ecosistemas acuáticos, llegando a emponzoñar ríos y/o suelos dependiendo el lugar donde son descargadas. Siendo éste el origen para la producción de nuevas enfermedades, actuando de nutrimento para microorganismos.

En base a estos hechos se buscó una solución que acabe con la presencia de metformina en las aguas residuales. Realizando un proceso de oxidación avanzada con adsorción, utilizando dióxido de cloro, ácido peracético y peróxido de hidrógeno, en un tanque de acrílico que contenía 3 cámaras, una de contacto, de fotólisis y una última de adsorción con carbón activado. Siendo el ácido peracético el que removió hasta un 70% de metformina.

Una parte de este proyecto se centró en la reducción del compuesto metformina en aguas residuales, pero a lo largo de los últimos años se han investigado diferentes técnicas para la eliminación de contaminantes formados por sustancias mucho más complejas, una gran variedad de fármacos entre los que se incluyen analgésicos, antibióticos, antidepresivos, antiepilépticos, cardiovasculares, citostáticos, hipolipemiantes, hormonas esteroideas, entre otras. Los medicamentos son excretados por el hombre sin metabolizar o en forma de metabolitos activos, habiéndose detectado en las aguas residuales, aguas superficiales y aguas subterráneas. Estas sustancias farmacológicamente activas de diversos grupos pueden afectar a largo plazo y en concentraciones bajas a microorganismos, algas, crustáceos y peces (Ternes, 2001; Daughton, 2001; Miceli-Montesinos A, *et al.*, 2014). Problemas en algunas especies de peces, que pueden ser debidos a la presencia de medicamentos empleados como agentes antidepresivos, en las aguas superficiales. La acumulación de los componentes activos de estos medicamentos antidepresivos en el cerebro, el hígado y los músculos, se han detectado en tres tipos de peces que vivían en ríos a los que vertían efluentes de depuradoras (Brooks, 2003), además de alteraciones en el comportamiento y fisiología de los insectos, inhibición o estimulación del crecimiento en plantas acuáticas y algas, así como el desarrollo de bacterias resistentes, etc. Por otro lado, a corto plazo parecen no detectarse efectos graves sobre la salud o sobre el medio ambiente.

Sin embargo resultan probables: los efectos potencialmente acumulativos de los fármacos a mediano y largo plazo, pudiendo ocasionar cambios en el medio ambiente o daños en el

hombre. Por medio de la combinación de diferentes metabolitos y compuestos biológicamente activos formando una especie de cóctel farmacológico que potencializa la proliferación de microorganismos resistentes a los antibióticos.

Para poder regular estos problemas se han desarrollado una gran cantidad de tecnologías para remover la contaminación por los diferentes tipos de fármacos, estas tecnologías se clasifican en su mayoría en fisicoquímicas, biológicas, avanzadas y combinadas.

Entre las tecnologías físico químicas se encuentran las técnicas de adsorción con carbón activado granular, procesos de oxidación (ozono, peróxido de hidrógeno), coagulación flotación y cloración, se han usado sistemas más complejos como Foto-fenton y Sono-Fenton, donde se aplica una combinación de radiación uv visible o ultrasonidos con peróxido de hidrógeno y un catalizador de hierro. La eficacia de la degradación de compuestos es mejor con esta técnica avanzada que en sistemas más sencillos por ejemplo la radiación de uv-visible o el uso de una combinación de peróxido de hidrógeno y radiación uv (Manzano, 2008).

Las tecnologías de adsorción con carbón activado granular son unas de las tecnologías implementadas en este trabajo ya que nos permiten remover diferentes tipos de compuestos como el arsénico, metales pesados, eliminar agentes patógenos, hidrocarburos, pesticidas, trihalometanos, color, sabor, olor, aceites y grasas además de compuestos inorgánicos como el cloro libre y el bromo. El uso del carbón activado tiene como propósito mejorar la calidad de un efluente, su aplicación se realiza por medios de lechos empacados de tipo columna cargados con gránulos de carbón activado bombeando el efluente a través del filtro empacado. Según el agua fluya por la columna los químicos se adsorben a la superficie porosa de los gránulos. El porcentaje de remoción alcanzado con el uso de carbón activado es alto de hasta 97%. Sin embargo generalmente es necesario el uso de otra tecnología para poder remover en su totalidad a los contaminantes. Existen varios factores que afectan directamente la adsorción como el pH ya que la mayoría de materiales orgánicos se adsorben mejor a pH neutro. La temperatura es otro de los factores la adsorción puede verse afectada positivamente con una disminución en la temperatura ya que las reacciones de adsorción son exotérmicas. Para poder determinar la adsorción con el uso de carbón activado granular se deben determinar la velocidad de filtración, el tiempo de operación del filtro, rendimiento en volumen que son calculadas por las siguientes formulas:

$$Vf = \frac{Q}{A} \text{ Donde A es el área de sección}$$

Vf es la velocidad de filtración

Q es la carga hidráulica superficial

$$Vl = Q \times t$$

Donde el rendimiento en volumen (Vl) es igual a la carga hidráulica (Q) por el tiempo de operación del filtro. Y el tiempo de operación del filtro (t) es el tiempo disponible antes del recambio del carbón activado gastado por carbón activado regenerado (Urales P, 2015).

En este trabajo tomamos en cuenta la adsorción por carbón activado basándonos en los reportes previos de estudios realizados para la remoción de contaminantes emergentes como algunos fármacos de mayor recurrencia en aguas residuales. En 2009 Rossner y colaboradores probaron carbono activado, una resina carbonosa y dos zeolitas de alta sílice para evaluar su eficacia en la eliminación de una mezcla de contaminantes emergentes, en estas pruebas el carbón activado fue el material con mejor remoción de la mezcla de contaminantes emergentes y las zeolitas de sílice fueron el peor material para la adsorción de estos compuestos, debido al tamaño del poro, y es por esta misma razón que el carbón activado fue el mejor adsorbente ya que presenta heterogeneidad en los poros alcanzando un 98% de remoción (24/25 contaminantes emergentes). Por lo que el carbón activado es un material de alto espectro para la remoción de contaminantes emergente.

El uso de reactores de membrana en combinación con carbón activado granular (MRB-GAC por sus siglas en inglés) es una estrategia usada para la eliminación de contaminantes emergentes en el agua residual, ya que por sí solo el sistema de reactor de membrana es insuficiente para tener un alto porcentaje de remoción de contaminantes, sin embargo al pasar por una columna de carbón activado se logran mejores porcentajes de remoción hasta alcanzar remociones del 97% y 99% (Nguyen, L. N. *et al.*, 2012). Factores como la temperatura, el pH y el tipo de carbón activado son tomados para obtener mejores resultados, El pH de la solución afecta al grado de adsorción debido a la distribución de la superficie de carga del adsorbente puede cambiar (a causa de la composición de las materias primas materiales y la técnica de activación) variando así el grado de adsorción de acuerdo con los grupos funcionales del adsorbato. Las reacciones de adsorción son normalmente exotérmica, así, el grado de adsorción aumenta generalmente con temperatura. Y la naturaleza del carbón activado es determinante debido a la porosidad de la superficie (Grassi M, 2012).

Por otro lado las tecnologías biológicas se centran principalmente en sistemas de reactores como lodos activados, filtros biológicos y humedales, estos últimos con los porcentajes de remoción de ciclofosfamida de 82%, ibuprofeno 80%, naproxeno 91% y fenopreno 25%. Estos porcentajes de remoción son alcanzados en los humedales debido a los diferentes procesos que ocurren en ellos como la fotólisis, la adsorción de las plantas, la degradación microbiana y la adsorción del suelo (Qing *et al.*, 2011; White *et al.*, 2006).

En las tecnologías avanzadas se han implementado sistemas de osmosis inversa, ultrafiltración, nanofiltración y los procesos que nos competen este trabajo, los procesos de oxidación avanzada, los cuales son considerados los procesos más apropiados para remover grandes concentraciones de contaminantes fármacos. Zwiener y colaboradores en el año 2000 probaron un proceso de oxidación avanzada con ozono y peróxido de hidrógeno para la remoción de ibuprofeno y diclofenaco donde alcanzaron un 90% de remoción de estos compuestos. Estos procesos de oxidación avanzada están basadas en la generación *in situ* de especies transitorias altamente reactivas como peróxido de hidrógeno, radicales hidroxilo y oxígeno, para poder mineralizar compuestos orgánicos refractarios y eliminar agentes patógenos (Miceli-Montesinos A., *et al.*, 2014).

Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los procesos de oxidación avanzada son de los más usados y están compuestos por una variada relación entre la generación de radicales hidroxilo o el aporte energético para la remoción de contaminantes. Los radicales hidroxilo tienen un alto potencial redox de 2.9eV, con los que es posible llegar a mineralizar cualquier contaminante orgánico, las reacciones de este tipo se caracterizan por no ser selectivas y alcanzar altas velocidades de reacción de hasta $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. De entre la gran variedad de reacciones que pueden ocurrir (Figura 1.12) para implementar este proceso las más usadas son la combinación de radiación uv y peróxido de hidrógeno, la reacción de Fenton, sus variantes Foto-Fenton y el cero-valente además de la fotocatalisis uv/TiO₂ (Sanz, 2012).

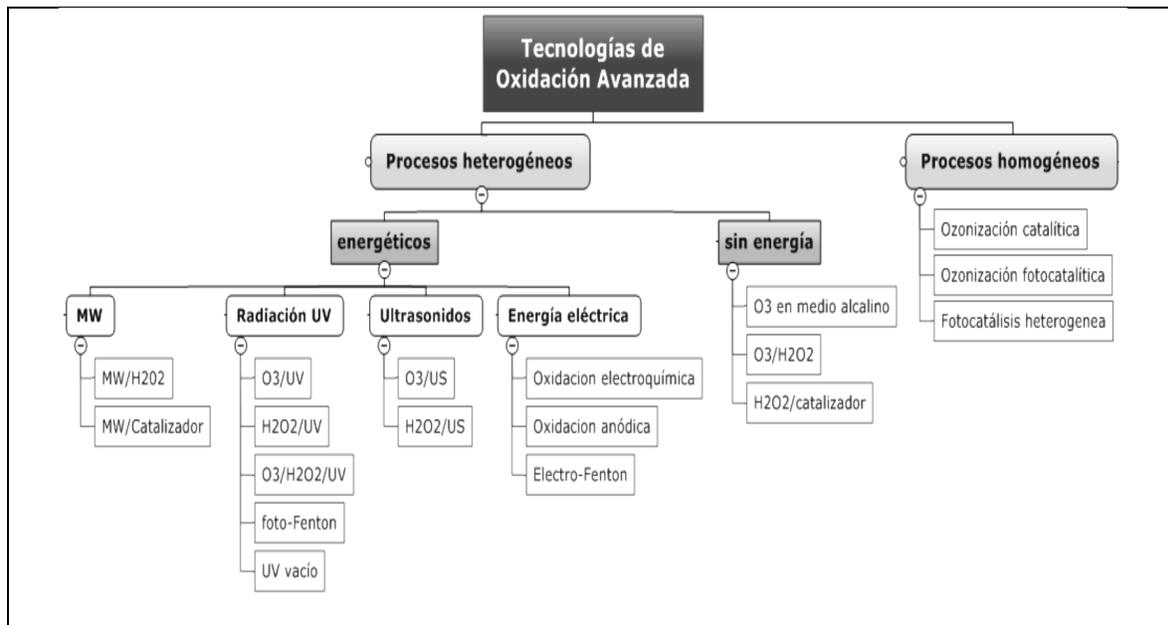


Figura 1.12 Clasificación de las tecnologías de oxidación Avanzada a presiones y temperaturas ambientales (extraído de Sanz, 2012).

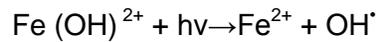
En la actualidad se están probando distintos compuestos como agentes oxidantes (Tabla 1.8 Tabla 1Tabla 1Tabla 1Tabla 1), para poder realizar procesos de oxidación avanzada con los cuales los contaminantes emergentes como fármacos puedan ser removidos del ambiente sin provocar repercusiones mayores, uno de estos casos es el uso de dióxido de cloro y de ácido peracético, el diclofenaco es un fármaco altamente recetado en el mundo y es uno de los fármacos con mayor porcentaje de remoción (90%) al entrar en contacto con dióxido de cloro y ácido peracético en un proceso de oxidación avanzada, comparado con otro tipo de proceso como la ozonación en la cual su porcentaje de remoción es 40% (Hey G, 2011).

Tabla 1.8 Principales oxidantes empleados para la eliminación de contaminantes (modificado de Sanz, 2012).

Oxidante	Reacción de reducción
Fluor	$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$ $F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$
Radical hidroxilo	$OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$
Anion radical sulfato	$SO_4^{\cdot-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$
Ión ferrato	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$
Ozono	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$
Ión peroxodisulfato	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$
Ión permanganato (I)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O$
Radical hidroperoxilo (I)	$HO_2^{\cdot} + 3H^+ + 3e^- \rightarrow H_2O$
Ión permanganato (II)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
Radical hidroperoxilo (II)	$HO_2^{\cdot} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$
Ión dicromato	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
Cloro	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$
Dióxido de manganeso	$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$
Oxígeno	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Bromo	$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$

Muchas de las investigaciones de los últimos años han realizado procesos de oxidación avanzada, para poder remover diferentes tipos de contaminantes emergentes en aguas residuales, gran parte de ellas con el uso de técnicas como el Foto-Fenton y la ozonación principalmente. Esplugas en 2007 investigo la remoción de endocrina así como productos de uso farmacéutico por medio de ozonación, en los cuales se obtuvo una remoción de más del 90% para compuestos como pesticidas, antiinflamatorios, antisépticos, antibióticos y estrógenos, sin embargo no se obtuvieron los mismos porcentajes de remoción en el caso de ácido clofibrico y agentes de contraste de rayos X. Se han realizado combinaciones de ozonación, radiación uv visible y Fe_3O_4 , en donde el tiempo de retención fue igual a 24 horas y se trató de remover nueve diferentes compuestos farmacéuticos, de los cuales en ese tiempo solo de removieron completamente antipirina y cafeína, aumentando 10 minutos de oxidación avanzada con ozono se removieron la carmazepina, diclofenaco, ketorolaco, metoprolol, sulfametoxazol e hidroclorotizida (Azahara E. 2013).

El mecanismo de la fotocatalisis homogénea está basado en la reacción Fenton a la que se aumenta la eficiencia mediante el uso de iluminación que produce la reacción fotolítica de los hidroxocomplejos de Fe^{+3} . En donde el hierro fotogenerado permite la producción de radicales OH^{\cdot} .



El proceso Foto-Fenton degrada materia orgánica que contiene cationes metálicos como en el caso de los residuos de colorantes textiles. Sin embargo existen parámetros que claramente afectan el proceso de oxidación, el pH es uno de estos parámetros con efecto en el proceso, se ha reportado que el pH influye en la generación de radicales hidroxilo que afecta directamente la eficiencia de la oxidación, en donde la actividad catalítica máxima se da a un pH de 2.8, y en un pH por encima de 4 el nivel de degradación se ve claramente disminuido con la aparición de precipitados de hidróxido de hierro y se disminuye el Fe^{2+} disponible. Otro de los parámetros altamente influyente es la concentración del peróxido de hidrógeno, ya que la degradación aumenta con la cantidad disponible que afecta la producción de radicales hidroxilo. La cantidad de peróxido de hidrógeno puede producir auto-descomposición por lo que se debe encontrar la cantidad ideal a usar según el compuesto a degradar. La cantidad de sal de hierro al igual que en el caso anterior aumenta la velocidad de degradación, por lo que varios autores han propuesto una relación molar óptima de H_2O_2 /hierro de entre 10 y 25 (Pey J, 2008)

Como se mencionó anteriormente la combinación de varios tratamientos incrementa en algunos casos la eficacia de la remoción de contaminantes emergentes, como los compuestos disruptores endocrinos, fármacos y compuestos de higiene personal tal es el caso de la combinación entre un reactor de tanque de agitación continua, dosificado con peróxido de hidrógeno y un proceso de oxidación avanzada Foto-Fenton en donde el agua pasa por un tratamiento previo convencional para aguas residuales. Sin alterar el pH y la temperatura se alcanzaron porcentajes de remoción mayores a 90% solamente con el reactor y H_2O_2 para los compuestos endocrinos y mayores a 40% para los fármacos, usando un tiempo de residencia de 3 horas y 200 mg/L de H_2O_2 (Tangye C., *et al.*, 2013).

Se ha desarrollado investigaciones en las cuales se han tratado aguas residuales municipales en las que se han detectado contaminantes emergentes, se realizan pruebas con 22 de ellos, entre los cuales 15 son fármacos, uno de ellos es la metformina con mayor incidencia en aguas residuales, 2 son medios de contraste de rayos x, un inhibidor de corrosión y 4 biosidas, al realizarse ensayos en un reactor de planta piloto (37 L) efectuando una remoción con un proceso de oxidación avanzada en donde se utilizó peróxido de hidrógeno y luz uv, el porcentaje de remoción en promedio fue de 80% y el porcentaje de metformina removido fue de 30% (De la Cruz, N., *et al.*, 2013). La fotólisis es otro de los sistemas combinados con oxidación avanzada, este complejo de tecnologías ha sido probado con frecuencia encontrándose con altos porcentajes de remoción en sus resultados. Esto es debido a que no todos los compuestos son eliminados en los tratamientos primarios como el ibuprofeno, naproxeno, entre otros. Que en tratamientos posteriores son removidos cerca del 30% al 70% (Rivera-Utrilla J., *et al.*, 2013)

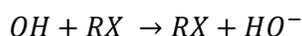
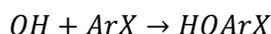
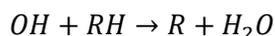
Otros estudios para la eliminación de fármacos, como la degradación de fenoles contaminantes de agua por medio de la oxidación con dióxido de cloro obteniéndose índices de remoción altos (mayores al 70%) en los compuestos más sencillos (fenol, p-clorofenol), en el caso de los contaminantes más complejos se lograron oxidaciones mayores al 50% (2,4- diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol) lo que demuestra que el dióxido de cloro es un compuesto efectivo y aplicable para el tratamiento de aguas contaminadas con ese tipo de moléculas (Huerta, 2011). También se realizó un estudio de reducción por medio de radiación ultravioleta y cloro para la desinfección de una fuente no convencional de agua (Trujillo 2006), en cuyos resultados la luz UV mostró ser eficiente para la inactivación de Coliformes totales (CT), Coliformes fecales (CF) y estreptococos fecales (EF), además su costo es competitivo con otros desinfectantes lo que la hace una tecnología viable y adecuada especialmente para sistemas pequeños de abastecimiento de agua. Sin embargo, se observó una reactivación o recrecimiento de los microorganismos en presencia y/o ausencia de luz solar, sobre todo de los CT en presencia de luz. Con el cloro se observó que a pesar de que a dosis bajas se eliminan los CT y CF, es necesario aplicar una dosis mayor a 1.1 mg/L para satisfacer la demanda de cloro. Con respecto al Potencial de formación de trihalometanos (PFTHM) evaluado se encontró que las especies bromadas (bromodichlorometano y dibromoclorometano) se encontraron en mayor porcentaje.

Estudios recientes han puesto en manifiesto que la metformina se encuentra entre los fármacos más introducidos al ambiente, detectándose en concentraciones de 1.5 µg/L para Estados Unidos de América (Kolpin *et al.*, 2002) y 1.7 µg/L para Alemania (Osterhuis *et al.*, 2013) en aguas superficiales. Se encontraron concentraciones de 101-129 µg/L y 2.2-21 µg/L en influentes y efluentes respectivamente, de plantas de tratamiento de aguas residuales de Alemania. La metformina también ha sido encontrada en muestras de lodo residual proveniente de plantas de tratamiento en concentraciones de 200-1600 µg/kg en peso seco. Se han evaluado los efectos ambientales que presenta la metformina en medio acuático, en el que se expuso por un período de cuatro semanas a las carpitas cabezonas adultas (*Pimephales promelas*) a una concentración de 40 µg/L, encontrando que la metformina induce la regulación significativa de ARN mensajero, que codifica la proteína vitelogenina en los peces machos, lo que indica el potencial de alteraciones endocrinas, siendo este el primer estudio de los efectos que causa el fármaco en la fauna acuática, abriendo la posibilidad de afectos adversos sobre diferentes especies.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. En 1987, Glaze y colaboradores definieron a los POAs como aquellos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH[•]), el cual puede ser generado por medios fotoquímicos (lámparas UV y la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Estas nuevas tecnologías al aplicarse correctamente brindan la oportunidad de remover una gran cantidad de compuestos orgánicos refractarios (Goi, 2005). Algunos procesos de oxidación, como lo es la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren a reductores químicos que permiten transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como los iones metálicos o compuestos halogenados.

El radical hidroxilo se caracteriza por tener el segundo potencial de oxidación más elevado entre los oxidantes típicos, como lo son el flour, oxígeno atómico, ozono, peróxido de hidrógeno etc.

El radical hidroxilo, además de ser un agente oxidante potente, tiene un tiempo de vida corto, es no selectivo, fácil de producir, alta reactividad entre otras. Estos radicales reacciones principalmente por abstracción de un hidrógeno, adición electrofílica sobre un enlace o por transferencia de electrones.



En la Tabla 1.9 indican los potenciales de oxidación o potencial redox (E^0) expresado en voltios de distintas especies, en condiciones normales o estándares de temperatura. (Neyens *et al.* 2003), en la que se puede observar que después del flúor, el radical hidroxilo es el oxidante más energético.

Tabla 1.9 Procesos de oxidación avanzada; fotoquímicos y no fotoquímicos.

Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Descarga electrohidráulica- Ultrasonido	Ozonación en medio alcalino ($O_3/OH\cdot$)
Ferrioxalato y otros complejos de Fe (III)	Ozonación con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)
Foto- Fenton y relacionadas	Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados
UV/ O_3	Oxidación electroquímica
UV/ peróxido de hidrógeno	Radiólisis y tratamiento con haces de electrones
	Plasma no térmico
Oxidación en agua sub/ y superficial.	Descarga electrohidráulica- Ultrasonido

Los procesos fotoquímicos se basan en la adición de la radiación solar sobre un fotocatalizador, es decir, un sistema sensible a los fotones, en este caso se habla de la degradación de sustancias contaminantes. (Blesa, 2001). El sistema de foto-catalizadores más utilizado es la mezcla de hierro y peróxido de hidrógeno. Los procesos fotocatalíticos pueden utilizar fuentes de irradiación artificiales (lámparas) o naturales (sol).

Los procesos no fotoquímicos originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas mediante la

utilización de distintas formas de energía. Las principales ventajas de estas tecnologías de oxidación son:

- No solo cambian de fase al contaminante, sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente consiguen la mineralización completa del contaminante.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
-

Eliminación de contaminantes emergentes mediante POA

Los contaminantes dentro del entorno pueden sufrir diferentes procesos, por ejemplo: el compuesto se mineraliza a dióxido de carbono y agua, el compuesto no se degrada fácilmente por su carácter lipofílico y queda parcialmente retenido en los lodos de la sedimentación, el compuesto se metaboliza hacia una molécula más hidrofílica.

Para la selección del mejor proceso de depuración de agua residual, dependerá de los estándares de calidad que deba cumplir el agua, como lo son.

- La calidad del agua inicial como la final
- Opciones de tratamientos convencionales
- La eficacia del tratamiento avanzado
- Estudios económicos realizados
- El potencial del reuso del agua residual.

Para poder elegir un proceso adecuado en la depuración de aguas residuales a un coste razonable y tomando en cuenta el tipo de agua residual a tratar (composición, concentración y toxicidad). Se ponen las siguientes estrategias (Comninellis et al 2008).

- a) Si el agua residual es biodegradable, se ha de elegir un tratamiento biológico.
- b) Si el agua residual es no biodegradable, y su contenido orgánico es alto, se ha de elegir un POA como pre-tratamiento antes de un tratamiento biológico posterior.
- c) Si el agua residual es no biodegradable y su contenido orgánico es bajo, pero su toxicidad es alta se ha de diseñar un POA adecuado con la finalidad de reducir esta toxicidad.

Uv/peróxido de hidrógeno

Una forma de producir radicales OH• es la irradiación del peróxido de hidrógeno (H₂O₂) con radiación ultravioleta. El peróxido de hidrógeno absorbe la radiación ultravioleta y se descompone en radicales OH• (fotólisis). De esta forma se pueden obtener dos radicales OH• de una molécula de peróxido de hidrógeno. La fotólisis del H₂O₂ se realiza casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo, como se observa en la siguiente reacción.



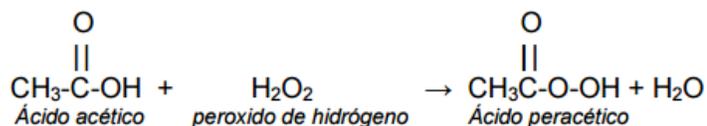
Peróxido de hidrógeno + uv → hidroxilo

El uso de UV/peróxido tiene varias ventajas, como que el oxidante es comercialmente accesible y es térmicamente estable, dado que posee solubilidad infinita en agua no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases. En contraposición, dada la baja sección eficaz de adsorción de H₂O₂ a 254 nm se necesitan altas concentraciones del oxidante.

Sin embargo este método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados, que no son atacados por OH[•] y tiene baja eficiencia para tratar aguas de alta absorbancia <300 nm. En exceso de peróxido y con altas concentraciones de OH[•], tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Este método es una de los POA más antigua y exitosa en la remoción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles y plaguicidas.

Uv/ácido peracético

El ácido peracético o ácido peroxiacético (APA) es una mezcla de ácido acético (AA) y peróxido de hidrógeno (PH) en solución acuosa, en presencia de ácido sulfúrico, el cual actúa como catalizador, como se muestra en el siguiente esquema:



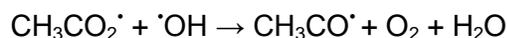
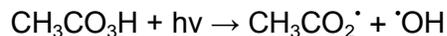
El ácido peracético es un líquido brillante e incoloro, con un olor penetrante y un pH bajo (2.8). Cuando el APA se disuelve en agua, es transformado de nuevo a peróxido de hidrógeno y ácido acético, los cuales se degradan a agua, oxígeno y dióxido de carbono, por lo que los productos de degradación no son tóxicos y pueden ser fácilmente disueltos en agua (Colgan & Gehr, 2001; Lenntech, 2006). La actividad desinfectante del ácido peracético radica en su capacidad oxidante sobre la membrana externa de las bacterias, endosporas y levaduras. El mecanismo de oxidación consiste en la transferencia de electrones de la forma oxidada del ácido a los microorganismos, provocando así su inactivación o incluso su muerte.

Sin embargo generalmente los compuestos más frecuentemente empleados a la hora de la desinfección de aguas residuales son los derivados del cloro, incluso aunque durante el proceso se generen subproductos, tales como los trihalometanos, que son potencialmente carcinogénicos. Debido a este problema se han propuesto numerosas alternativas para llevar a cabo esa desinfección. Estas propuestas van desde la radiación gamma, pasando por la ultravioleta, ozono y numerosas combinaciones de varias de ellas.

Otra alternativa muy estudiada es el ácido peracético, ya que tiene muy buenas propiedades oxidantes debido a la serie de reacciones que tienen lugar durante su

descomposición, y que conducen a la formación final de ácido acético, oxígeno y peróxido de hidrógeno. De hecho este ácido ya ha sido utilizado como desinfectante en la industria farmacéutica y más recientemente en el sector de la salud (Stampi *et al.*, 2001).

Se han llevado a cabo investigaciones en donde se realiza un proceso de desinfección con ácido peracético por medio de una POA y luz uv para eliminar microorganismos y sustancias tóxicas por medio de radicales hidroxilo (Caretti, 2003). La reacción es la siguiente:

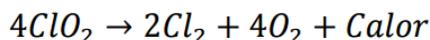


En donde obtenemos ácido acético, oxígeno y agua como productos finales.

Dióxido de cloro

El dióxido de cloro es un potente oxidante así como un biosida de amplio espectro y se usa ampliamente en la industria papelera como un agente blanqueador, como desinfectante y oxidante para el tratamiento de aguas especialmente en los Estados Unidos y la Unión Europea.

En concentraciones altas el ClO_2 reacciona violentamente con agentes reductores, además es un gas inestable que se descompone en cloro gas y oxígeno molecular con liberación de calor:



En presencia de luz UV el dióxido de cloro se descompone rápidamente para formar cloro, oxígeno y una variedad de compuestos oxiclорados transitorios que pueden ser altamente corrosivos (Peeters *et al.*, 1989), los productos resultantes de la descomposición de este compuesto pueden ser cloro (Cl^\cdot), cloritos (ClO^\cdot) o cloratos ($\text{ClO}^{\cdot 3}$) y dependiendo del tipo de reacción llevada a cabo es que variara el potencial de óxido-reducción. El potencia redox E_0 reversible para el ClO_2 en solución acuosa donde el producto es ion cloro (Cl^-) es -1.511 V, sin embargo, este potencial puede variar en función del pH y la concentración.

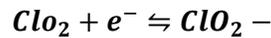
Reacción del dióxido de cloro

De forma similar al permanganato, según las condiciones del sistema y la naturaleza del agente reductor, el dióxido de cloro puede reducirse a distintos estados de oxidación. En un medio ácido, predomina la reducción a cloruro:



$$E^{\circ} \text{oxid} - \text{acid} = -1.95V$$

A elevado pH, ocurre preferentemente un intercambio de un electrón

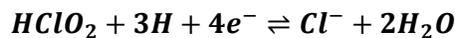


$$E^{\circ} \text{oxid} - \text{acid} = -1.16V$$

Dando el ion clorito, Berndt (1965), Myhrstad y Samdal (1969) han publicado la reducción de dióxido de cloro a ion clorito. Ambos estudios se realizaron en presencia a materia orgánica y pH moderado. Existe menos seguridad sobre la reducción del dióxido de cloro por sustancias inorgánicas tales como hierro, manganeso y ácido sulfhídrico. El ion clorito puede reaccionar con un protón formando el ácido cloroso.



En virtud de su potencial de oxidación, se considera como un agente oxidante fuerte



$$E^{\circ} \text{oxid} - \text{acid} = -1.57V$$

El hecho de que esta reacción no suele observarse en el tratamiento del agua, puede explicarse por la pequeña concentración de ClO_2H en el equilibrio, generalmente presente a un pH neutro, y por las energías de activación desfavorables.

Carbón activado como adsorbente

El carbón activado posee una estructura cristalina, presenta una composición altamente porosa y desarrolla áreas superficiales del orden de 500 a 1500 m² por gramo de carbón. Gracias a estas características y a que suele ser una técnica económica y sencilla, el carbón activado es altamente usado en los procesos de adsorción. Existen diferentes clasificaciones de acuerdo al tamaño del poro en el carbón activado, en donde los microporos son los más adecuados para retener compuestos más volátiles que el agua.

La adsorción es un proceso por el cual es posible extraer materia de un fluido y concentrarlo en una superficie sólida la sustancia adsorbida es llamada adsorbato y la superficie (generalmente sólida) se conoce como adsorbente. La adsorción llevada a cabo en este trabajo se conoce como adsorción física y tiene lugar gracias a las fuerzas de Van der Waals. La adsorción de una sustancia es llevada a cabo por la superficie activa de las partículas sólidas, para conocer el equilibrio de adsorción, así como las isotermas de adsorción (relación entre cantidad adsorbida y concentración del adsorbato), una de las isotermas más usadas es la isoterma de Freundlich cuya ecuación es:

$$\frac{x}{m} = KC_e^{1/n} \quad \text{Y una vez linealizada} \quad \log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

En donde:

$\frac{x}{m}$ = Masa del adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente, mg adsorbato/g carbón activado

K = Al factor de la capacidad de adsorción

$\frac{1}{n}$ = una constante empírica

C_e = La concentración en el equilibrio

Otra de las isothermas usadas con frecuencia es la isoterma de Langmuir, en la cual la adsorción ocurre en la superficie del adsorbente, y no existen enlaces entre el adsorbente y el adsorbato, esto debido a que este modelo simplifica la superficie del sólido en donde cada poro solo representa un espacio para que la molécula sea adsorbida, además no se presenta una adsorción reversible. Esta isoterma sigue la siguiente deducción.

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_a = K_a CN(1-\theta) \quad \text{Dónde: } N \text{ son los números de sitios totales}$$

$(1-\theta)$ es igual a los espacios ocupados

En este modelo la velocidad de desorción es proporcional al número de especies adsorbidas. Y una vez linealizada y despejada se obtiene que:

$$\frac{x/m}{X_m} = \frac{KC_e}{1+KC_e} \quad \text{O bien} \quad \frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{X_m K} + \frac{C_e}{X_m}$$

En donde X_m es igual a los gramos de sustancia para formar una monocapa sobre los gramos de carbón activado.

El carbón activado puede presentarse de formas diversas en gránulos, polvo, pellets o fibras. La actividad del carbón activada está dada por la naturaleza de la materia prima y del proceso de activación que presente durante su producción. Además la capacidad adsorbente se ve favorecida por la estructura y la interacción con adsorbatos polares y no polares, una vez determinada su estructura química.

Se han descrito dos tipos de estructuras para el carbón activado, donde la primera estructura está formada por dos planos muy similares al grafito compuesto de capas paralelas de átomos de carbono ordenada de forma hexagonal, y la segunda estructura es similar a un retículo tridimensional de hexágonos de carbono desordenados que son el resultado de un ordenamiento al azar.

El carbón activado es altamente usado en los tratamientos de agua debido a que es capaz de atrapar todo tipo de contaminantes orgánicos además de destruir el cloro libre residual que no reacciona una vez que este haya realizado su acción como desinfectante. El carbón activado ha sido probado en diferentes análisis para la remoción de contaminantes emergentes en agua residual, tanto en reactores de lodos activados como

en reactores con sistemas de membranas en donde la remoción de contaminantes orgánicos fue del 31 al 68% (Nguyen, L. N., *et al.*, 2012).

Fármacos en lodos residuales y tecnología para su remoción

En México la concentración de fármacos en lodos residuales no se incluye en la Normas Oficiales Mexicanas. Para efectos de control, uso y disposición final de lodos residuales y biosólidos se considera la NOM-004-SEMARNAT-2002. De acuerdo a esta norma, los lodos y biosólidos se clasifican en tipo: excelente y bueno en función de su contenido de metales pesados; y en clase: A, B y C en función de su contenido de patógenos y parásitos. Los límites máximos permisibles de metales pesados se establecen en la Tabla 1.10 .

Tabla 1.10 Límites máximos permisibles para metales pesados en lodos y biosólidos.

CONTAMINANTE (determinados en forma total)	EXCELENTES mg/kg en base seca	BUENOS mg/kg en base seca
Arsénico	41	75
Cadmio	39	85
Cromo	1 200	3 000
Cobre	1 500	4 300
Plomo	300	840
Mercurio	17	57
Níquel	420	420
Zinc	2 800	7 500

Los límites máximos permisibles de patógenos y parásitos en los lodos y biosólidos se establecen en la Tabla 1.11 .

Tabla 1.11 Límites máximos permisibles de patógenos y parásitos en lodos y biosólidos.

Clase	Indicador bacteriológico de contaminación	Patógenos	Parásitos
	Coliformes fecales NMP/g en base seca	<i>Salmonella spp.</i> NMP/g en base seca	Huevos de helmintos/g en base seca
A	Menor de 1 000	Menor de 3	Menor de 1(a)
B	Menor de 1 000	Menor de 3	Menor de 10
C	Menor de 2 000 000	Menor de 300	Menor de 35

Toxicidad aguda de fármacos

Con base a la Directiva 67/548 / CEE del Consejo de la Unión Europea, los fármacos se pueden dividir en cinco clases de toxicidad de acuerdo a los valores de CE50 y CL50:

- 0,1 mg/l extremadamente tóxico
- 0,1 - 1 mg/l muy tóxico
- 1 - 10 mg/l tóxico
- 10 - 100 mg/l perjudicial
- 100 mg/l no tóxico

En la base de datos Ecotox se encuentran disponibles 1,309 valores de la CE_{50} y CL_{50} . En la Tabla 1.12 se presenta la toxicidad de los fármacos en las bacterias, algas, organismos invertebrados y vertebrados que se encuentran en esta base de datos, (Bergmann, et al. 2011), y se seleccionaron sólo los fármacos de interés para este estudio.

Tabla 1.12 Toxicidad de diferentes clases de fármacos.

Acción farmacéutica	Fármacos	Extremadamente tóxico	Muy tóxico	Toxico	Perjudicial	No tóxico
		<0.1 mg/l	0.1-1.0 mg/L	1-10 mg/L	10-100 mg/L	>100 mg/L
Analgésicos	Naproxeno			B, A, I, V		
Antidepresivos	Fluoxetina	A, I	V			
Antiinflamatorio*	Ibuprofeno Fenoprofeno Diclofenaco Indometacina Ácido mefenámico	-	-	-	-	-
Beta-bloqueadores		B, I, V		A		
Hipertensión e infarto agudo al micocardio	Metoprolol					
Agentes reductores de lípidos	Ácido clofíbrico Gemfibrozil Fenofibrato		I	V	B, A	
B = Bacterias, A = Algas, I = Invertebrados, V = Vertebrados Fuente: Bergmann, et al. 2011. *La toxicidad de los compuestos antiinflamatorios se presenta en cada uno de los párrafos de los fármacos específicos.						

No se cuenta con una tecnología específica para la remoción de fármacos en lodos, la mayoría de los estudios han utilizado la tecnología convencional de estabilización de lodos, procesos térmicos y oxidación avanzada para investigar el destino de los fármacos durante su tratamiento.

Estabilización anaerobia

La estabilización anaerobia es un proceso biológico natural. La estabilización se produce cuando la materia orgánica se descompone en un ambiente libre de oxígeno. Las reacciones químicas que ocurren durante la estabilización son: hidrólisis, fermentación también llamada acidogénesis (formación de compuestos orgánicos solubles y ácidos orgánicos de cadena corta) y metanogénesis (la conversión bacteriana de ácidos orgánicos a metano y dióxido de carbono).

Es un proceso en el cual microorganismos descomponen material biodegradable en ausencia de oxígeno. Este proceso genera diversos gases, entre los cuales el dióxido de carbono y el metano son los más abundantes (dependiendo del material degradado). En biodigestores se aprovecha esta liberación de gases para luego ser usados como combustible. La intensidad y duración del proceso anaerobio varían dependiendo de diversos factores, entre los que se destacan la temperatura y el pH del material biodegradado.

En la etapa de metanogénesis, el ácido acético, el dióxido de carbono e hidrógeno son convertidos en biogás por metanógenos. El biogás consiste principalmente de metano y dióxido de carbono y puede ser usado como una fuente de energía renovable en una variedad de aplicaciones.

La estabilización anaerobia es usada para lograr diferentes propósitos, como un paso para el tratamiento de residuos, una medio para reducir los olores, una fuente de ingresos adicionales o una forma de mejorar la imagen pública. La estabilización anaerobia reduce las emisiones de gases de efecto invernadero mediante la captura y combustión del metano, la generación de energía renovable (reduciendo así la dependencia de los combustibles fósiles); (EPA, 2015).

Estabilización aerobia

La estabilización aerobia es un proceso en el cual microorganismos aerobios consumen los componentes orgánicos degradables de los lodos. Los objetivos de la estabilización aerobia incluyen la producción de un lodo biológicamente estable y al mismo tiempo una reducción de masa y volumen del mismo. El producto final debe ser un lodo mineralizado con buenas características de sedimentabilidad que pueda ser fácilmente espesado y deshidratado.

La estabilización aerobia se usa típicamente en instalaciones pequeñas de tratamiento. A diferencia de la estabilización anaerobia, con esta no se recupera energía y el proceso tiende a ser muy costoso debido a los gastos de energía asociados con la aeración continua. Sin embargo en plantas de tratamiento con una capacidad de diseño menor a 20,000 m³/d, la estabilización aerobia parece ser la mejor opción ambiental para la

estabilización de los lodos con menores costos de capital y con requerimientos operacionales más sencillos. La estabilización aerobia tiene una operación más flexible, menos probabilidades de fallas en el proceso y un potencial de olores bajo, comparado con la digestión anaerobia (Bernanrd y Gray, 2000).

Composteo y Vermicomposteo

Para la depuración del agua residual se han desarrollado tecnologías, las cuales al llevar a cabo los procesos de limpieza del agua generan lodos residuales. En algunas de estas plantas los lodos residuales son tratados parcialmente por medio de estabilización y deshidratación y disposición en relleno sanitario, sin embargo en la mayoría los lodos son dispuestos en los cuerpos receptores o en el suelo a cielo abierto. Esto hace necesario medidas de gestión ambiental como la investigación e implementación de mecanismos para tratar los lodos residuales, a fin de minimizar el impacto que puedan causar en el ambiente.

Bajo este contexto surge la necesidad de buscar métodos alternativos al convencional, que lo haga económicamente factible y auto sustentable su utilización para poder cumplir con las normas de emisión, protegiendo la salud de las personas y el medio ambiente, estos sistemas son el composteo y vermicomposteo.

Los compuestos emergentes como los fármacos se acumulan en el ambiente como cuerpos de agua y suelos, donde los lodos residuales son dispuestos regularmente ya sea para ser desechados o aprovechados en la agricultura. Cuando los compuestos farmacéuticos se van acumulando en el ambiente hay un riesgo potencial de que estos compuestos se dispersen a otros componentes ambientales de la flora y fauna, en donde se bio acumulen. El efecto de esta acumulación y dispersión no ha sido completamente investigado y se requiere de hacer investigaciones pertinentes para encontrar las posibles soluciones con métodos de tratamiento de lodos adecuados como el composteo y vermicomposteo.

Composteo

De acuerdo a Román *et al.*, 2013, el composteo es la suma de procesos metabólicos complejos que se llevan a cabo por microorganismos, en presencia de oxígeno, aprovechando el nitrógeno (N) y el carbono (C) para producir su propia biomasa. Los microorganismos generan calor y un sustrato sólido, con menos C y N, pero más estable, llamado composta. El proceso tiene cuatro fases de degradación, mesofílica, termofílica, mesofílica y de maduración, como puede observarse en la figura 1.

En la Figura 1.13 se muestran las cuatro fases de degradación de la materia orgánica durante el composteo.

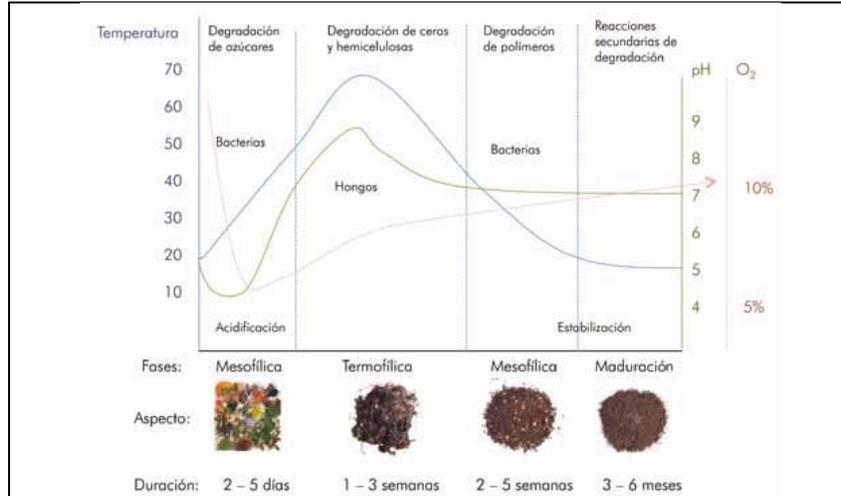


Figura 1.13 Fases de degradación durante el composteo.

Es también una solución de bajo costo y tecnológicamente efectiva para remediar suelos contaminados por residuos orgánicos peligrosos como los HTP, solventes, explosivos, pesticidas e HAP (Eweis et al. 2000; Semple et al., 2001).

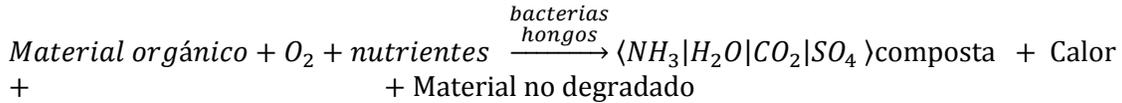
La eficiencia de este sistema lo convierte en un proceso que, logra una reducción significativa de patógenos, diluye la concentración de metales pesados y obtiene una estabilización del material orgánico, al que logra convertir en un sustrato que puede competir comercialmente con otros materiales como el peatmoss y tierras forestales.

De acuerdo a Zucconi, 1987, el composteo es un proceso bio-oxidativo controlado que involucra varias características: 1) Se realiza en sustratos orgánicos completamente heterogéneos y en estado sólido; 2) Incluye una fase termofílica en la que se involucra una producción de fitotoxinas que caracteriza el estado inicial de descomposición de la materia orgánica; 3) El proceso conduce hacia la producción de bióxido de carbono, agua, minerales y finalmente a una fase de curado o estabilización de la materia orgánica.

Durante el composteo se lleva a cabo una destrucción significativa de patógenos y produce un sustrato que puede ser utilizado como abono orgánico para mejorar la calidad del suelo o como sustituto de tierras orgánicas para mezclas de vivero, además de ser un excelente aportador de nutrientes esenciales a las plantas.

Durante el proceso de composteo los microorganismos transforman los materiales orgánicos en moléculas menos complejas, mediante reacciones metabólicas que oxidan las estructuras de carbono a dióxido de carbono y agua. No se produce una oxidación completa ya que una parte del material orgánico se transforma y otra no es biodegradable (Eweis et al., 2000).

El proceso de biodegradación aeróbica se puede describir mediante la siguiente ecuación descrita por Silva, et al., (2004):



El proceso de compostaje aerobio ocurre en fases distintas: En la primera de ellas se da una gran actividad de bacterias mesofílica quienes utilizan gran parte del carbono como fuente de energía expulsando CO_2 y generando calor debido a que las reacciones metabólicas son de naturaleza exotérmica. La generación de calor incrementa la temperatura lo que da paso a una segunda fase, en la cual la materia orgánica alcanza su estabilización a través de reacciones bioquímicas de oxidación llevadas a cabo por organismos de naturaleza termofílicas; En la última fase denominada de maduración, la temperatura disminuye actúan mohos y actinomicetos que contribuyen a la estabilidad del compost, (Tchobanoglous, 2000).

Vermicomposteo

Es un proceso de tratamiento innovativo para la biodegradación de los biosólidos y residuos sólidos municipales, sus objetivos son: Alcanzar la reducción de patógenos y producir un biosólido con calidad agrícola para ser usado como abono orgánico, (Donovan, 1981 y U.S.EPA, 2006).

Los desechos que se pueden procesar a través del vermicomposteo y que constituyen el alimento de las lombrices pueden ser materiales orgánicos de diverso origen. En el caso del lodo residual se puede considerar como alimento único y complementándolo con basura de jardín proveniente de las áreas verdes de la planta de tratamiento. El lodo residual de los lechos de secado puede llegar a tener una humedad del 10%, por lo que va a requerir de humectación al ingresarlo al proceso de vermicomposteo. En cambio los lodos residuales provenientes de los filtro prensa o banda tienen una humedad adecuada 80%, representan un sustrato homogéneo, suave, poroso. En ambos casos los lodos representan una fuente de microorganismos (bacterias, hongos, protozoarios, y rotíferos), además de nutrientes para las lombrices.

El vermicomposteo es un proceso de descomposición natural, similar al composteo termofílico, pero en este el material orgánico, además de ser atacado por los microorganismos (hongos, bacterias, actinomicetos y levaduras.) existentes en el medio natural, también lo es por el complejo sistema digestivo de la lombriz y a diferencia del composteo termofílico se lleva a cabo a temperatura ambiente.

Fármacos en lodos residuales

Las investigaciones sobre la caracterización y presencia de fármacos en lodos residuales son menores que las que se han realizado en el agua y en los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Se le ha dado seguimiento a la presencia de los fármacos tanto en lodo crudo como en el lodo tratado por métodos convencionales y se han utilizado algunas técnicas específicas para su remoción. Malborng *et al.*, 2015, investigó el efecto de diferentes tecnologías para remover los residuos farmacéuticos presentes en lodos de

aguas residuales. Los resultados aparecen en la Tabla 1.13 Trabajó con una mezcla de lodo primario y secundario (80:20), ambos lodos fueron colectados de la PTAR Nikvarn en Linköping Sweden. Se seleccionaron un total de 14 compuestos farmacéuticos: trimetoprima, previamente reportada por ser inestable durante la estabilización aerobia se utilizó como control positivo (Narumiya *et al.*, 2013). Ciprofloxacino, citalopram, diclofenaco, 17 β estradiol (E2), 17 α etilinestradiol (EE2), fluoxetina, ibuprofeno y sertralina fueron adquiridos de VWR (Radnor USA), carbamazepina, metoprolol, oxazepam, propranolol, tetraciclina, trimetoprima y los estándares internos carbamazepina¹³N¹⁵ e ibuprofeno D₃ fueron suministrados por Sigma Aldrich (St. Louis, USA).

Martín *et al.*, 2015, evaluó 22 compuestos farmacéuticos activos provenientes de diferentes terapias, mediante el uso de diversas tecnologías de estabilización de lodos y estimó los riesgos ambientales de la aplicación del producto final al suelo por la presencia de los compuestos farmacéuticos. Los compuestos farmacéuticos activos fueron: 6 drogas anti-inflamatorias no esteroideas (acetaminofén, diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno y ácido salicílico), 5 antibióticos (ciprofloxacino, norfloxacino, ofloxacina, sulfametoxazol y trimetoprima), 1 droga antiepiléptica (carbamazepina), 2 bloqueadores β (atenolol y propranolol), 1 estimulante nervioso (cafeína), 4 estrógenos (17 α etinilestradiol, 17 β estradiol, estriol y estrona) y 3 reguladores de lípidos (bezafibrato, ácido clofibrico y gemfibrozil).

Las tecnologías de estabilización de lodos evaluadas se muestran en la Tabla 1.15. Los compuestos farmacéuticos activos fueron analizados en lodo primario; lodo secundario; lodo deshidratado y digerido anaeróticamente de plantas de tratamiento anaerobio en mezcla de lodo (mezcla de lodo primario y secundario); lodo deshidratado digerido aeróticamente, de plantas de tratamiento aerobias; lodos de laguna de estanques de estabilización anaerobios de aguas residuales y en lodos de composta de plantas de composteo. Se realizó un ensayo de riesgo ambiental usando los valores de cociente de riesgo de acuerdo a la Guía Técnica de La Unión Europea. Los estudios de ensayo de riesgo establecen: riesgo bajo (RQ=0.01-0.1), riesgo medio (RQ=0.1-1), riesgo alto (RQ>1) (Hernando 2006).

Tabla 1.13 Tecnologías para el tratamiento de los fármacos en lodos residuales.

TECNOLOGÍA	RESULTADO
<p>Pasteurización. Es un método de pre tratamiento usado comúnmente en plantas de co-digestión, donde se tratan los residuos provenientes de rastros, este es un paso independiente que se usa conjuntamente con el proceso de estabilización, por ejemplo con estabilización anaerobia. Consiste en calentar el material arriba de 70°C por un periodo de tiempo, (30 min propone la SEPA), esto permite la eliminación de muchos patógenos,</p>	<p>Diez sustancias se redujeron ligera pero significativamente, de manera contraria ketoconazol y EE2 mostraron un pequeño pero significativo incremento; véase Tabla 1.2 Tabla 1.2 Tabla 1.2 (Malmborg, <i>et al.</i> 2015).</p>

por ejemplo la salmonella.	
Hidrólisis térmica. Es un proceso que se usa actualmente en varios países. El lodo se introduce en un reactor que se calienta a aproximadamente 165°C con una presión de 6 bares, estas condiciones se mantienen por 30 minutos para lograr la esterilización.	Cinco compuestos no se detectaron y se redujo significativamente la concentración de otras cuatro sustancias. Durante el tratamiento, incrementó el metoprolol y la progesterona. En contraste a otras metodologías, la hidrólisis térmica redujo los compuestos ácidos, reducción media (RM) de 46%, pero no redujo los compuestos básicos (RM+6%), la diferencia entre el tipo de ión fue significativa, véase. (Malmborg, et al. 2015).
Procesos de oxidación avanzada. Todos los procesos de oxidación avanzada se caracterizan por aprovechar la alta reactividad de los radicales hidroxilos durante el proceso. El proceso utiliza la reacción de fenton para producir radicales hidroxilos al adicionar ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno al lodo.	Diez compuestos se redujeron significativamente, mientras que la concentración del ibuprofeno incrementó ligeramente. Hubo una fuerte reducción en algunos de los compuestos que mostraron estabilidad en otros tratamientos, como carbamazepina, fluoxetina, metoprolol, propanolol y sertralina. La reducción media de las bases (-51%) fue significativamente mejor que la de los ácidos (+1%) (Malmborg, et al. 2015).

Tabla 1.3 Tecnología para el tratamiento de los fármacos en lodos residuales (Continuación).

TECNOLOGÍA	RESULTADO
Tratamiento de amoníaco. El mecanismo principal de inactivación por amoníaco no se ha establecido actualmente, se mezcla amoníaco disuelto o urea con el lodo estabilizado anaeróbicamente o deshidratado, el tiempo de exposición depende de la concentración de amoníaco, como no todo el amoníaco se consume durante el tratamiento se puede evitar el riesgo de la regeneración bacteriana.	Nueve sustancias se redujeron durante el tratamiento, se redujo oxazepam y atenolol, la tetraciclina se redujo completamente. Las concentraciones de los compuestos ácidos, furosemida y naproxeno incrementaron durante este tratamiento, en consecuencia este tiene una tendencia a reducir más eficientemente los compuestos básicos (RM-27%) a diferencia de los compuestos ácidos (RM+11%) (Malmborg, et al. 2015).
Estabilización anaerobia. La estabilización anaerobia puede ser aprovechada como un método de esterilización si se realiza a una temperatura y a un tiempo de exposición	La trimetoprima se redujo por debajo de los límites de cuantificación, ocho sustancias fueron significativamente reducidas con las dos temperaturas usadas, citalopram, E2 y furosemida también se redujeron. El nivel

<p>similar al de la estabilización seca termofílica.</p>	<p>de fluoxetina y sertralina incrementó en los dos tratamientos, E2 fue la excepción ya que mostró una escasa reducción de 18 y 27% en el reactor mesofílico y en el reactor termofílico respectivamente (Malmberg, <i>et al.</i> 2015).</p>
<p>Estabilización anaerobia. Carballa, <i>et al.</i> 2007, investigó el comportamiento de 13 productos farmacéuticos y productos de cuidado personal durante la estabilización anaerobia de lodos residuales. Se realizaron dos procesos en paralelo uno en rango mesofílico (37°C) y otro en rango termofílico (55°C). Se usó una mezcla 70:30, V/V de lodo primario y secundario colectado del espesador y del flotador. El digestor mesofílico fue operado en un TRS de 30 días (5 meses), 20 días (4 meses) y 10 días (2 meses) y el reactor termofílico fue operado 20 días (6 meses), 10 días (3 meses) y 6 días (2 meses).</p>	<p>El compuesto que se removió mejor fue el naproxeno con eficiencias de alrededor del 80 al 99%, el ibuprofeno se removió del 30 al 60% y la remoción del diclofenaco incremento a través del tiempo hasta un 80%, esto debido a la aclimatación del lodo para la eliminación de este fármaco.</p> <p>La estabilización del lodo incrementó cuando se operó a baja carga de materia orgánica y alta temperatura.</p> <p>En la remoción de los productos de cuidado personal y farmacéuticos no influyó el tiempo de retención de sólidos ni la temperatura.</p>

Tabla 1.14 Destino de los residuos farmacéuticos después de las tecnologías.

Sustancias		Pasteurización	HT	POA	Tratamiento de amoníaco	Digestión en seco	DAT	DAM
Sustancias enriquecidas	carbazepina	92	95	53 ^a	95	94 ^b	93	85
	citalopram	82 ^a	118	75 ^a	82 ^a	103	65 ^a	89 ^b
	diclofenaco	82 ^a	52 ^a	92	124	116	76 ^a	75 ^a
	E2	89	<24 ^c	83	117	247 ^b	73 ^a	82 ^b
	E1+E2	106	58 ^a	77	105	123	93	108
	EE2	124 ^a	<9 ^c	99	106	134	83	98
	fluoxetina	76 ^a	91	50 ^a	83 ^a	96 ^a	117 ^a	122 ^a
	ibuprofeno	83	77 ^a	118 ^a	93	91	83 ^a	72 ^a
	metoprolol	70 ^a	162 ^a	40 ^a	72 ^a	100	108	80 ^a
	oxazepam	60	<3 ^c	170	21 ^a	<0.1 ^c	15 ^a	16 ^a
	propranolol	74 ^a	114	53 ^a	85 ^a	98	99	98
	sertralina	84 ^a	85	62	82 ^a	97	220 ^a	213 ^a
	tetraciclina	ND	ND	ND	<25 ^c	<25 ^c	ND	ND
trimetoprima	67 ^a	107	40 ^a	70 ^a	0.3 ^a	<0.1 ^c	<0.1 ^c	
Sustancias no enriquecidas	amlodipino	77 ^a	<8 ^c	43 ^a	64 ^a	52 ^a	55 ^a	65 ^a
	atenolol	82 ^a	105	48 ^a	<73 ^c	156	61 ^a	32 ^a
	cafeína	90 ^a	99	70 ^a	61 ^a	223 ^a	<0.4 ^c	0.7 ^a
	E1	115 ^b	75 ^a	74 ^a	103	96	103	122
	furosemda	145 ^b	90	104	149 ^a	268 ^a	55 ^b	50 ^a
	hidrocloruro	87	1 ^a	74 ^b	175 ^b	300 ^a	11 ^a	19 ^a
	ketoconazol	114 ^a	145	41	79 ^a	51 ^a	149 ^a	124 ^b
	naproxeno	109	118	112	836 ^a	193	4 ^a	13 ^a
	progesterona	ND	319 ^a	ND	84	12 ^a	ND	ND
warfarina	130	<57 ^c	117	ND	ND	105	116	

ND: no detectado antes o después del tratamiento, ^a efecto significativo a un nivel del 95%, ^b efecto significativo a un nivel del 90%, ^c por debajo del límite de cuantificación después del tratamiento; todo el efecto significativo a un nivel de 95%. (Malmberg et al., 2015).

Tabla 1.5 Niveles de concentración (rango $\mu\text{g}/\text{kg dm}$), media ($\mu\text{g}/\text{kg dm}$) y RSD (%) de los compuestos farmacéuticos en lodos residuales de diferentes plantas de tratamiento.

Compuestos farmacéuticos	AnTP + CP						AnWSP						AeTP															
	Lodo primario (n=4)			Lodo secundario (n=4)			AnD (n=4)			Composta (n=4)			Lodo de laguna (n=4)			Mezcla de lodo (n=4)			AeD (n=4)									
	Rango	media	RSD	Rango	media	RSD	Rango	media	RSD	Rango	media	RSD	Rango	media	RSD	Rango	media	RSD	Rango	media	RSD							
acetaminofén	<LOD	21.5	5.36	200	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	5.97	105	40	111	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---					
diclofenaco	<LOD	<LOD	---	18.7	35.3	26.4	26	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	1.6	<LOD	200	<LOD	6.47	1.09	22.1	<LOD	<LOD	---				
ibuprofeno	<LOD	99.1	49.7	86	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	147	46	118	<LOD	21.9	6.34	143			
ketoprofeno	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---				
naproxeno	14.8	36.8	25.8	44	<LOD	37.2	9.31	200	<LOD	9.5	<LOD	200	<LOD	49	21.5	118	<LOD	65.5	30	93	<LOD	84.4	31	108	<LOD	20.3	7.72	113
Ácido salicílico	365	1265	705	60	117	383	227	50	<LOQ	27	17.9	55	16.9	264	115	103	69.7	259	173	56	186	520	318	36	17.6	103	46.2	64
ciprofloxacino	353	2097	1078	70	1574	2256	1913	19	<LOD	24	<LOD	200	<LOD	36.5	9.13	200	<LOD	451	113	200	604	2660	1290	55	30.3	2759	689	154
norfloxacino	<LOD	2538	891	133	2199	4328	354	27	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	1580	804	83	<LOD	2220	424	191			
ofloxacino	<LOD	432	202	97	239	899	559	55	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	72.9	18.2	200	90.4	412	163	70	<LOD	339	78.4	159		
sulfametoxazol	2.33	20.1	9.81	81	16.1	24.7	19	21	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	4.35	1.09	200	1.87	21.1	8.61	81	<LOD	4.46	1.84	110		
trimetoprima	7.09	16.4	11.3	34	9.60	31.2	17.7	57	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	13.2	3.29	200	3.52	131	24	197	0.66	6.83	2.94	64		
carbamazepina	4.68	106	32	154	3.99	6.86	5.85	22	0.18	1.07	0.64	66	0.13	3.11	1.27	101	<LOD	64.9	17	188	7.73	250	48.9	181	1.32	10.4	3.91	76
atenolol	0.53	23.4	8.70	117	<LOD	24.3	8.62	124	<LOD	3.59	220	70	0.99	2.39	1.74	33	3.49	45.6	24.4	81	<LOD	21.3	8.55	99	<LOD	1.02	0.44	112
propranolol	<LOD	5.70	3.34	72	11	18.1	14	22	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	13.4	5.01	127	<LOD	4.75	1.07	159			
cafeína	23.8	286	119	97	39.2	140	85.4	51	19.7	61.9	35.6	55	<LOD	<LOD	---	<LOD	141	53.4	116	<LOD	139	30	165	<LOD	<LOD	---		
17 α etiniestradiol	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	67.9	97.8	83.9	15	33.2	119	71.3	61	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	483	183	113	
17 β estradiol	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	
Estriol	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	48.8	23.4	117	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---
Estrona	314	887	599	324	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---
bezafibrato	45.8	185	108	56	4.68	30.7	16.9	63	2.63	5.46	3.59	35	1.52	5.05	2.78	56	5.85	99.7	48	90	41.2	420	214	69	42.6	102	84.1	23
Ácido clofibrato	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	<LOD	<LOD	---	
gemfibrozil	<LOD	159	99.9	73	221	480	375	32	7.04	29.3	21.5	46	<LOD	38.9	15.1	125	2.04	121	54.4	113	<LOD	586	141	150	<LOD	47.2	11.6	185

AnD: lodo deshidratado y digerido anaeróticamente, AnTPS: planta de tratamiento anaerobio, AeD: lodo deshidratado digerido aeróticamente, AeTPs: planta de tratamiento aerobia, AnWSP: lodos de laguna de estanques de estabilización anaerobios de aguas residuales, CPs: plantas de composteo, <LOD menor a límite de detección (Martín, et al. 2015).

La droga antiinflamatoria presente en mayor concentración en todos los tipos de lodos estudiados fue el ácido salicílico, esto debido a su uso extendido en diversas industrias y en productos domésticos incluyendo: cosméticos, productos de cuidado personal, conservadores de alimentos, etc., (Mikami, *et al.* 2002).

Los compuestos farmacéuticos activos encontrados en mayor concentración fueron las fluoroquinolonas (arriba de 2759, 4328 y 899 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en peso seco para ciprofloxacino, norfloxacino y ofloxacino, respectivamente), mientras que los antibióticos sulfametoxazol y trimetoprima fueron encontrados en concentraciones arriba de 24.7 y 131 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en peso seco respectivamente. Esta distribución puede ser explicada tomando en cuenta el amplio uso de las fluoroquinolonas en humanos y en medicina veterinaria.

Con respecto a los estrógenos, estrona y 17α etinilestradiol, estos fueron encontrados a altas concentraciones (arriba de 887 y 483 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en peso seco respectivamente), lo cual puede ser explicado por la tendencia que tienen a acumularse en fase sólida (Paterakis 2012). Sin embargo, excepto en el caso del 17α etinilestradiol (60%) está frecuencia de detección fue menor del 10%. Únicamente el estrógeno 17β -estradiol no fue detectado en una de las muestras analizadas.

Los otros grupos de compuestos terapéuticos estudiados (antiepilépticos, estimulantes del sistema nervioso, bloqueadores β y reguladores de lípidos estuvieron presentes en concentraciones medias en el rango de 0.44 a 214 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en peso seco).

Las muestras más contaminadas fueron lodo primario, lodo secundario y lodo mezclado, la concentración promedio de los compuestos estudiados en este tipo de lodos fue: 179, 310 y 142 $\mu\text{g}/\text{kg}$ peso seco respectivamente, mientras que la concentración media encontrada en los otros tipos de lodos residuales fue de 70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ peso seco (lodo digerido aeróbicamente), 63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ peso seco (lodo de laguna), 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ peso seco (lodo de composta) y 8 (lodo digerido anaeróbicamente).

Los valores RQ de cada compuesto farmacéutico activo fueron menores de 1 en todas las muestras de lodos estudiados. Únicamente el compuesto estrogénico 17α etinilestradiol mostró riesgo medio (valores RQ de 0.09, 0.10, 0.42 y 0.82 en suelo modificado con lodos digeridos anaeróbicamente, lodo compostado, lodo digerido aeróbicamente y lodo de laguna respectivamente). Los demás compuestos no representan un riesgo potencial ($\text{RQ} < 0.1$). Estos resultados sugieren que la presencia de los compuestos farmacéuticos activos en los lodos de aguas residuales no ejerce efectos agudos en los organismos terrestres cuando el lodo se aplica en el suelo.

Sin embargo con la presencia del 17α etinilestradiol se exceden los valores límites ($\text{RQ} > 1$) en todos los tipos de lodos que se aplican al suelo generando una toxicidad crónica, los valores de RQ son 548, 779, 1196 y 5298 en lodo digerido anaeróbicamente, lodo compostado, lodo digerido aeróbicamente y lodo de laguna respectivamente. Estos resultados muestran que independientemente del tratamiento aplicado al lodo se espera un riesgo ambiental crónico al aplicar el lodo en el suelo. Por lo tanto los lodos de aguas residuales que contengan el 17α etinilestradiol deben ser monitoreados antes de su aplicación a las tierras de agricultura.

La mejor tecnología para la remoción de fármacos fue la estabilización anaerobia según Malmborg, *et al.*, 2015, por lo que nos enfocaremos a analizar las remociones obtenidas para

los fármacos en estudio mediante el uso de esta tecnología. En la Tabla 1.16 Tabla 1.4 podemos observar la concentración inicial de los fármacos en muestras de lodo problema, los cuales fueron tratados por estabilización anaerobia, los porcentajes de remoción obtenidos y reportados en literatura con su respectiva referencia.

Tabla 1.16 Porcentaje de remoción de los fármacos de estudio según la literatura usando estabilización anaerobia.

ESTABILIZACIÓN ANAEROBIA		
Fármaco	% de remoción	Referencia
Naproxeno (20µg/kg)	80-99	(Carballa, <i>et al.</i> ,2007)
Ibuprofeno (20µg/kg)	30-60	
Diclofenaco (20µg/kg)	80	
Ácido mefenámico (350µg/kg)	<50	(Narumiya, <i>et al.</i> 2013)
Metoprolol (10µg/kg)	ND	
Ácido clofíbrico (3.94µg/kg)	ND	(Martín, <i>et al.</i> 2015)
Gemfibrozil	73	
Fluoxetina (51,000µg/kg)	-122	(Malmborg, <i>et al.</i> 2015)
Fenoprofeno (9400µg/kg)	64	(Suanon, <i>et al.</i> 2017)
Indometacina (11,000µg/kg)	-200	(Sun, <i>et al.</i> 2016)

En la Tabla 1.16 observamos que el naproxeno tiene una remoción muy alta (>85%), diclofenaco, gemfibrozil y fenoprofeno, tienen una alta remoción (>60%), el ibuprofeno y el ácido mefenámico tienen una remoción media (del 40% al 60%), mientras que la fluoxetina e indometacina no se remueven sino más bien se concentran, por lo que se reportan con el signo menos. Malborn, et al. 2015 sugiere que este incremento en la fluoxetina es debido probablemente a una mejora en la extracción del lodo digerido con respecto al lodo no tratado. Mientras que Sun, *et al.*, 2016, se lo atribuye a una pobre remoción en el proceso de tratamiento de aguas residuales debido a la falta de bacterias encargadas de degradar los productos farmacéuticos y de cuidado personal en la comunidad microbiana de los lodos activados.

2. Metodología

2.1 Selección del sistema de tratamiento para remoción de compuestos emergentes y nutrientes que presente las mejores eficiencias para su evaluación a escala piloto y evaluación en laboratorio de otros sistemas avanzados, biológicos y de oxidación avanzada.

2.1.1 Selección del sistema de tratamiento biológico con biomasa inmovilizada y elaboración del prototipo del biorreactor.

Para seleccionar, diseñar y elaborar un prototipo de biorreactor con biomasa inmovilizada para remoción simultánea de materia orgánica, nutrientes y compuestos emergentes en aguas residuales se realizará un análisis comparativo de las remociones de compuestos emergentes y de nutrientes, obtenidos en los estudios realizados en la primera y segunda fase de este proyecto, se seleccionará el mejor sistema y se realizará su escalamiento a nivel planta piloto. Se realizará el diseño y se elaborará el prototipo de reactor con una capacidad de 0.2-0.5 L/s.

2.1.2 Evaluación del desempeño de un sistema de reactores con biomasa suspendida, anóxico y aerobio con membrana sumergida.

Descripción del sistema experimental

El sistema experimental (
Figura 2.1 y

Figura 2.2) estuvo conformado por dos reactores con biomasa suspendida, uno anóxico y otro BRM aerobio operados en serie. El reactor anóxico tenía forma de un prisma rectangular elaborada de acrílico y contó con dos agitadores tipo propela para mantener la biomasa en estado suspendido. Las dimensiones de este reactor fueron 0.33 m de largo, 0.18 m de ancho y 0.22 m de altura; el volumen efectivo ($V_{efectivo}$) fue de 9 L. El agua residual utilizada como modelo en este estudio se alimentaba de forma continua al reactor anóxico mediante una bomba peristáltica, posteriormente el licor mezclado fue transferido mediante otra bomba peristáltica al reactor aerobio. El reactor aerobio tenía una forma cilíndrica, fue

elaborado de acrílico, con un diámetro de 0.215 m y una altura de 0.593 m; su Vefectivo fue de 17 L. En el interior del reactor aerobio fue sumergido un módulo de membrana de ultrafiltración de tipo fibra hueca elaborada de polisulfona (General Electric), las propiedades del módulo de membrana se presentan en la Tabla 2.. En la parte inferior del módulo se instalaron cuatro difusores de piedra porosa que suministraban aire con el objetivo de proveer oxígeno a los microorganismos, permitir un mezclado homogéneo en el reactor y minimizar el ensuciamiento de las membranas. La aireación fue controlada por medio de una válvula garantizando una concentración de oxígeno disuelto (OD) mayor de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para la obtención del permeado se utilizó una bomba de diafragma y para el retrolavado una bomba peristáltica. El control de los ciclos de succión y de retrolavado se realizaba mediante dos válvulas solenoides conectadas a un temporizador. El ciclo de succión fue de 10 minutos y el de retrolavado fue de 1 minuto. La biomasa del reactor aerobio se recirculaba al reactor anóxico mediante una bomba peristáltica aplicando una relación de recirculación (caudal de recirculación/caudal del afluente) de 1.0.

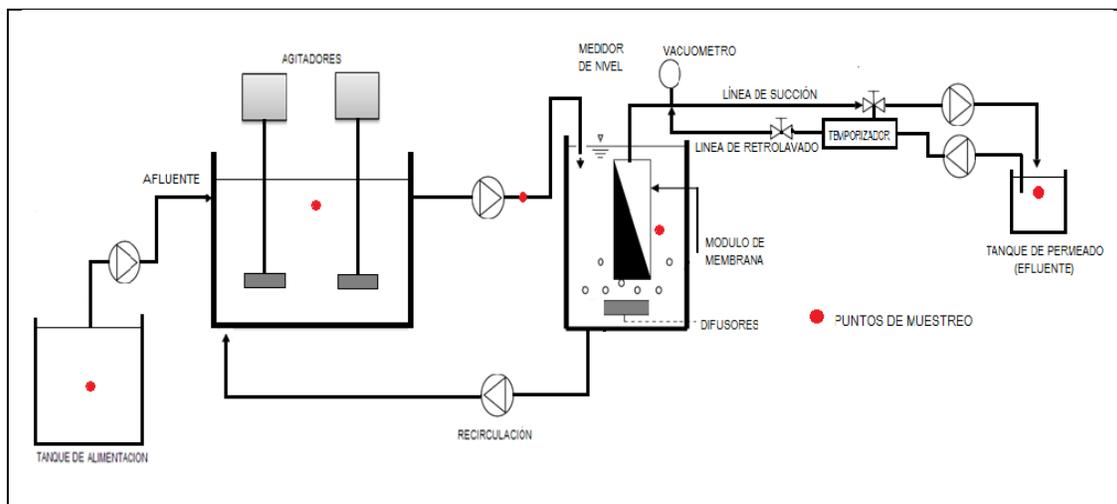


Figura 2.1 Diagrama conceptual del sistema experimental.

Tabla 2.1 Propiedades del módulo de membrana.

Propiedades de la membrana	
Tamaño de corte molecular	300 kDa Ultrafiltración
Área superficial	0.36 m ²
Presión mínima dealimentación	517 kPa
Rango de temperatura	0-80°C
Rango de pH	2-13
Lummen	1.0 mm
Rango nominal	30 cm
Material	Polisulfona



Figura 2.2 Sistema experimental en operación.

Procedimiento experimental y seguimiento del proceso biológico

El agua residual utilizada como modelo para realizar el estudio provenía de una unidad habitacional, la cual se transportaba al laboratorio y se acumulaba en un tanque de 150 L de volumen en el cual se llevaba a cabo una sedimentación de los sólidos suspendidos. Los dos reactores del sistema experimental se inocularon con biomasa proveniente del reactor de lodos activados (aeración extendida) de una planta de tratamiento de aguas residuales con una concentración de SST alrededor de $3,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y después empezó la alimentación con el agua residual modelo previamente sedimentada. El sistema experimental fue operado por 291 días. Durante la fase de la aclimatación de la biomasa al sustrato del agua residual modelo y a las nuevas condiciones de operación y la primera fase experimental, se mantuvo un caudal (Q) del influente de $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, con tiempos de residencia hidráulica (TRH) de 4.9 y 8.5 horas en el reactor anóxico y aerobio respectivamente. El tiempo de retención de sólidos (TRS) fue de 30 días. Durante la segunda fase experimental el caudal de alimentación fue mayor, de $3.3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, con TRH de 3.0 y 5.1 horas en el reactor anóxico y aerobio respectivamente; el TRS fue de 20 días. Para la última fase experimental el caudal de alimentación fue de $5.63 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, con TRH de 1.60 h en el reactor anóxico y 2.7 h en el aerobio; el TRS fue de 10 días. Para lograr los TRS deseados se realizaban extracciones periódicas de biomasa desde el reactor aerobio.

En la Tabla 2.2 se presentan los parámetros de operación durante las diferentes fases del período experimental, que permitieron evaluar el desempeño del sistema.

Tabla 2.2 Parámetros de operación del sistema.

Fase experimental	Q, L·h ⁻¹	Anóxico		Aerobio		TRS, d
		SSTLM, mg·L ⁻¹	TRH, h	SSTLM, mg·L ⁻¹	TRH, h	
Aclimatación	2.0	2,000	4.9	4,000	8.5	30
Primera fase	2.0	2,000	4.9	4,000	8.5	30
Segunda fase	3.3	1,500	3.0	3,000	5.1	20
Tercera fase	5.6	1,000	1.6	3,000	2.7	10

Unas semanas después del arranque del sistema experimental comenzó el muestreo para realizar el seguimiento de los parámetros de calidad del agua y de la concentración de la biomasa en los reactores.

Los parámetros de calidad del agua como son DQO, nitrógeno amoniacal (N-NH₄), nitritos (N-NO₂), nitratos (N-NO₃), fósforo (P-PO₄), y los contaminantes emergentes (CE) se determinaban en cada punto de muestreo con la frecuencia que se presenta en la

Tabla 2.3 Los parámetros pH, temperatura y OD se determinaban diariamente. Los sólidos suspendidos totales (SST) y los sólidos suspendidos volátiles (SSV) se determinaban una vez por semana en los dos reactores del sistema experimental.

La evaluación de la remoción de compuestos emergentes se realizó mediante la adición de los compuestos emergentes seleccionados para este estudio al agua residual modelo (fluoxetina, ácido mefenámico y metoprolol) ajustando su concentración en el agua a las reportadas en la literatura para aguas residuales: 2 µg·L⁻¹ para la fluoxetina y 5 µg·L⁻¹ para el ácido mefenámico y el metoprolol.

Los compuestos emergentes que se adquirieron de Sigma-Aldrich y tuvieron un grado de pureza >98%. Se prepararon soluciones concentradas de los compuestos, de las cuales se adicionaban cantidades previamente calculadas al agua residual.

Tabla 2.3 Parámetros de muestro en los diferentes puntos del sistema.

Parámetro	Frecuencia	Afluente	Reactor anóxico	BRM aerobio (BRM)	Efluente reactor anóxico	Efluente BRM aerobio (MBR)
pH	Diario		X	X		
Temperatura	Diario		X	X		
OD	Diario		X	X		
DQO	3 semana	X			X	X
$N-NH_4^+$	3 semana	X			X	X
$N-NO_2^-$ y $N-NO_3^-$	3 semana	X			X	X
P- PO_4	2 semana	X			X	X
NTK	2 semana	X			X	X
SST	1 semana		X	X		
SSV	1 semana		X	X		
CE	1 semana	X			X	X

Técnicas analíticas

En la Tabla 2.4 se muestran las técnicas analíticas que se utilizaron para determinar cada parámetro físico-químico y biológico.

Tabla 2.4 Técnicas analíticas para la determinación de parámetros físico-químicos y biológicos.

Parámetro	Técnica
pH	Medición directa de acuerdo a la NMX-AA-008-SCFI-2000
Temperatura	Medición directa de acuerdo a la NMX-AA-007-SCFI-2000
OD	Medición directa de acuerdo a la NMX-AA-012-SCFI-2000
DQO	Espectrofotometría de acuerdo a 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 de acuerdo a la NMX-AA-026-SCFI-2001.
N-NO ₂	Espectrofotometría HACH y de acuerdo a la NMX-AA-099-SCFI-2006
N-NO ₃	Espectrofotometría HACH y de acuerdo a la NMX-AA-079-SCFI-2001
P-PO ₄	Espectrofotometría HACH 8048, de acuerdo a la NMX-AA-029-SCFI-2001
SST	Método gravimétrico de acuerdo a la NMX-AA-34-SCFI-2001 y Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, No. 2540 (2001).
SSV	Método Gravimétrico de acuerdo a la NMX-AA-34-SCFI-2001 y Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, No. 2540 (2001).
CE	Cromatografía de gases acoplado a masas

Pruebas abióticas

Para definir las condiciones hidrodinámicas óptimas y disminuir los efectos de ensuciamiento del módulo de membrana se realizaron las pruebas para la determinación de las presiones críticas y subcríticas con el método de flux escalonado reportado por Denfrance y Jaffrin (1999). Las pruebas se realizaron con agua desionizada como se muestra en la Figura 2.3 , con el objetivo de observar el comportamiento del módulo de membrana sin material colmatante y posteriormente con agua residual y biomasa (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), la cual presentaba una cantidad de SSTLM de 4,000 mg·L⁻¹.



Figura 2.3 Fotografía del BRM con agua desionizada.



Figura 2.4. Fotografía del BRM con biomasa.

2.1.3 Remoción de fármacos mediante oxidación electroquímica

Reactivos y materiales

Los fármacos carbamazepina, propranolol y sulfametoxazol fueron grado reactivo (pureza 99 %, marca Sigma-Aldrich). Las sales Na_2SO_4 , 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.

Preparación de la soluciones

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.

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 de a 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.

Sistemar experimental - reactor electroquímico con saturación de oxígeno

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 2.5.

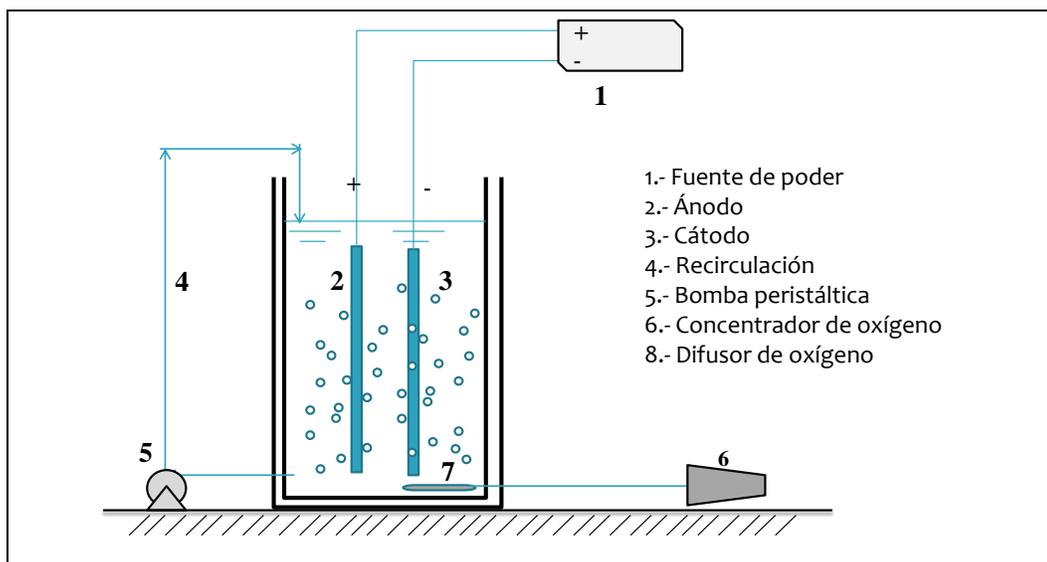


Figura 2.5 Esquema del sistema experimental con saturación de oxígeno.

Análisis

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, 279 y 230 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 HPLC 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. Los tiempos de retención, límites de detección, de cuantificación y porcentaje de recuperación en la extracción en fase sólida se presentan en la Tabla 2.5, para cada compuesto farmacéutico.

Tabla 2.5 Tiempos de retención, límites de detección, de cuantificación y porcentaje de recuperación en la extracción en fase sólida.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Coefficiente de correlación (R ²)	LDD (mg/L)	LDC (mg/L)	Recuperación EFS (%)
SMX	2.86	0.99	0.014	0.152	91.47 ± 5.8
PRO	3.93	0.99	0.056	0.317	82.19 ± 5.6
CBZ	9.01	0.99	0.013	0.175	95.78 ± 1.4

Intervalo de concentración: 0.1 – 15 mg/L

LDD = límite de detección

LDC = límite de cuantificación

EFS = extracción en fase sólida

Determinación de especies reactivas de oxígeno (ERO)

Los procesos de oxidación avanzada se caracterizan por la producción de especies químicas altamente oxidantes como lo son los radicales hidroxilo (•OH), aniones superóxido (O₂^{•-}), radicales hidroperoxilo (OH₂[•]), oxígeno singlete (¹O₂) etc. Estas especies reactivas de oxígeno (ERO) interactúan con los compuestos, provocando su degradación. Las ERO comprenden no solo radicales libres como el •OH, O₂^{•-} o OH₂[•]; sino también los no-radicales como ¹O₂, H₂O₂ y O₃ (Fernandez Castro et al. 2015). Debido a la alta reactividad de estas especies, y por consecuencia su muy bajo tiempo de vida (10⁻¹⁰ s para el •OH) es difícil su cuantificación y detección. Las pruebas indirectas fundamentadas en el uso de compuestos secuestradores de ERO han sido las más utilizadas para su detección. En estas pruebas, los compuestos utilizados reaccionan selectiva y sensitivamente con la ERO en estudio, por lo que estos se puede cuantificar ya sea por la pérdida de un reactivo o por la generación de un producto. Las pruebas indirectas para la cuantificación de ERO se pueden dividir en: i) pruebas basadas en espectrometría de fluorescencia, en las cuales la reacción entre el compuesto utilizado y la ERO genera productos que presentan fluorescencia cuando son excitados a una longitud de onda determinada; ii) pruebas fundamentadas en quimioluminiscencia, en ellas la reacción química entre el reactivo y la ERO libera energía en

forma de fotones; iii) pruebas de resonancia paramagnética electrónica (RPE), en las cuales las ERO con electrones desapareados son sometidos campos magnéticos por lo cual el espín del electrón se alinea de cierta manera, estas orientaciones presentan diferentes energías con las cuales se puede caracterizar y cuantificar a las ERO; iv) métodos de *spin-trapping*, en ellos cierto compuesto reacciona con el electrón desapareado del radical libre o con los radicales, lo cual resulta en una respuesta que se relaciona con la ERO; v) análisis electroquímicos basados en voltametría cíclica y cronoamperometría (Fernández- Castro et al. 2015). Por lo general, estas pruebas son costosas y requieren procedimientos complejos (García-Gómez et al. 2014).

La N,N-Dimetil-4-nitrosoanilina (RNO) es una molécula orgánica que presenta un color amarillo intenso por lo cual es fácilmente detectable por medio de espectrofotometría UV-Vis a una longitud de onda de 440 cuando se encuentra a un pH de 6 -10. Este compuesto actúa como un *spin trap* por lo que puede ser selectivamente degradado por $\cdot\text{OH}$. El RNO no reacciona con O_2^- ni peróxidos; sin embargo sí lo hace con O_3 , HClO o ClO^- . (Muff *et al.* 2011, Daghbir *et al.* 2013). Este compuesto ha sido ampliamente utilizado como prueba selectiva de producción de $\cdot\text{OH}$ en diversos POA como procesos fotoelectrocatalíticos (Daghbir *et al.* 2013), electroquímicos (Chen *et al.* 2015, Dai *et al.* 2016) y fotocatalíticos (Kim *et al.* 2013).

El mecanismo de reacción que se propone involucra la interacción del $\cdot\text{OH}$ con el grupo nitroso de la RNO como lo muestra la Tabla 2.6:

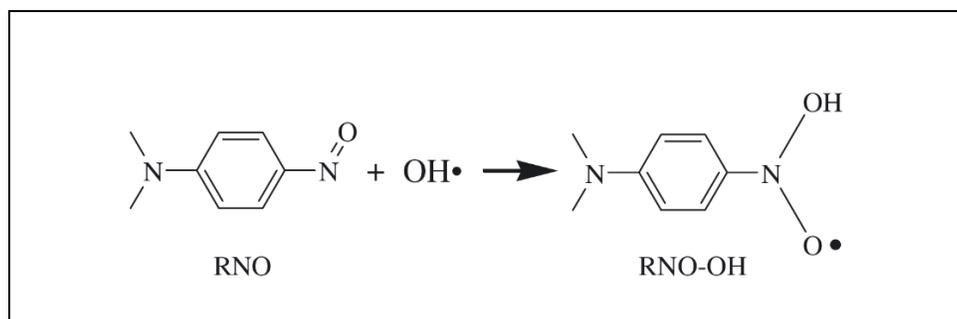


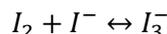
Figura 2.6 Mecanismo propuesto de la oxidación de la RNO por $\cdot\text{OH}$ (García-Castro et al. 2015).

Considerando que la RNO puede ser degradada por otras especies como O_3 , HClO y ClO^- además del $\cdot\text{OH}$, su blanqueamiento debe de ser aplicado como una prueba para evaluar la capacidad del proceso de generar ERO (Simoense *et al.* 2010).

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^- estos están en presencia de oxidantes en solución, reaccionan produciendo yodo. Cuando los iones yoduros están en exceso, I_2 reacciona con exceso de ellos generado I_3^- 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).

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. El cromatógrafo fue marca PerkinElmer Clarus 680, utilizando una columna capilar Elite-5MS (30 m x 250 μm), He como gas de arrastre y operaba 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 realizó la 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 agitaron 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.

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 *Vibrio 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 EC_{50} (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. En la presente investigación, se determinó el valor de EC_{50} de los tres fármacos en solución de manera independiente y de manera conjunta. Posteriormente, se determinaron las UT después de cierto tiempo de reacción durante el proceso de electrooxidación variando el electrolito soporte (Na_2SO_4 , NaCl o NaBr).

2.1.4 Sistema combinado anaerobio-anóxico-aerobio-MBR híbrido;

Sitio donde se realizó la experimentación:

El trabajo experimental se realizó en el laboratorio de la subcoordinación de tratamiento de aguas residuales del Instituto Mexicano de la Tecnología del Agua (IMTA), en Jiutepec, Morelos. El experimento se dividió en cuatro etapas.

Caracterización del agua residual a tratar

Se decidió usar el agua residual municipal proveniente de la unidad habitacional que se encuentra el paraje Texcal, ubicada en el municipio de Jiutepec estado de Morelos, ya que es un lugar cercano al lugar donde se realizó el experimento.

Unidad experimental

Diseño de la unidad experimental

Se instaló a escala piloto un prototipo interconectado de tratamiento de aguas residuales municipales que consta de un reactor anaerobio (R1), un reactor anóxico (R2), un reactor aerobio (R3), un bio-reactor con membrana (BRM)

Figura 2.7. Con un volumen útil de 3.24 L, 7.452 L, 10.044 L y 5.5L respectivamente. El caudal de alimentación fue 1.08L/h.

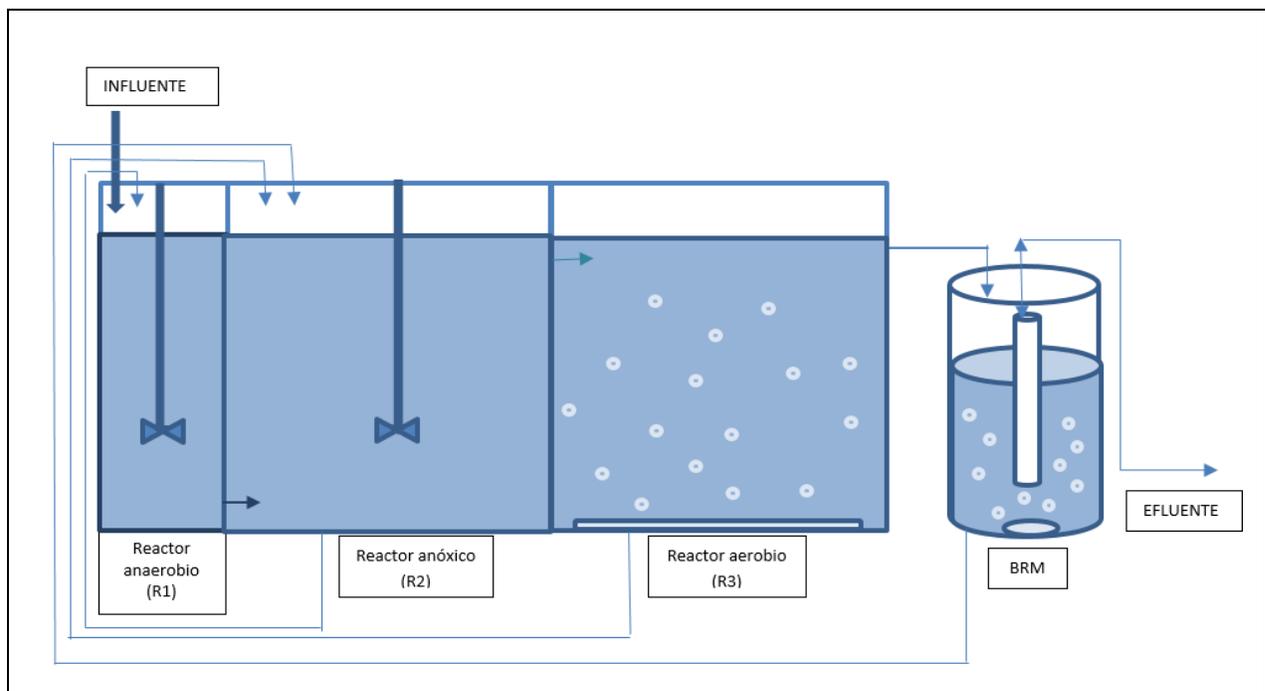


Figura 2.7 Esquema de la unidad experimental.

Las medidas del **R1** son:

Altura:	Ancho:	Largo:
18cm	10cm	18cm

Por lo tanto el volumen útil de R1 es: $3240 \text{ cm}^3 = 3.24 \text{ L}$

Las medidas del **R2** son:

Altura:	Ancho:	Largo:
18cm	23cm	18cm

Por lo tanto el volumen útil de R2 es: $7452 \text{ cm}^3 = 7.452 \text{ L}$

Las medidas del **R3** son:

Altura:	Ancho:	Largo:
18cm	31cm	18cm

Por lo tanto el volumen útil de R3 es: $10044 \text{ cm}^3 = 10.044 \text{ L}$

El **BRM** tiene un volumen útil de 5.5L

El sistema fue semi automatizado, tenía controladores de nivel para permitir el paro y el arranque de las bombas tanto de alimentación como la bomba de succión. (Figura 2.8).

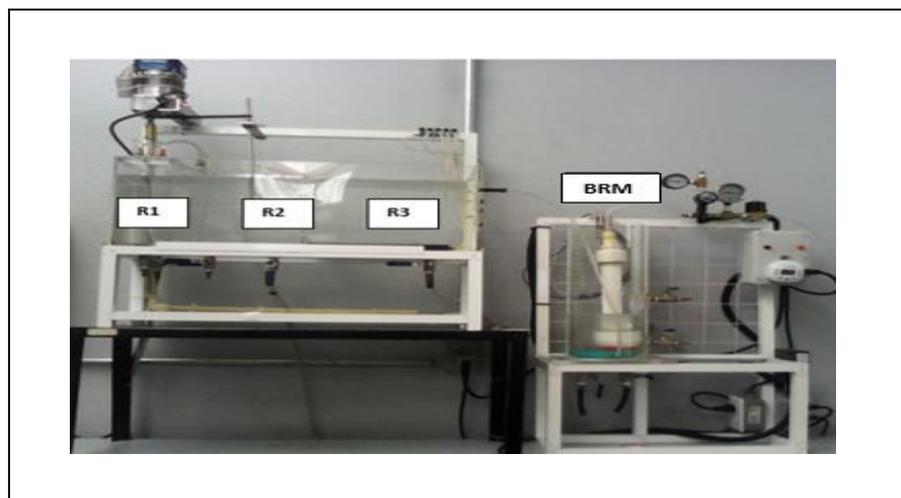


Figura 2.8 Unidad experimental a escala piloto.

Al BRM se le instaló un sistema de inyección de aire por la parte inferior, además se le adicionaron 3 líneas de aire, un sistema de medición de presión transmembrana, se controlaba la succión y los retrolavados con el objeto de controlar el ensuciamiento de la membrana. Se le agregó 5L de empaque (Figura 2.9).



Figura 2.9 BRM, sistema de presión transmembrana, aereadores y empaque.

El agua residual municipal para alimentación del sistema se depositó en un recipiente de 75L (Tabla 2.10).



Figura 2.10 Agua residual municipal para alimentación del sistema.

El sistema de tratamiento contó con una serie de bombas para la alimentación, recirculaciones, retrolavado y efluente.

La bomba 1 (B1) alimentó el sistema, la bomba 2 (B2) recirculó del R2 al R1, la bomba 3 (B3) con doble cabezal recirculó del R3 al R2, as como del BRM al R2, la bomba 4 (B4) extrajo el efluente final, por último, la bomba 5 (B5) retrolavabó el BRM (Figura 2.11).

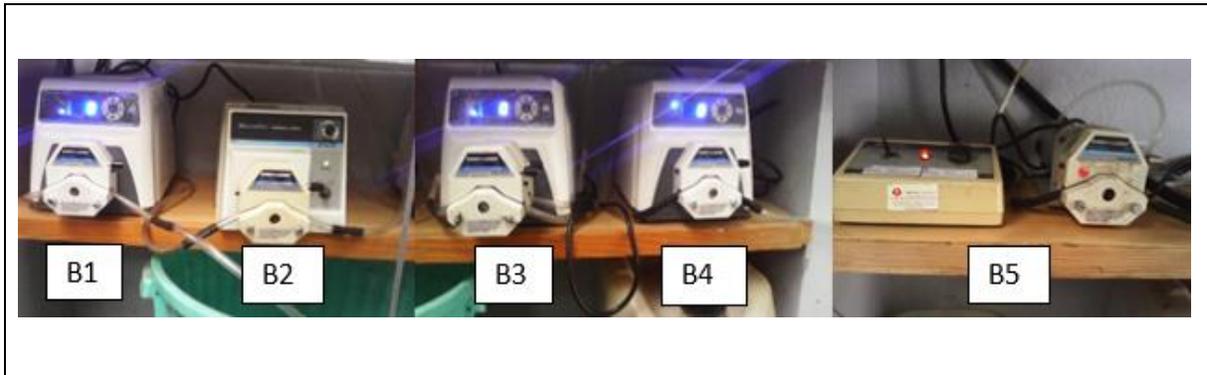


Figura 2.11 Bombas para alimentación y succión de la unidad experimental.

Arranque del sistema

Antes del arranque del sistema se realizaron pruebas hidráulicas para determinar su correcto funcionamiento, esta prueba se hizo con agua fresca.

El proyecto se realizó en el 2015, del 01 de septiembre al 16 diciembre y se desarrolló en 4 etapas (Tabla 2.6).

En la etapa 1, el 01 de septiembre se arrancó el sistema, se inoculo con licor mezclado de la PTAR IMTA, 3.24L al R1, 7.45L al R2, 10.04L al R3 y 5.5L al BRM. Con una concentración de 1683mg/L de SST.

En la etapa 2 el 09 de octubre se bajó al 50% la recirculación que va del R2 al R1, de 1.08L/h a 0.54L/h y se agregaron los fármacos el 26 de octubre el clorhidrato de metformina y clorhidrato de ciprofloxacino al influente del sistema. En esta etapa se inoculó el R1 Y R2 con 3L de licor mezclado anaerobio de la PTAR IMTA, 1L Y 2L respectivamente por perdida de biomasa, con una concentración de 6713mg/L de SST.

En la etapa 3 el 24 de noviembre se apagó la bomba 2 (B2) que recirculó del BRM al R2 1.08L/h

En la etapa 4 el 07 de 12 diciembre se encendió la B2, para recircular nuevamente 1.08L/h del BRM al R2.

Tabla 2.6 Desarrollo del proyecto.

Etapa	Inicio	Termino
Etapa 1	01/09/2015	08/10/2015
Etapa 2	09/10/2015	23/11/2015
Etapa 3	24/11/2015	06/12/2015
Etapa 4	07/12/2015	16/12/2015

En la etapa 1 y 2 se inoculo el sistema con lodos de la PTAR del Instituto Mexicano de la Tecnología del Agua (IMTA). Figura 2.12.



Figura 2.12 Inoculación del sistema en el primer día de operación.

Determinaciones analíticas

Se realizaron análisis fisicoquímicos en el influente, en R1, R2, R3 y en efluente del sistema, que era a la salida del BRM. Se realizaron una vez por semana se filtraron las muestras para DQO, NT, NH_3 , PT, NO_2^- , NO_3^- y P-PO_4^{-3} . En la Tabla 2.7, se muestran las técnicas analíticas empleadas para la evaluación del sistema.

PUNTO DE MUESTRA	NÚMERO DE MUESTRA
Influente	Muestra 1 (M1)
R1	Muestra 2 (M2)
R2	Muestra 3 (M3)
R3	Muestra 4 (M4)
Efluente	Muestra 5 (M5)
BRM	

En la Figura 2.13, se muestran los análisis de laboratorio

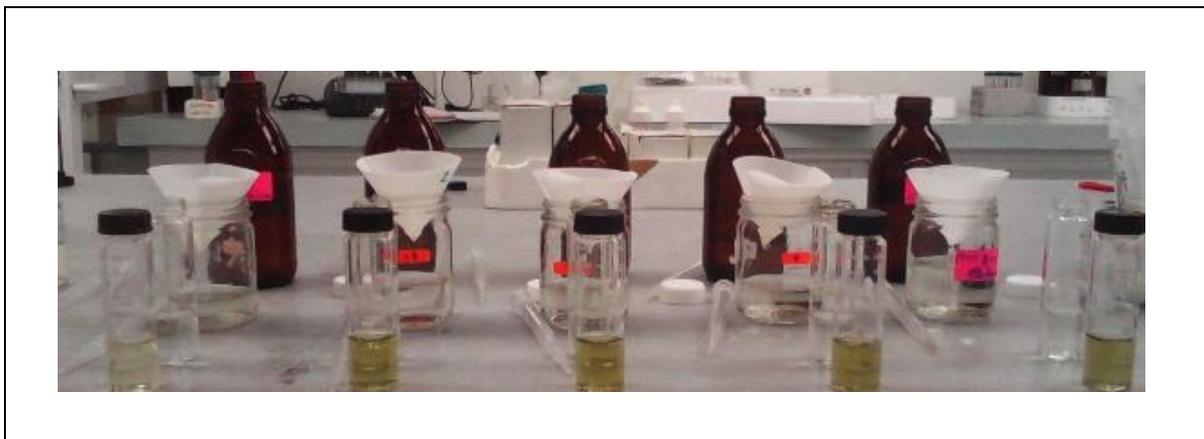


Figura 2.13 Realización de análisis fisicoquímicos en los puntos de muestra del sistema.

Tabla 2.7 Técnicas analíticas empleadas para la evaluación del sistema.

Parámetro	Técnica analítica
Demanda Química de Oxígeno (<i>DQO</i>)	método de reflujo cerrado
Nitrógeno Total (<i>NT</i>)	Hach método de digestión de persulfato alto rango de 10 a 150mg/L
Nitrógeno Amoniacal (<i>NH₃</i>)	Hach método nessler de 0.02 a .50mg/L
Nitritos (<i>NO₂⁻</i>)	Hach método de sulfato ferroso alto rango de 2 a 250mg/L
Nitratos (<i>NO₃⁻</i>)	Hach método reducción de cadmio alto rango de 0.3 a 30mg/L
Fosforo Total (<i>PT</i>)	Hach método molibdovanadato de alto rango de 1 a 100mg/L
Ortofosfatos (P- <i>PO₄⁻³</i>)	Hach
Sólidos Suspendidos (<i>SS</i>)	Hach
Color (<i>PtCo</i>)	Hach
Potencial de Hidrógeno (<i>pH</i>)	Multiparámetro Orión
Temperatura (°C)	Multiparámetro Orión
Conductividad Eléctrica (<i>CE</i>)	Multiparámetro Orión
Potencial Redox (<i>mV</i>)	Multiparámetro Orión
Oxígeno Disuelto (<i>OD</i>)	Hach
Turbiedad (NTU)	Turbidímetro Hach

Adición de los contaminantes emergentes al sistema

Aclimatado el sistema el 26 de octubre (etapa 2) se agregó al influente el Clorhidrato de Metformina con una concentración de 100mg/L y Clorhidrato de Ciprofloxacino con una concentración de 20mg/L. Se realizó la cuantificación de ambos fármacos una vez a la semana, mediante espectrofotometría. Las muestras fueron filtradas (Figura 2.14).

Para conocer la concentración del clorhidrato de metformina necesaria, se pesó una tableta (0.9893g), la metformina utilizada fue de 850mg. Por lo tanto, si cada tableta de 0.9893g contiene 850mg de metformina, entonces, para contener 100mg es necesario 0.1164g. Para cada litro se agregó 0.1164g de metformina, y esto se multiplico por los 75L que tiene el contenedor de alimentación, resultando 8.73g.

Para conocer la concentración del clorhidrato de ciprofloxacino necesaria, se pesó una tableta (0.6852g), el ciprofloxacino utilizado fue de 500mg. Por lo tanto, si cada tableta de 0.6852g contiene 500mg de ciprofloxacino, entonces, para contener 20mg es necesario 0.027g. Para cada litro se agregó 0.027g de ciprofloxacino, y esto se multiplico por los 75L que tiene el contenedor de alimentación, resultando 2.05g.



Figura 2.14 Muestras de clorhidrato de metformina y ciprofloxacino para su análisis.

Cuantificación de la Metformina y Ciprofloxacino en un Espectrofotómetro (Thermo / Milton Roy Spectronic Genesys 5).

Figura 2.15.



Figura 2.15 Espectrofotómetro (Thermo / Milton Roy Spectronic Genesys 5).

En la Tabla 2.8, se muestra el límite de detección de la metformina y ciprofloxacino, así como la longitud de onda para su lectura en el espectrofotómetro.

Tabla 2.8 Límite de detección y longitud de onda de la metformina y ciprofloxacino.

Límite de detección (LDD):		Longitud de onda
Metformina	2 mg/L	233
Ciprofloxacino	1 mg/L	277

2.1.5 Oxidación avanzada utilizando H₂O₂, ácido peracético y ClO₂ y catalizada con luz UV.

IMPREGNACIÓN DE NITRATO DE PLATA EN CARBÓN ACTIVADO GRANULAR

Lavado del carbón activado

Se pesaron aproximadamente 5 kg de carbón activado, en seguida se lavó con agua potable, este proceso incluyó treinta minutos de agitación moderada del carbón en agua. Luego de esto, una serie de 3 a 5 enjuagues para lograr una mejor limpieza del carbón. Posteriormente se llevó el carbón lavado al proceso de secado a temperatura de 100 a 110 °C. Se realizó el mismo procedimiento para los 3 diferentes tipos de carbón.

Impregnación de nitrato de plata

Se prepararon 5 L de solución de nitrato de plata con una concentración de plata de al menos 4 g/L. Dentro de un recipiente, se colocaron 5 kg de carbón lavado junto con el volumen de la solución de nitrato.

Se tapó el recipiente que contenía la solución con el carbón activado granular lavado y se procedió a aplicar agitación mecánica en un motor de consola de velocidad variable modelo 7524-40 marca masterflex, aproximadamente durante una hora. Posteriormente, se dejó reposar el carbón activado con la solución de nitrato de plata durante 3 días, cubriendo el recipiente, para que la luz no descomponga el nitrato de plata presente en la solución.

Una vez transcurridos los 3 días, se recuperó el carbón expandiéndolo en un refractario para facilitar la evaporación del agua contenida en la solución. Además se adiciono aproximadamente un litro de solución de nitrato de plata para contribuir a aumentar de esta manera el contenido de plata en el carbón activado impregnado. El refractario se llevó a la estufa para evaporar totalmente el agua, con la que termino el proceso de impregnación.

Isotermas de adsorción.

Se realizaron isotermas de adsorción a los 3 tipos de carbón activado granular, impregnados y sin impregnar (Figura 2.16).

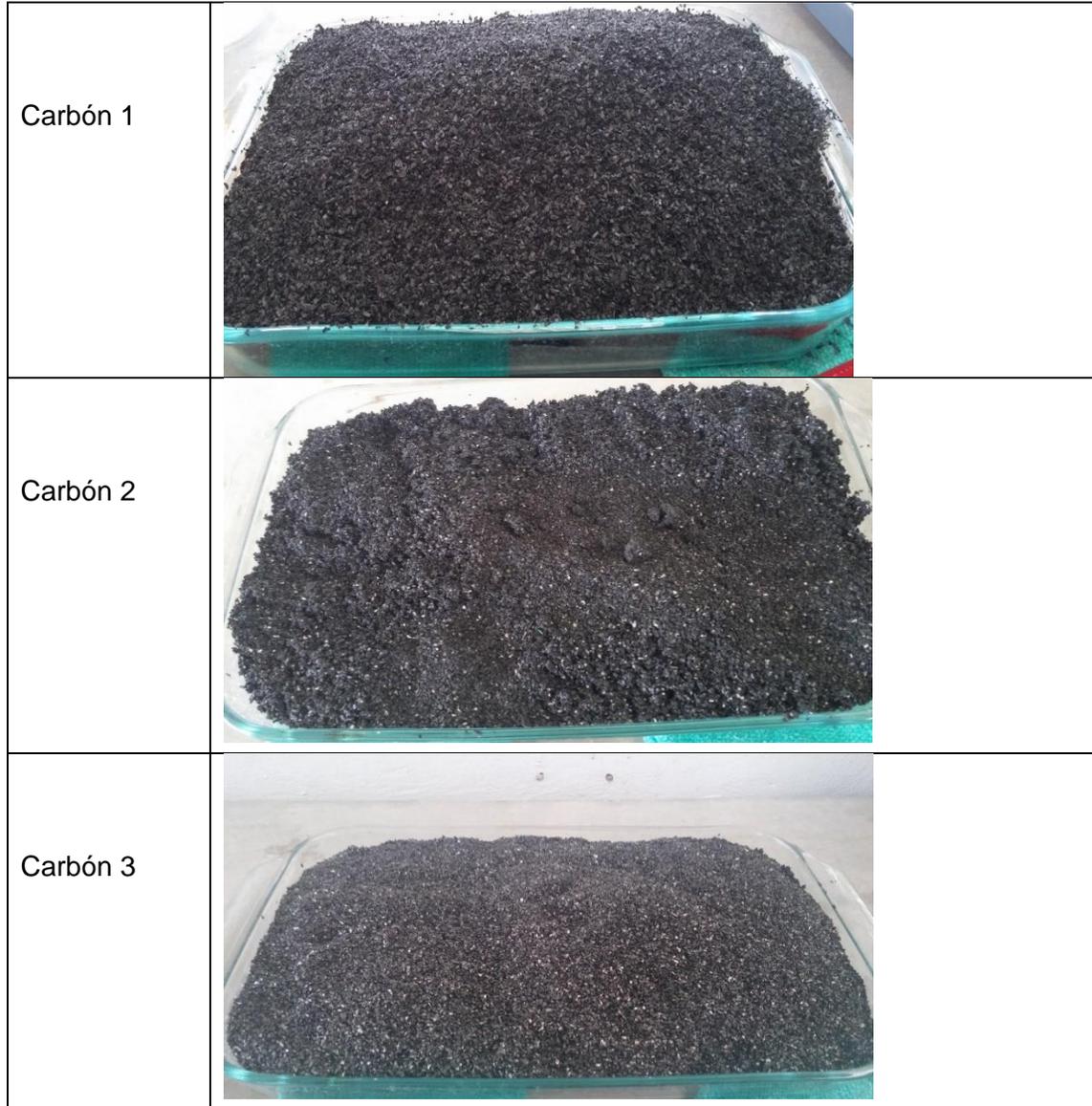


Figura 2.16 Tipos de carbón activado antes de impregnarse con nitrato de plata.

Tabla 2.9 Peso de carbón activado.

Vaso	Peso carbón activado (g)
1	Blanco
2	0.5
3	1.5
4	2.5
5	3.5
6	5

Se preparó una solución estándar de metformina 100 mg/L, llenando 6 vasos de precipitado de un litro, poniendo diferentes concentraciones de carbón activado en cada vaso (Tabla 2.). Posteriormente se pusieron a agitar por 6 horas en un agitador de jarras Phipps Bird modelo pb 700, con una temperatura constante de 35 °C y una velocidad de 25 rpm (Figura 2.17), tomando muestra cada 10 minutos durante la primera hora y las siguientes horas cada 30 minutos, a las muestras obtenidas se les medio absorbancia.

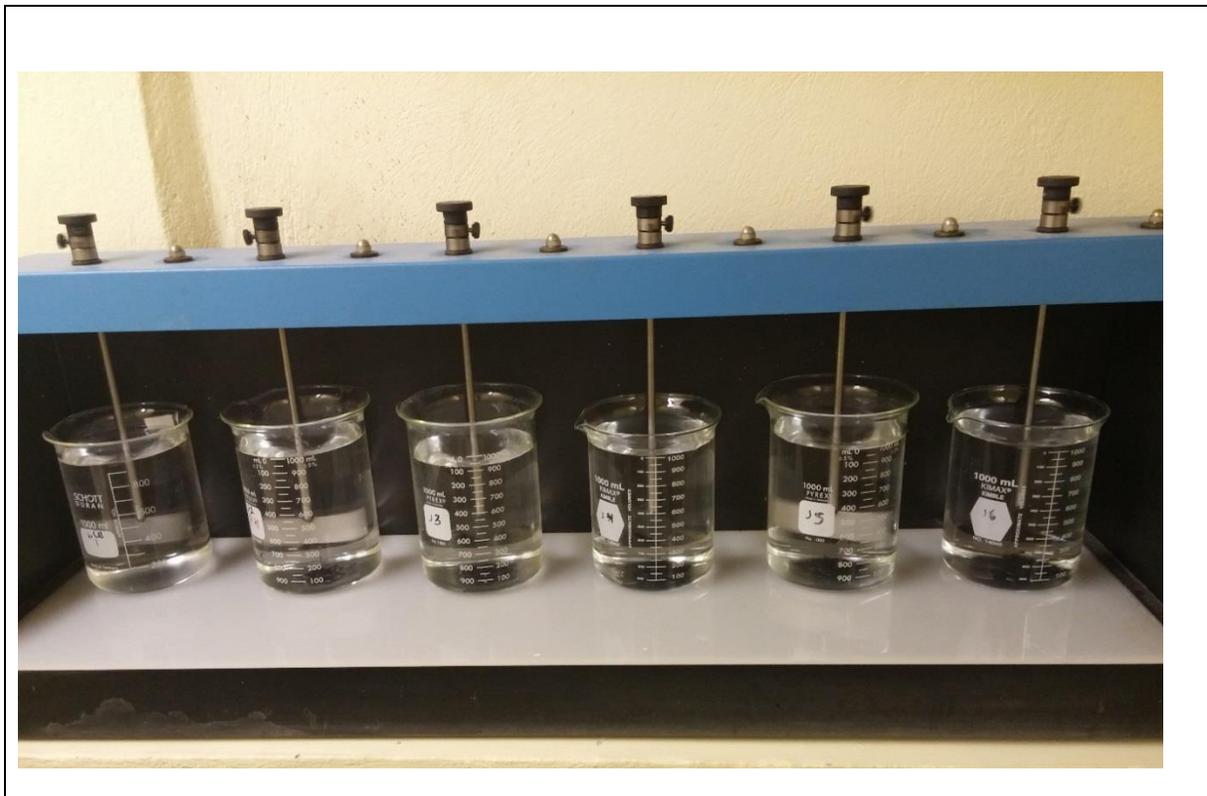


Figura 2.17 Pruebas de jarras para determinar la capacidad de adsorción de los carbón sobre la metformina.

Sistema experimental

Se colocó un tanque con 30 litros de agua con metformina, conectado con una manguera hacia el tanque, regulando el caudal de 450 mL/min con una bomba dosificadora masterflex. Una vez determinado el carbón activado adecuado, los experimentos se realizaron en un reactor de acrílico que contenía tres cámaras.

La primera cámara es de contacto con un volumen de 9 litros, donde son suministrados los agentes oxidantes (ácido peracético, dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno) con una bomba dosificadora masterflex, la segunda cámara es de 16 litros que contiene dos lámparas de luz ultravioleta hechas con tubos de cuarzo de 6 Watts 110 Volts, colocadas en la parte superior e inferior del tanque. El propósito del cuarzo es aislar la lámpara germicida del contacto directo del agua, crear una barrera térmica permitiendo a la lámpara alcanzar la temperatura ideal de operación 39 °C (104 °F), el tubo de cuarzo permite aprovechar al máximo la radiación germicida UV emitida por la lámpara, ya que el tubo de alta pureza solo absorbe entre 2% y 4% de la radiación. La tercera cámara es la de adsorción que contiene el carbón activado en un volumen de 5 litros (Figura 2.).

Durante la hora de reacción se tomaron muestras en diferentes puntos, en el influente, en la cámara de contacto, en la cámara de fotólisis y en el efluente, cabe mencionar que las muestras se tomaron cada 20 minutos durante una hora y unas últimas cada minuto, durante cinco minutos después de la hora de reacción.

Una vez obtenidas todas las muestras se realizaron los siguientes análisis físico-químicos: nitritos, nitratos, nitrógeno amoniacal (Anexos 1-3), medidos en un espectrofotómetro Hach modelo DR 2400, se determinó por absorbancia la remoción de metformina en un espectrofotómetro Thermo Genesys 5 con un intervalo de 200-1100 nm y por medio de titulaciones la concentración de ácido peracético, dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno de acuerdo a los Anexos 4-6.

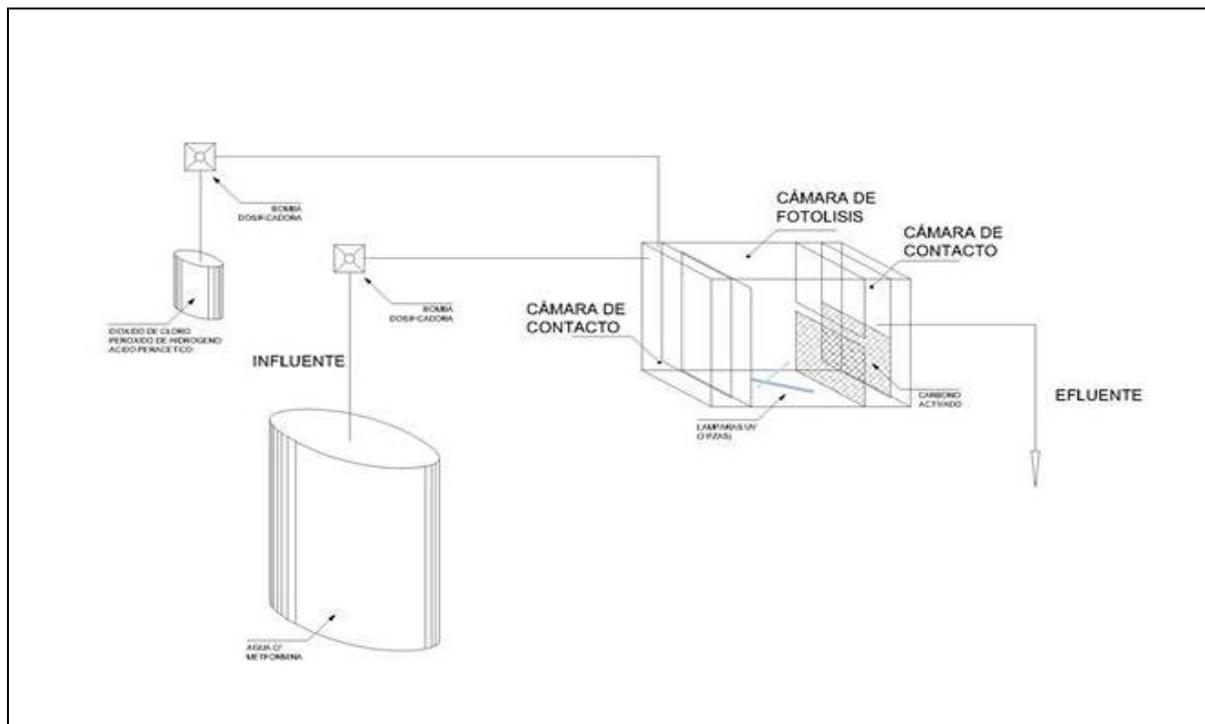


Figura 2.18 Modelo del reactor de acrílico con las tres cámaras de reacción.

Para determinar las mejores condiciones para la remoción de la metformina se realizó un diseño experimental multifactorial de cuatro niveles con el programa estadístico Statgraphics centurion 2015. Donde se tomó en cuenta el pH (3-7), la concentración de los agentes químicos (50-300 mg/L) y el TRH (tiempo de retención hidráulico), como se observa en la Tabla 2.10.

Las reacciones que se probaron fueron: Peróxido + UV + Carbón Activado, ácido Peracético + UV + Carbón Activado y dióxido de Cloro + UV + Carbón Activado. .

Tabla 2.10 Diseño de experimento multifactorial.

Concentración mg/L	TRH min	pH
133	60	3
300	60	3
300	60	5
133	60	7
217	60	7
50	60	5
217	60	3
217	60	5
300	60	7
50	60	7
133	60	5
50	60	3

En total se realizaron 12 corridas experimentales, por cada experimento estudiado aplicando un TRH de una hora. El tiempo de contacto por cámara fue obtenido a partir de la fórmula:

$$Q = \frac{Vt}{TRH}$$

Q= caudal a tratar (mL/min).

V=volumen total de reacción (mL).

TRH= Tiempo de retención hidráulico (min).

Y para el cálculo de dosificación de los agentes oxidantes se obtuvo a partir de la siguiente fórmula.

$$Qd = \frac{Q * C1}{Cs}$$

Qd= caudal de dosificación (mL/min).

Q= caudal tratado (mL).

C1= Concentración obtenida del programa statgraphics centurion 2015 (mg/L).

Cs= Concentración real del agente oxidante (mg/L).

2.2 Selección del sistema de tratamiento de lodos residuales (sistemas anaerobios y aerobios, composteo y vermicomposteo) que presente la mejor eficiencia de remoción de compuestos emergentes para su evaluación a escala piloto.

2.2.1 Caracterización del lodo residual

Para la realización del estudio se seleccionó el lodo residual que se genera en la planta de tratamiento de Acapatzingo, que trata el agua residual de la ciudad de Cuernavaca, Morelos.

La planta de tratamiento corresponde a un proceso de lodos activados con el siguiente tren de proceso: pretratamiento, sedimentación primaria, proceso de lodos activados integrado con una fase anóxica para remoción de nitrógeno, sedimentación secundaria y desinfección. Para el tratamiento de los lodos cuenta con los procesos de espesamiento de lodo secundario, tratamiento anaerobio mesofílico, deshidratación en filtro de bandas y disposición final en el sistema de composteo de la ciudad de Jiutepec, Morelos. El muestreo y caracterización de lodo se realizaba cada vez que se terminaba una etapa experimental, la cual se daba por finalizada cuando el proceso alcanzaba la estabilización. Los puntos de muestreo del lodo eran los siguientes: 1. Lodo primario, 2. Lodo secundario después de espesamiento y 3. Lodo deshidratado después del proceso de digestión anaerobia de la planta. El sistema de tratamiento de la planta y los puntos de muestreo aparecen en la Figura 2.31.

Parámetros para el control y análisis. Los fármacos se identificaron y cuantificaron realizando una extracción en fase sólida y derivatización con N,O,Bis(Trimethylsilyl)trifluoroacetamide con trimethylchlorosilane y relacionado con piridina. Los extractos obtenidos son reconstituídos e inyectados a un cromatógrafo de gases, acoplado a espectrómetro de masas de triple cuadrupolo, modelo: GCMS-TQ8040 y AOC-20i, marca Shimadzu: Técnica utilizada CAQA06-18, laboratorio de Calidad del Agua del IMTA, adaptada y modificada de Sacher et al., 2001. El análisis del biogás y la cuantificación de metano se realizó en el cromatógrafo de gases modelo SRI 8610. Los parámetros pH, T y OD, Nitrógeno Total (N_T), Nitrato (NO_3), Nitrito (NO_2), Nitrógeno Amoniacal ($N-NH_4$), Fósforo Total (P_T), ácidos grasos volátiles, DQO y los microorganismos patógenos (coliformes fecales y huevos) se analizaron de acuerdo a las Normas Oficiales Mexicanas y los Standard Methods (APHA,2012).

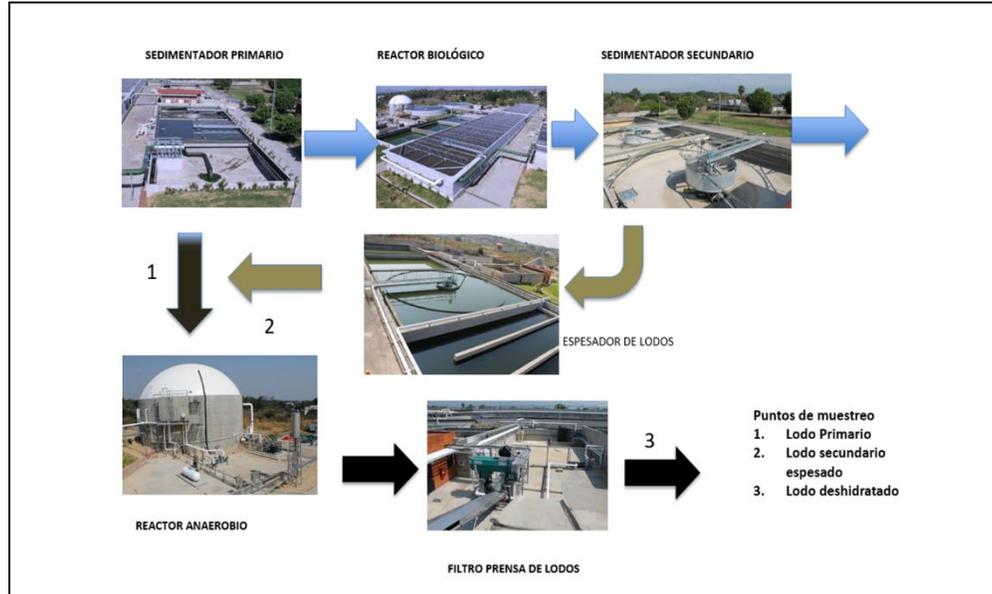


Figura 2.19 Puntos de muestreo de lodo en la PTAR de Acapatzingo, Cuernavaca, Mor.

2.2.2 Instalación de módulos experimentales

Para la realización del estudio se realizó la instalación de cuatro módulos experimentales los cuales se describen a continuación:

Módulo de estabilización anaerobia

El trabajo experimental se realizó en un módulo experimental a escala laboratorio en 4 reactores cilíndricos de polipropileno con tapa roscada de un volumen total de 3.0 L y un volumen efectivo de 2.0 L, los cuales contienen una mezcla de lodos residuales procedentes de la PTAR de Acapatzingo ubicada en Cuernavaca.

En la

Figura 2.20, se presenta el esquema de un reactor. Tenía un tubo de plástico para la alimentación y purga, entraba por la parte superior de cada reactor (tapa roscada), y descendía hasta un volumen de 500 mL del reactor, el extremo superior sobresalía de la tapa roscada. La salida del biogás estaba conformada de un tubo de plástico, el cual descendía 5 cm de la tapa roscada y al igual que el de la alimentación sobresalía de la taparrosca. La medida de los tubos antes mencionados fue de $\frac{1}{4}$ " (6.4mm). La manguera que se utilizó para todas las conexiones fue manguera de PVC transparente flexible de $\frac{1}{4}$ ", a excepción de las partes que fueron utilizadas en la bomba peristáltica, estas fueron de manguera de neopreno Master Flex® número 18.

El extremo superior de la alimentación-purga se encontraba conectado a una manguera de una longitud de 1.5 m. Esta manguera se encontraba conectada a una bomba peristáltica para realizar la función correspondiente. El extremo correspondiente a la salida del biogás se encontraba conectado a una manguera de las mismas características mencionadas

anteriormente, exceptuando la longitud que para esta salida fue de 20 cm y se encontraba conectada a una bolsa para la captura del biogás marca Tedlar de 10.0 L. Se contó con cuatro reactores identificados (R_1 , R_2 , R_3 y R_4).

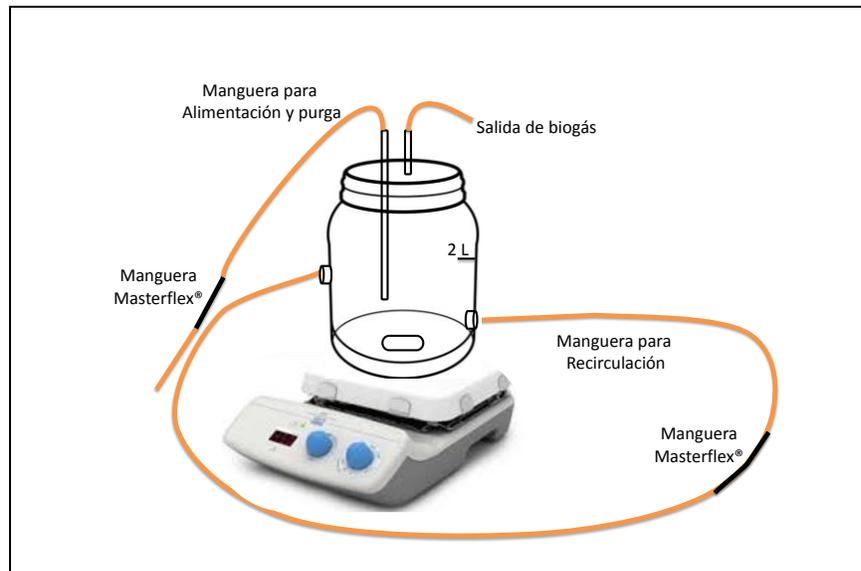


Figura 2.20 Esquema de un reactor anaerobio.

Para garantizar que los reactores trabajaran a una temperatura mesofílica, se instalaron dentro de un cuarto de incubación a una temperatura controlada de 31 a 38°C. La agitación se realizó con la ayuda de una parrilla de agitación magnética y un agitador magnético que fue introducido en el reactor antes de sellarse; además, para garantizar que el lodo se encontrara completamente mezclado se recircula con ayuda de una bomba peristáltica Masterflex® modelo 7518-10.

Los análisis que se llevaron a cabo en el influente y en el efluente de cada reactor para monitorear y controlar el proceso y sus técnicas de análisis se resumen en la Tabla 2.11

Tabla 2.11 Análisis realizados y su frecuencia.

Parámetro	Pruebas semanales	Técnica analítica
AGV's	1	DR/2400 Método 8196 (27-2800 mg/L)
Alcalinidad	1	Método volumétrico de acuerdo a la NMX-AA-036
Conductividad Eléctrica	2	Medición directa de acuerdo a la NMX-AA-093
DQO	1	Espectrofotometría de acuerdo a la NMX-AA-030
Fósforo Total (PT)	1	Espectrofotometría HACH de acuerdo a la NMX-AA-029
Nitrógeno Amoniacal (NH ₃)	1	Espectrofotometría HACH de acuerdo a la NMX-AA-089
Nitrógeno Total (NT)	1	Espectrofotometría HACH de acuerdo a la NMX-AA-026
pH	2	Medición directa de acuerdo a la NMX-AA-008
Porcentaje de Metano	1	Medición por cromatografía de gases
Producción de Biogás	5	Desplazamiento de liquido
SST y SSV	2	Método gravimétrico de acuerdo a la NMX-AA-034
Temperatura	2	Medición directa de acuerdo a la NMX-AA-007
sulfuros	2	DR/2400 Método 8131 (5-800 ug/L)

Alimentación

Los reactores se alimentaron con una mezcla de lodos: 60:40% de lodo primario y lodo secundario respectivamente para las etapas 1 y 2; y con 20% de lodo primario y 80% de lodo secundario en las etapas 3 y 4. Para la alimentación del R₁, el cual tuvo un pretratamiento magnético, se tomó una cantidad aproximada de 200mL de lodo en un frasco pequeño y se recirculó por 1 hora a través de un imán de Neodimio con una intensidad de 5000 Gauss con ayuda de una bomba peristáltica, como se muestra en la Figura 2.21.



Figura 2.21 Pretratamiento Magnético.

Para la alimentación de los reactores R₂, R₃ y R₄ se atemperó el lodo, cuando el lodo alcanzó los 29°C se procedió a alimentar cada reactor con ayuda de la bomba peristáltica. El volumen de alimentación varió de acuerdo al tiempo de retención hidráulico o celular de cada reactor.

Cada reactor fue operado a diferentes TRH de 15, 20 y 30 días. La fórmula de TRH es la siguiente:

$$1) \quad TRH = \frac{V}{Q} \quad \text{Ecuación 1}$$

De esta fórmula se despeja el caudal para conocer la cantidad de lodo que se requiere alimentar a cada reactor.

$$2) \quad Q = \frac{V}{TRH} \quad \text{Ecuación 2}$$

En la Tabla 2.12, se muestran los cálculos del TRH para cada reactor. Como en este caso el reactor es discontinuo el TRH es igual TRS (tiempo de retención de sólidos o tiempo de retención celular).

Tabla 2.12 Cálculo del caudal a alimentar en cada reactor.

Reactor	TRH	Cálculo	Caudal a alimentar
R1	20	$\frac{2}{20}$	0.1 L = 100 mL
R2	20	$\frac{2}{20}$	0.1 L = 100 mL
R3	15	$\frac{2}{15}$	0.133 L = 133 mL
R4	30	$\frac{2}{30}$	0.66 L = 66 mL

Purga

Con el objetivo de mantener el tiempo de retención hidráulico en los reactores, se purgaba la misma cantidad de lodo que se alimentaba. El lodo purgado se almacenó en frascos de 250 mL para su posterior análisis.

Captación de biogás

El biogás generado por los reactores se capturó en bolsas Tedlar® con válvula de polipropileno como la que se muestra en la Figura 2.22, para su posterior análisis en el Cromatógrafo de gases.



Figura 2.22 Bolsa Tedlar®.

Para la cuantificación del biogás se realizó una prueba de desplazamiento de agua con ayuda de frascos de vidrio. Estos frascos se llenan con 100 mL de agua, se tapan y sellan, con ayuda de dos catéteres el frasco es conectado al reactor como se muestra en la Figura 2.23, por uno de los catéteres entra el biogás desplazando el agua que sale por el otro catéter.



Figura 2.23 Prueba de desplazamiento de biogás.

El análisis del biogás para conocer el porcentaje de Metano se realizó en el Cromatógrafo de gases modelo SRI 8610 que se aprecia en la Figura 2.24.



Figura 2.24 Cromatógrafo de gases SRI 8610.

El procedimiento fue el siguiente:

- 1) Se recolectó el biogás en las bolsas Tedlar®, (una bolsa por reactor)
 - 2) Se encendió el cromatógrafo y se abrieron las válvulas de los gases
 - 3) Se realizó una corrida en blanco para limpiar la celda del cromatógrafo
- Con ayuda de una jeringa para gases como la que se muestra en la
- 4) Figura 2.25, se tomó una muestra de gas de la bolsa (se purgó la jeringa de 3 a 4 veces)
 - 5) Se inyectó la muestra de gas en el cromatógrafo e inmediatamente inició la corrida
 - 6) La lectura de los componentes de biogás comenzó a aparecer en la pantalla de la computadora aproximadamente a los 90 segundos (la corrida dura 2 minutos)
 - 7) Se anotaron los datos tabulados y se copiaron las gráficas mostradas
 - 8) Con las curvas de calibración se calculó la cantidad real de Metano presente en el biogás



Figura 2.25 Jeringa para gases e inyección de muestra al cromatógrafo.

Para el análisis del biogás en el cromatógrafo se utilizaron 2 tipos de columnas cuyas características se muestran en la Tabla 2.13.

Tabla 2.13 Características de las Columnas utilizadas en el Cromatógrafo.

Nombre de la columna	Aplicación	Composición	Gases detectados	Intervalo de Temperaturas (°C)
HP-PLOT Molesieve	Gases permanentes y nobles.	Zeolita de tamiz molecular 5Å	Metano e Hidrogeno	De -60 a 300
HP-PLOT Q	Hidrocarburos, CO ₂ , metano, aire/CO	Poliestireno-divinilbenceno	Metano y CO ₂	De -60 a 270

A continuación se muestra una fotografía de los módulos experimentales (Figura 2.26).



Figura 2.26 Módulo experimental de estabilización anaerobia.

Etapas experimentales

El módulo de estabilización anaerobia operó durante un año con diferentes fases experimentales las cuales se diferencian principalmente por las características del lodo utilizado en cada etapa y la carga sobre los reactores. Los reactores operaron con baja carga entre 0.4 y 1.2 kg SSV/m³ d. Las cargas sobre los reactores las limitó la concentración de sólidos volátiles en el lodo y la deficiencia en el mezclado, ya que el equipo utilizado no permitió tener a los reactores en un régimen completamente mezclado cuando se aplicaban cargas mayores. En la Tabla 2.14, aparecen las principales etapas experimentales.

Durante estas etapas se evaluó el sistema para determinar la eficiencia de remoción de sólidos suspendidos que mide la estabilidad del proceso y la producción de biogás. Así como también la calidad del lodo residual producto del tratamiento.

Tabla 2.14 Etapas experimentales.

Etapas	Reactor	TRC (días)	Carga (kg SSV/m³.d)	I.C.Mag (Gauss)
Estabilización	R1	20	1.21	5000
	R2	20	1.21	0
	R3	15	1.62	0
	R4	30	0.81	0
Etapa 1	R1	20	1.12	5000
	R2	20	1.17	0
	R3	15	1.54	0
	R4	30	0.82	0
	R1	20	1.12	5000
	R2	20	1.17	0
	R3	15	1.54	0
	R4	30	0.82	0
Etapa 2	R1	20	1.36	5000
	R2	20	1.36	0
	R3	15	1.7	0
	R4	30	0.87	0
Etapa 3	R1	20	0.586	5000
	R2	20	0.626	0
	R3	15	0.671	0

	R4	30	0.367	0
Etapa 4	R1	20	0.674	0
	R2	20	0.566	650
	R3	20	0.632	5000
	R4	20	0.566	2500

Módulo de estabilización aerobia y anóxica

Se montaron cuatro reactores para operar en batch, con un volumen de operación de 10L de lodo. Cada reactor contó con sistema de aeración y/o agitación, para alcanzar concentraciones de OD de <1, 2 y 5 mg/L. Se instalaron dos reactores anóxicos (OD <1 mg/L), donde uno operó bajo la influencia de un campo magnético de baja intensidad. El lodo de entrada y salida se caracterizó para cuantificar los microorganismos patógenos, metales y algunos compuestos emergentes (fármacos). También, tanto al inicio como al fin del proceso, se determinó la alcalinidad y resistencia específica del lodo. Durante todo el proceso se tomaron datos de pH, T y OD, empleando un multi-parámetro Hach para su medición. Los parámetros de Nitrógeno Total (N_T), Nitrato (NO_3), Nitrito (NO_2), Nitrógeno Amoniacal ($N-NH_4$), Fósforo Total (F_T) y DQO se analizaron en el sobrenadante por medio de métodos estándar, los cuáles se muestran en la Tabla 2.15, estos se realizaron dos veces por semana, el sobrenadante se obtuvo por centrifugación de la muestra a 2rpm durante 40 min. Conjuntamente se determinaron los SST, SSV, y la tasa de respiración.

Muestreo

Los lodos se obtuvieron de la planta de tratamiento de aguas residuales de Cuernavaca, Morelos; específicamente de la purga del sedimentador primario y espesador secundario; donde la fracción sólida del lodo residual se aumentó mediante una disminución de la fracción líquida. Posteriormente se almacenaron en una cámara fría a 4°C para preservación.

Alimentación

El lodo influente para cada reactor procedió de una sola mezcla, con una composición del 60% del lodo del sedimentador primario, 40% del espesador secundario y un litro de inóculo, para un volumen total de 45 litros, donde a cada reactor se le alimentó con 10L de la mezcla. En una segunda etapa, en los reactores se dejaron 5 L de la primera etapa, y se volvió alimentar con una nueva mezcla con las mismas proporciones que la primera.

Tabla 2.15 Análisis realizados para el control de la estabilización aerobia y anóxica.

Parámetro	Técnica utilizada
Solidos suspendidos totales, volátiles y fijos	NMX-AA-034-SCFI-2001
Tasa de consumo específica de oxígeno	METHOD 1683 EPA-821-R-01-014 January 2001
DQO	NMX-AA-030-SFCI-2001
Fosforo Total	Método del Molibdovanadato Método 10127. Hach
Nitrógeno Total	Método digestión del Persulfato Método 10072. Hach
Nitrógeno Amoniacal	Método del silicato Método 10031. Hach
Nitritos	Método del sulfato Ferroso Método 1853. Hach
Nitratos	Reducción del cadmio Método 839. Hach
Alcalinidad	NMX-AA-030-SFCI-2001
Prueba de resistencia específica.	Eckenfelder, WW. Ford, D.L. Experimental Procedure for Process Design. Water Pollution Control. 1970

Reactores

Se montaron cuatro reactores en batch, los cuales operaron con un volumen de 10 L, con los sistemas de aeración que se muestran en la Figura 2.27y Figura 2.28.

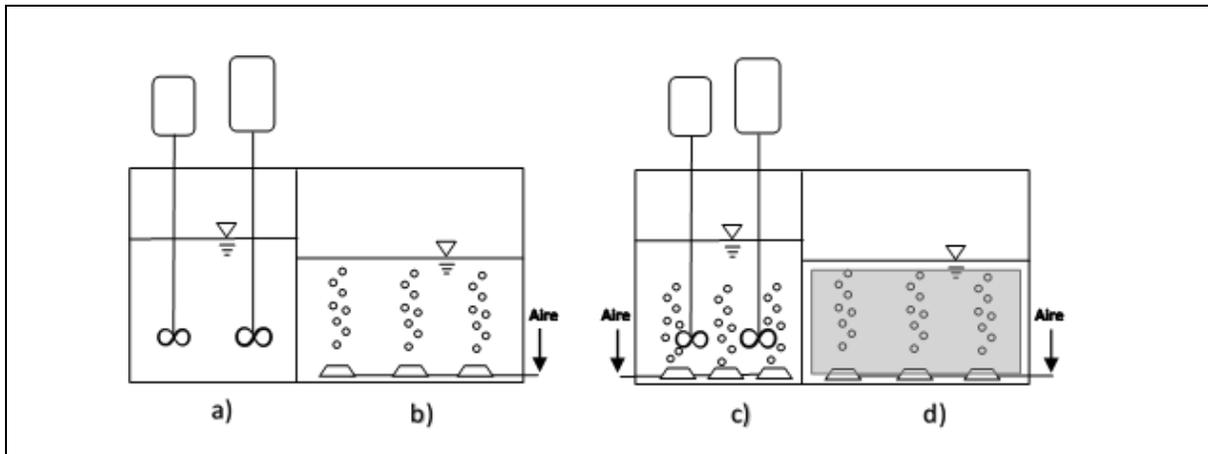


Figura 2.27 Descripción gráfica de los módulos experimentales. a) R1. b) R2. c) R3. d) R4.

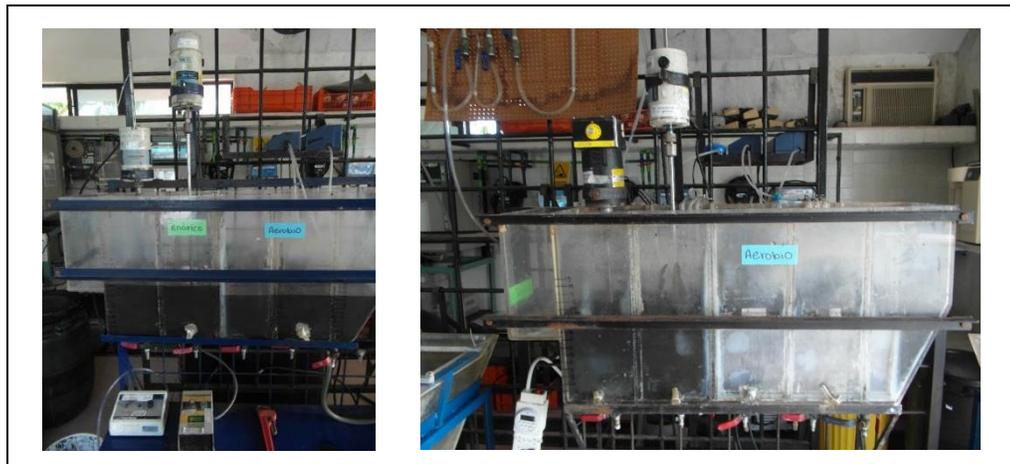


Figura 2.28 Reactores en operación.

R1. Reactor anóxico

A este reactor se le pusieron dos mezcladores para mantener la materia en suspensión y proporcionar un medio anóxico (<1 mg/L OD), que en operación trabajaron a 2rpm.

R2 - Reactor aerobio de 2mg/L OD

Al reactor 2 se le instalaron piedras difusoras, conectadas a bombas de pecera para propiciar un medio aerobio de $\pm 2\text{mg/L}$, este sistema se manejó como testigo, dado que es la concentración de oxígeno disuelto con la que se debe realizar el proceso de estabilización aerobia.

R3- Reactor aerobio de 5mg/L OD

El tercer sistema contó tanto con aeración (de una bomba de pecera), como mezclado, empleando dos mezcladores que operaron a 2rpm, para al alcanzar un medio aerobio de 5mg/L de OD.

R4- Reactor anóxico en presencia de un campo magnético.

El reactor 4 operó en medio anóxico al cual se les adaptaron piedras difusoras conectadas a bombas para mantener únicamente la materia en suspensión. El campo magnético se suministró colocando (CM) colocando de tres placas de imán ferrita, compuestas a su vez por imanes más pequeños. La intensidad de campo magnético varió entre 1 y 15 Gauss. Ver Figura 2.29.

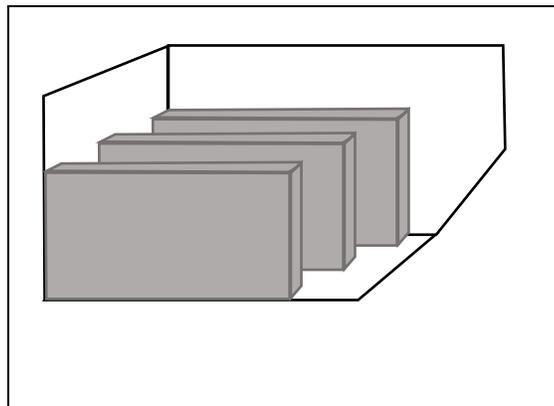


Figura 2.29 Reactor anóxico con campo magnético.

Los reactores operaron en forma discontinua o batch por un tiempo mayor a 20 días. Se determinó la estabilidad del lodo residual, la remoción de compuestos emergentes y la calidad del lodo estabilizado.

Módulo de Composteo

El módulo de composteo se instaló en un área de 4 m^2 , se colocó el material directamente sobre el terreno. El material se distribuyó en capas, la primera capa fueron ramas y residuos de pasto, después se colocó una capa de lodo que se tapó con más residuos de jardín, posteriormente cada semana se fueron agregando capas similares hasta alcanzar una altura de 1.5 m. A las 6 semanas, se desmontó la pila y se le agregó estiércol de bovino, con el

propósito de elevar la temperatura, se mezcló y se formó una pila cónica de 1.5 m de altura, Figura 2.30, Figura 2.31 y ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.. En la

Tabla 2.16, se presentan las características del estiércol.

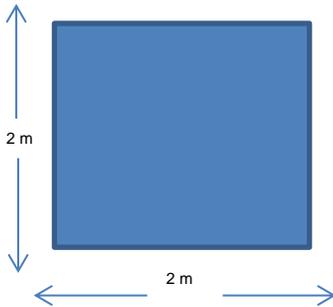
 <p>Un diagrama que muestra un cuadrado azul sólido. A la izquierda del cuadrado, una línea vertical con flechas en ambos extremos indica una altura de 2 m. Debajo del cuadrado, una línea horizontal con flechas en ambos extremos indica un ancho de 2 m.</p>	 <p>Una fotografía que muestra una pila de composteo madura. La pila está formada por una mezcla de tierra oscura y materia orgánica descompuesta. Se ven plantas verdes creciendo a los lados de la pila. Una pala de jardín está visible en primer plano, apoyada contra la pila.</p>
<p>Figura 2.30 Dimensiones del módulo de vermicomposteo.</p>	<p>Figura 2.31 Pila de composteo madura.</p>



Figura 2.32 Instalación de pila en composteo con capa de hojas y pasto.

Tabla 2.16 Características del estiércol.

Parámetro	Valor
Sólidos totales	541,882 mg/Kg (54.2%)
Sólidos totales volátiles	414,244 mg/ Kg (41.42%)
Nitrógeno total	19, 321.12 mg/ Kg (1.93%)
Nitrógeno total Kjeldhal	19 190 mg/ Kg (1.92%)
N-nitratos N-NO ₃	131 mg/ Kg (0.0131%)
N-nitritos (N-NO ₂)	<0.1065 mg/ Kg
Fósforo total	2,230 mg/ Kg (0.223%)
Coliformes fecales	2.80 x 10 ³ NMP/100 mL
<i>Salmonella, sp.</i>	Ausencia
Huevos de helminto	0 en 2 gr

Módulo de Vermicomposteo

El módulo de vermicomposteo se hizo en un contenedor que tuvo las siguientes dimensiones 110 cm ancho, 75 cm altura y 95 cm ancho de base, un área de 0.769 m². En el contenedor se hicieron orificios de 0.5 cm en la base y alrededor de las paredes del contenedor para permitir el drenaje del agua excedente. Véase Figura 2.33, Figura 2.34 y Figura 2.35. El módulo de vermicomposteo se alimentó sólo con lodo residual y se hicieron dos aplicaciones.

<p>Figura 2.33 Dimensiones del módulo de vermicomposteo.</p>	<p>Figura 2.34 Contenedor de vermicomposteo.</p>	<p>Figura 2.35 Lombrices en el lodo en vermicomposteo.</p>

En la

Tabla 2.16, se presentan las características del estiércol que fue añadido a la composta para subir la temperatura.

Como se puede observar en la

Tabla 2.16, el estiércol que se agregó a la mezcla en composteo era un material con un alto contenido de sólidos volátiles que representaban casi la mitad del contenido del sustrato (41.42%) y con nutrientes como nitrógeno total (1.93%) y fósforo total (0.223%), que van a representar nutrientes para el crecimiento de microorganismos útiles en el composteo. Sin embargo tiene presencia de coliformes fecales (2.80×10^3 NMP/100 mL), que van a representar una adición contaminante a la composta. No tuvo presencia de Salmonella y huevos de helminto.

2.3 Selección del sistema de producción de energía y su escalamiento a nivel piloto y evaluación del funcionamiento del convertidor de potencia.

El sistema de tratamiento de aguas residuales tipo planta paquete fue elaborado en una tolva de 1,300 L de polietileno de alta densidad con componentes en PVC hidráulico. La altura de la tolva fue de 1.83 m con un diámetro de 1.10 m. La tolva se dividió en secciones o cámaras (Figura 2.36).

La primera cámara (zona de lodos), corresponde a la parte profunda de la tolva. La altura de la zona de lodos fue 76 cm. En esta zona se llevó a cabo la sedimentación y la digestión de los sólidos. La zona de lodos está separada de la segunda cámara por una placa de acero inoxidable con un diámetro de 1.10 m y espesor de 0.3 mm. El soporte de acero inoxidable presentó en toda su superficie orificios de 2 cm de diámetro de tal manera que el agua residual pase de la cámara uno a la dos de manera uniforme. La placa de acero inoxidable fue fijada fuertemente que soporte un peso máximo de 100 kg.

En la segunda cámara (zona de biofiltración) se colocaron astillas de maderas de ficus previamente cortadas y tamizadas con un tamaño entre 3 y 6 cm de largo. La altura de esta zona fue de 53 cm. El volumen de las astillas de madera dentro de la cámara fue de 0.5 m³. La zona de biofiltración fue separada de la tercera cámara (zona de celdas) por una placa de acero inoxidable con un diámetro de 1.10 m y espesor de 0.3 mm. El soporte de acero inoxidable presentó en toda su superficie orificios de 2 cm de diámetro de tal manera que el agua residual pase de la zona de biofiltración hacia la zona donde se encuentran las celdas de manera uniforme.

La tercera cámara fue conformada por un módulo de 100 unidades de celdas de combustible microbianas. La altura de esta zona fue de 53 cm. Cada unidad de celda fue elaborada con tubería en PVC hidráulico con una altura de 53 cm y un diámetro de 2" (Figura 2.37A). En el interior de cada tubo de PVC estuvo constituido por un fieltro de carbón grado VDG de ¼" de espesor y un largo de 50 cm. En el fieltro de carbón (todo lo largo) fue introducido un alambre de cobre calibre 14. Por encima del fieltro de carbón (0.3 cm respecto a la altura del fieltro) la tubería de PVC se colocaron cuatro perforaciones de 2 cm de diámetro de tal manera que el agua que se encuentra en el interior del tubo de PVC salga por estos orificios. Por encima de los orificios se colocó un disco de grafito grado GSP 250 con ¼" de espesor y con diámetro de 2". El espacio entre los orificios y el disco de grafito fue de 0.5 cm de tal manera que se quede un espacio libre de 0.5 cm entre el espejo del agua y el disco. Sobre el disco de grafito se colocaron tornillos de cobre y se insertaron dos metros de alambre de cobre calibre 14. Este procedimiento fue realizado en todas las unidades de celdas de combustible microbianas. Al final se formó un solo módulo con las 100 unidades (Figura 2.37B). El final de los alambres tanto del fieltro como del disco se colocó una terminal de cobre para proporcionar un punto de conexión entre circuitos externos. El módulo de multiceldas fue fijado sobre la tapa superior de la tolva y de tal manera que las celdas

puedan ser desmontadas para proporcionar su mantenimiento. Esta tapa fue elaborada en fibra de vidrio con un espesor de 1 cm. En la Figura 2 se muestran los detalles de las celdas.

El sistema hidráulico del sistema de tratamiento fue conformado por tubería en PVC hidráulico. El agua residual es bombeada con una bomba tipo sanitaria de 0.5 HP la cual tendrá la capacidad de apagarse y encenderse de manera automática con el objetivo de proporcionar al sistema de tratamiento una alimentación por ciclos de bombeo en diferentes intervalos de tiempo. El temporizador es de repetición cíclica entre rangos de tiempo de 0.05 hasta 300 horas. La tubería de entrada fue de PVC hidráulica de 1½" que contiene una válvula de PVC hidráulico para la regulación del flujo. La entrada del agua residual al sistema de tratamiento se realiza por la parte superior de la tolva situada en el centro de la misma. La tubería por la cual ingresa el agua al sistema es de PVC hidráulico de 4". La tubería de 4" tiene un largo de 2 m, el cual llega hasta el fondo de la tolva. La salida del agua residual se realiza por la superior de la tolva colocada a 1.65 m desde el fondo de la tolva. La salida del agua residual se captó por cuatro puntos colocados sobre la circunferencia de la tolva y están interconectadas entre sí con el objeto de juntar todas las corrientes de agua y formar una sola descarga (Figura 2.38). Las tuberías de salida y la de descarga fueron de 1½". La tubería de descarga contiene una válvula de regulación de flujo de PVC hidráulico. El sistema tiene una tubería de succión de lodos de 2" de PVC hidráulico que está colocado en el interior de la tolva desde el fondo de la zona de lodos. La tubería fue colocada de tal manera que los lodos al abrir la válvula de purga salgan por hidráulica. La salida de lodos fue colocada a una distancia de 1.4 m desde el fondo de la tolva. La purga de lodos es controlada por una válvula de globo de PVC hidráulico de 2". En la parte superior de la tolva está colocada un tubo de PVC sanitario de 4" para la salida de los gases. Los detalles del sistema hidráulico se muestran en la Figura 3.

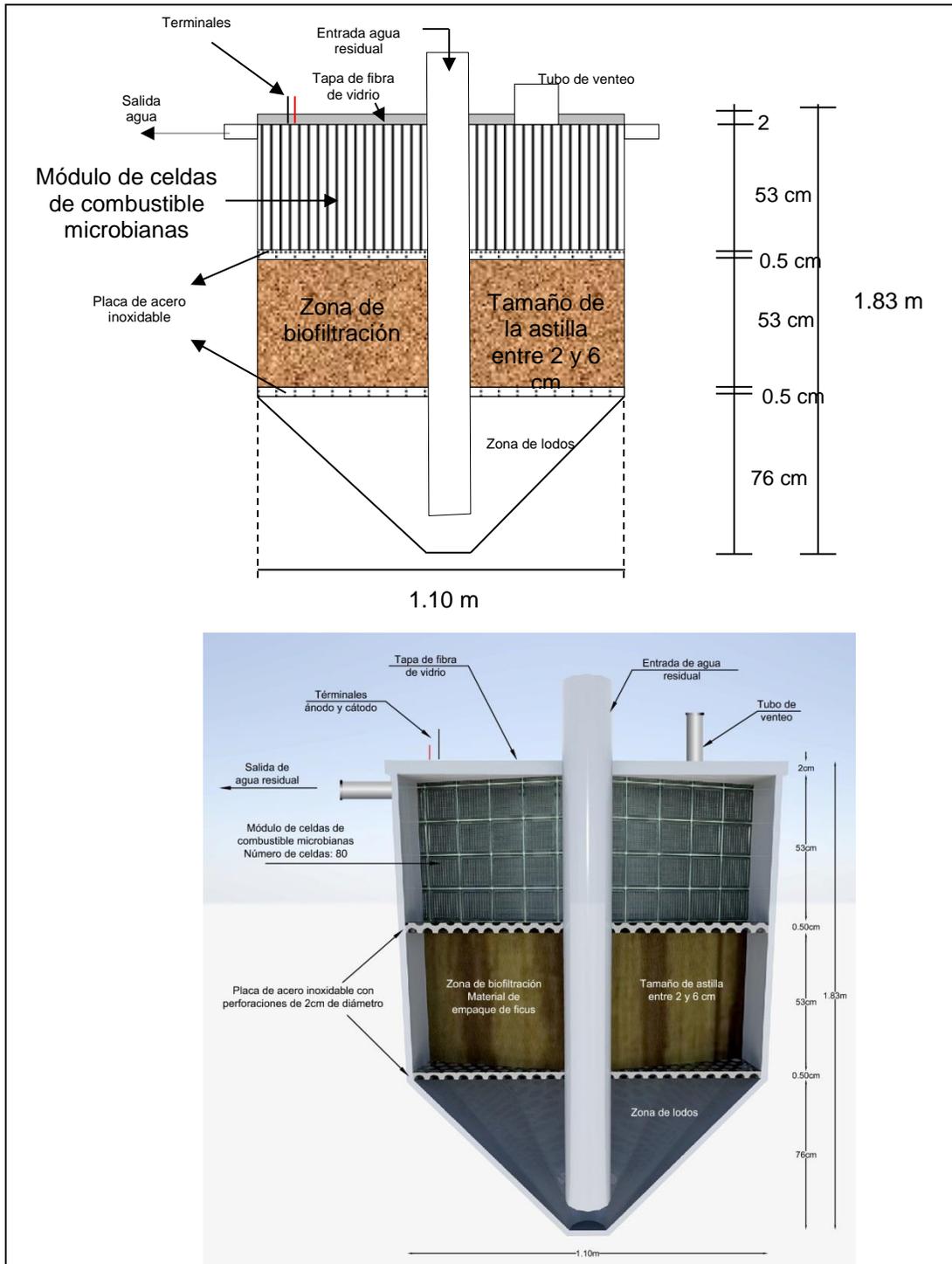


Figura 2.36 Planta de tratamiento paquete.

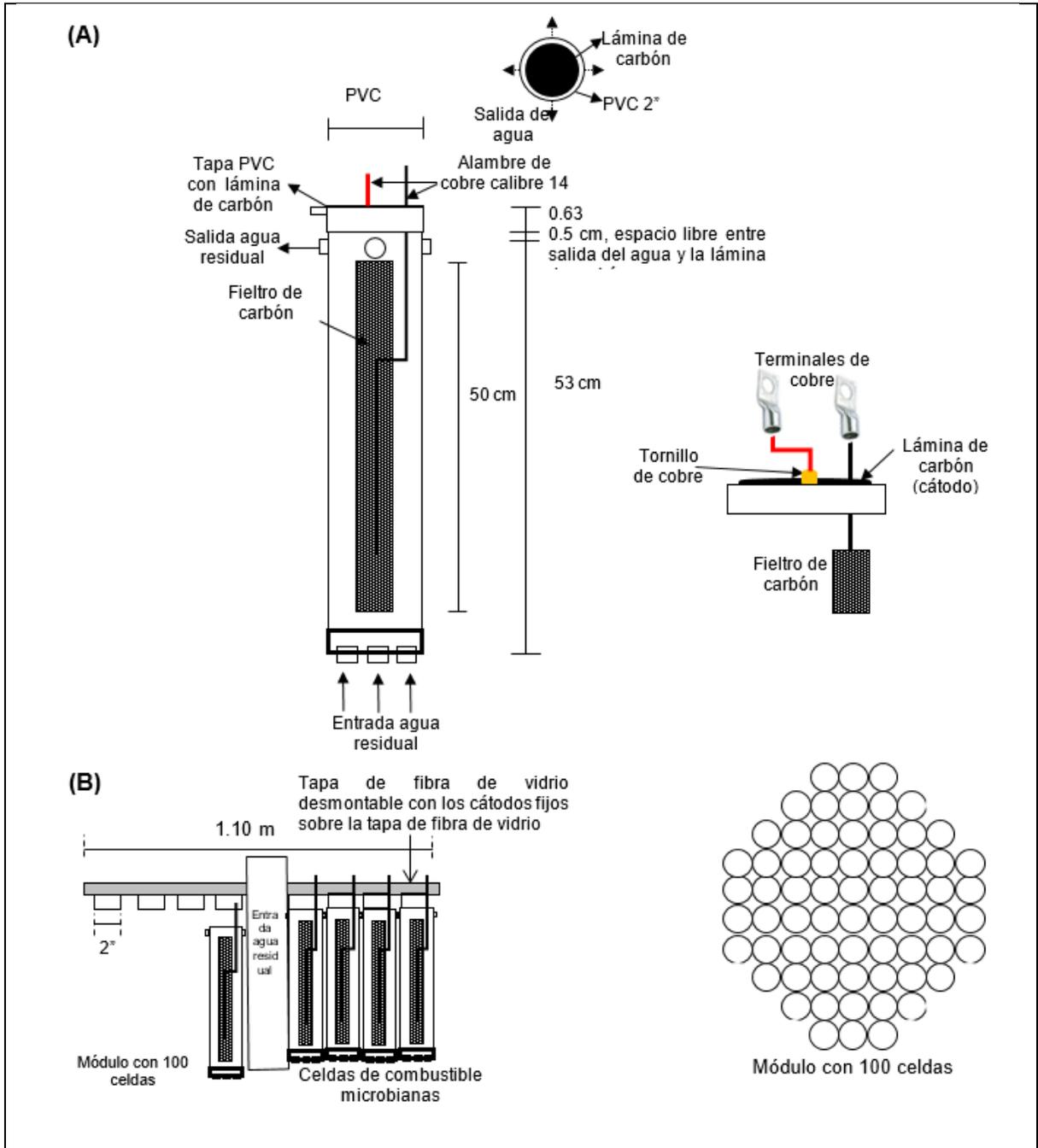


Figura 2.37 Unidad de celda de combustible microbiana (A). Módulo de multiceldas de combustible microbianas (B).

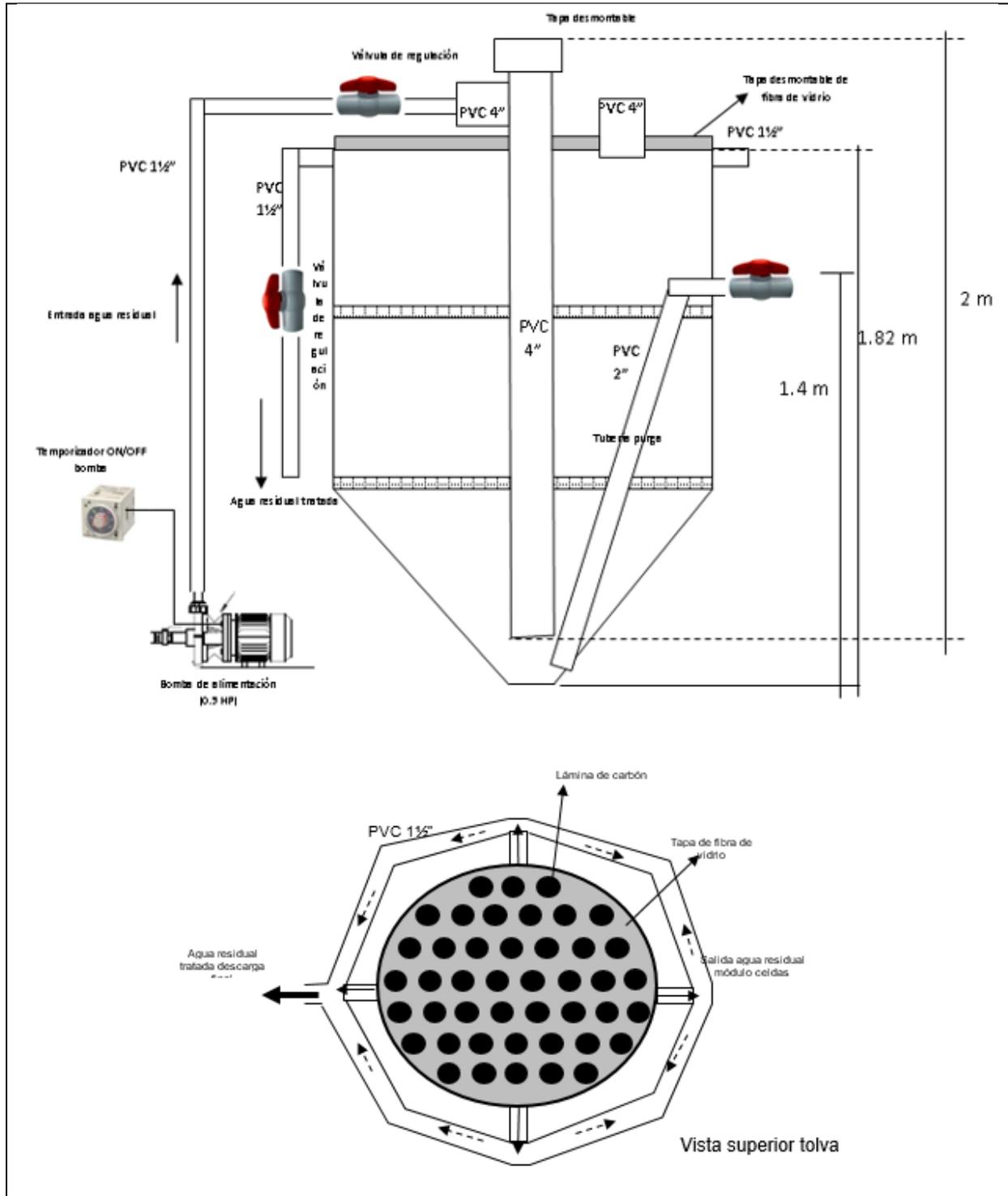


Figura 2.38 Sistema hidráulico del sistema de tratamiento.

3. Resultados

3.1 Selección del sistema de tratamiento para remoción de compuestos emergentes y nutrientes que presente las mejores eficiencias para su evaluación a escala piloto y evaluación en laboratorio de otros sistemas avanzados, biológicos y de oxidación avanzada.

3.1.1 Selección del sistema de tratamiento biológico con biomasa inmovilizada y elaboración del prototipo del biorreactor.

Los resultados del trabajo experimental para evaluar el desempeño de reactores con biomasa inmovilizada para la remoción de microcontaminantes emergentes presentes en el agua residual indicaron que los lechos de poliuretano permiten la inmovilización de biomasa con alta capacidad de remoción de materia orgánica, nitrógeno y compuestos emergentes (Y. Flores Velázquez y P. Mijaylova Nacheva, 2017. Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by aerated submerged attached growth reactors, Journal of Environmental Management 192, 243-253). Con base en los parámetros de operación determinados en el estudio se diseñó y elaboró un prototipo de biorreactor aerobio con lecho de cubos de poliuretano y zona de separación de sólidos integrada para su evaluación a escala real.

El esquema del biorreactor se presenta en la

Figura 3.1. El reactor tiene forma cilíndrica con un fondo en forma de cono invertido y será elaborado de acero al carbón. El reactor tiene tres zonas. La zona central es delimitada por un cilindro de acero al carbón, concéntricamente sumergido en la parte cilíndrica (D zona activa de 1.1 m); esta zona contiene el empaque de cubos de poliuretano con base poliéter. El tamaño de los cubos es de 1.5 cm de lado, con área superficial específica de $900 \text{ m}^2/\text{m}^3$, total de 379,259 cubos. En la parte superior del cilindro central, a 5 cm del borde se instala una placa circular perforada que evita el escape de cubos de la zona activa y asegura el completo sumergimiento del lecho en el agua. De manera similar, en la parte inferior del cilindro central, a 5 cm del borde inferior se instala otra placa perforada que evita el escape de cubos de la zona central que puede ser provocado por el flujo del agua y la turbulencia. Las dos placas perforadas se elaboran de lámina de oblongos de $\frac{1}{4}$ " de ancho x 1" de longitud calibre 20 (0.91 mm de espesor). Debajo de la lámina perforada inferior se sitúan cuatro difusores de aire de piedra porosa.

La zona periférica delimitada por los dos cilindros representa una zona de sedimentación. La distancia entre los dos cilindros es de 25 cm. La longitud del cilindro interno es de 1.70 m y del cilindro externo de 1.8 m. El borde libre es de 0.10 m. La profundidad de la zona empacada es de 1.5 m. El TRH en la zona de sedimentación es de 2 horas. La zona cónica inferior es para acumulación de biomasa desprendida de los cubos la cual sedimenta en el fondo y se extraerá periódicamente del reactor. Considerando un caudal de agua residual de 2 L/s con una DQO biodegradable de 180 mg/L y SSV de 100 mg/L y un TRS de 30 d, se determinó una generación diaria de lodos de 1,362 gSST/d. Suponiendo un TRH del lodo en la tolva de 0.2 d el volumen total de la tolva se determinó de 0.14 m^3 y el volumen total del prototipo de reactor es de 3.8 m^3 .

La aeración en la zona activa se realiza mediante una bomba de aire (0.16 m³/min, 0.2-0.4 HP), tubería de conducción del aire y cuatro difusores de piedra porosa. El agua residual se toma desde el cárcamo de recepción (después del desarenador) de la PTAR y se bombea hasta la caja de distribución del afluente ubicada en la parte superior del reactor. Se usa una bomba sumergible (Q de 0.1-0.3 L/s, 0.5-1.0 HP). Para evaluar la efectividad del reactor operado con recirculación del efluente al lado del reactor se instala otra bomba (Q de 0.1-0.4 L/s, 0.5-1.0 HP) y tubería para extraer el agua desde la parte superior de la zona periférica e introducirla a la caja de distribución del afluente en la parte superior del reactor. La instalación de tubería en PVC se necesita para: línea de influente, de recirculación, de efluente y de aire. Se instala un tablero de control de motores y se realizara el cableado y conexión al sistema de energía eléctrica de la PTAR. El reactor se instala sobre una plancha de concreto elaborada sobre una base de grava y arena. Se elabora la estructura para soportar el reactor con escalera para realizar labores de mantenimiento en la parte superior del reactor.

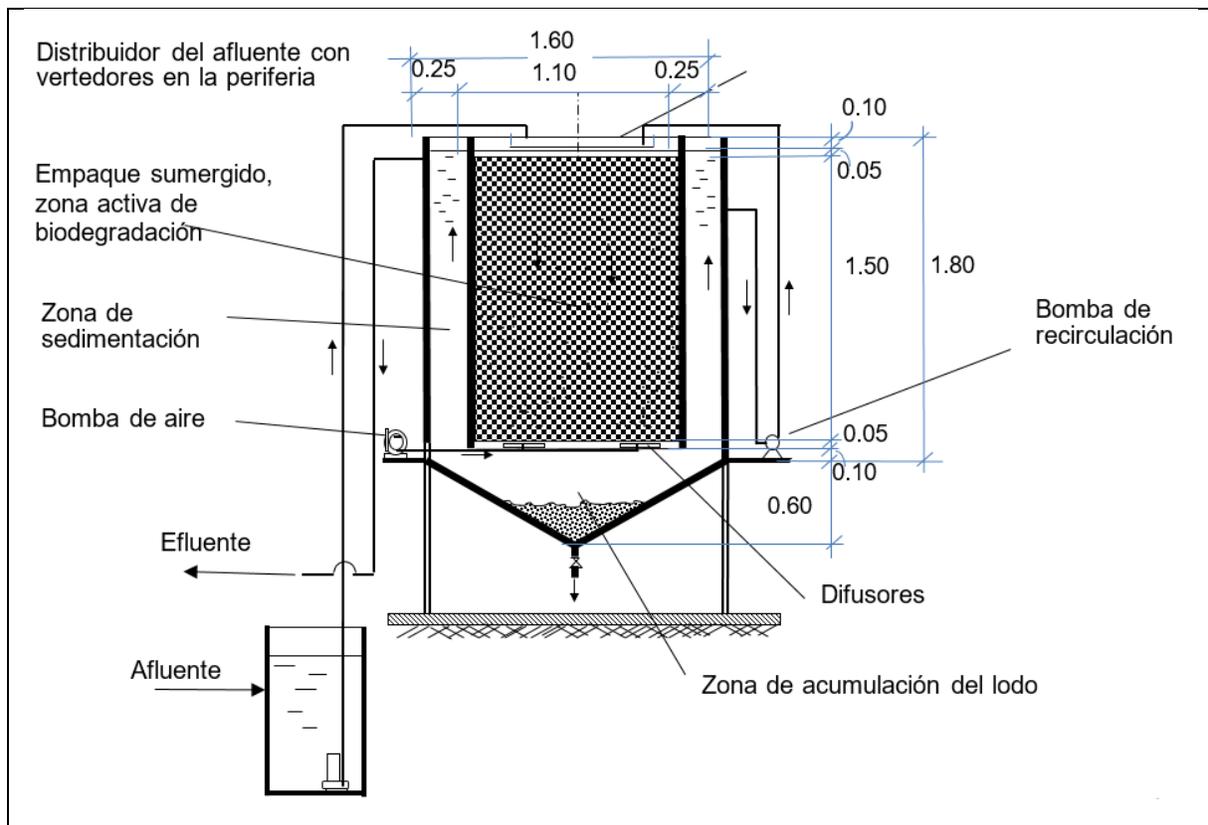


Figura 3.1 Esquema y dimensiones del biorreactor prototipo.

El prototipo fue elaborado e instalado para su evaluación. Se partió de un nivel de investigación aplicada y se llegó a un biorreactor prototipo construido para su evaluación a escala real, lo cual se ilustra en la Figura 3.2.



Figura 3.2 Etapas en el desarrollo del prototipo.

3.1.2 Evaluación del desempeño de un sistema de reactores con biomasa suspendida, anóxico y aerobio con membrana sumergida

Pruebas para la determinación de flux crítico y subcrítico

Las pruebas para la determinación del flux crítico y subcrítico se realizaron con agua desionizada y posteriormente con agua residual y biomasa proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) del IMTA, la cual tenía una concentración de SSTLM de $4,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En la Figura 3.3, se muestran los resultados obtenidos de la prueba realiza con agua desionizada, durante la prueba la presión se mantenía constante por 20 minutos, en ese periodo se determinó el volumen del permeado cada 5 minutos. En la gráfica se observa que a medida que aumenta la PTM el flux también aumenta, este comportamiento se presenta a través del tiempo en que se llevó a cabo la prueba, la relación de estos parámetros permite concluir que al obtener mayor flux el módulo de membrana se expone a trabajar a presiones elevadas. El flux máximo obtenido en esta prueba fue de $51.67 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ con una PTM de 49 kPa.

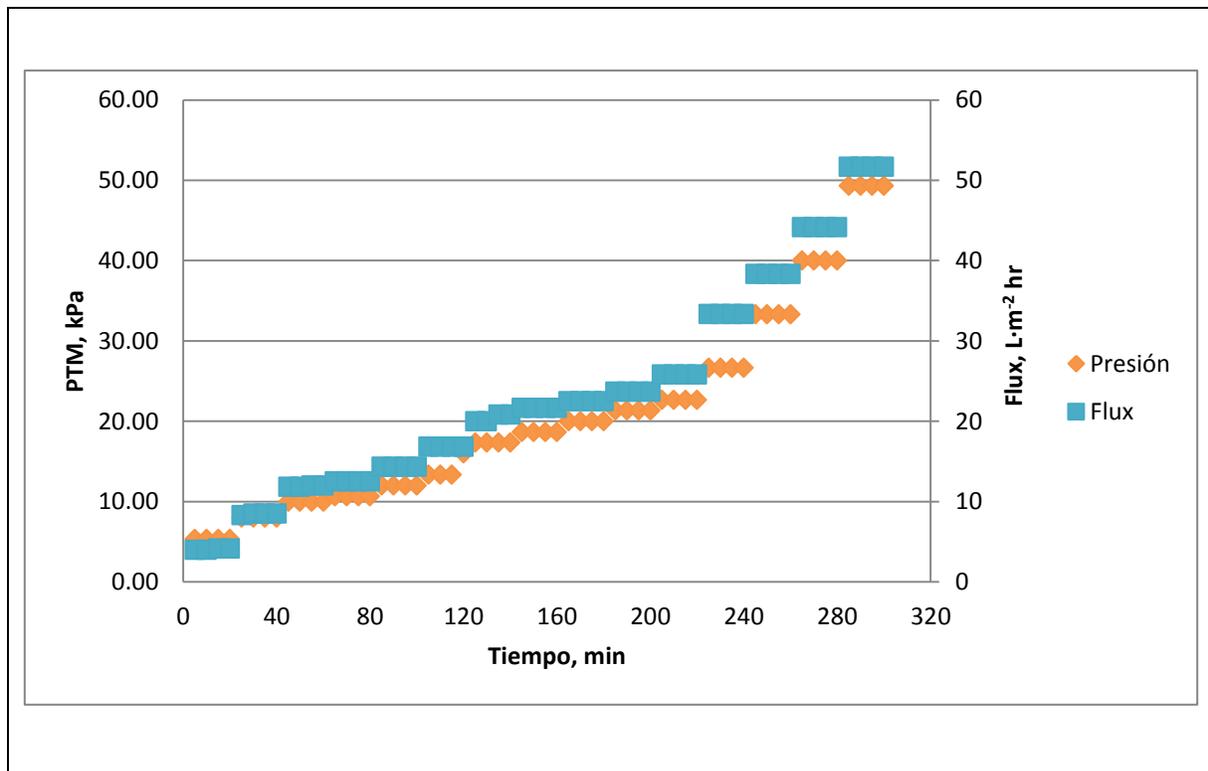


Figura 3.3 Comportamiento de la PTM y el flux con agua desionizada.

En la Figura 3.4 se observa el comportamiento de la PTM y el flux con agua residual y biomasa. A través del tiempo en el cual se desarrolla la prueba, la PTM aumentó al igual que el flux permaneciendo constante (zona de presión subcrítica) hasta llegar a una presión de

58.65 kPa, después de esta presión el flux comienza a disminuir mientras la PTM sigue en aumento. El flux que se obtuvo con una PTM de 58.65 kPa fue de 25.00 L·m⁻²·h⁻¹. Los valores de la PTM a partir de 63.98 kPa corresponden a la zona de presión crítica, por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos en esta prueba se recomendó trabajar con PTM menores a 58.65 kPa.

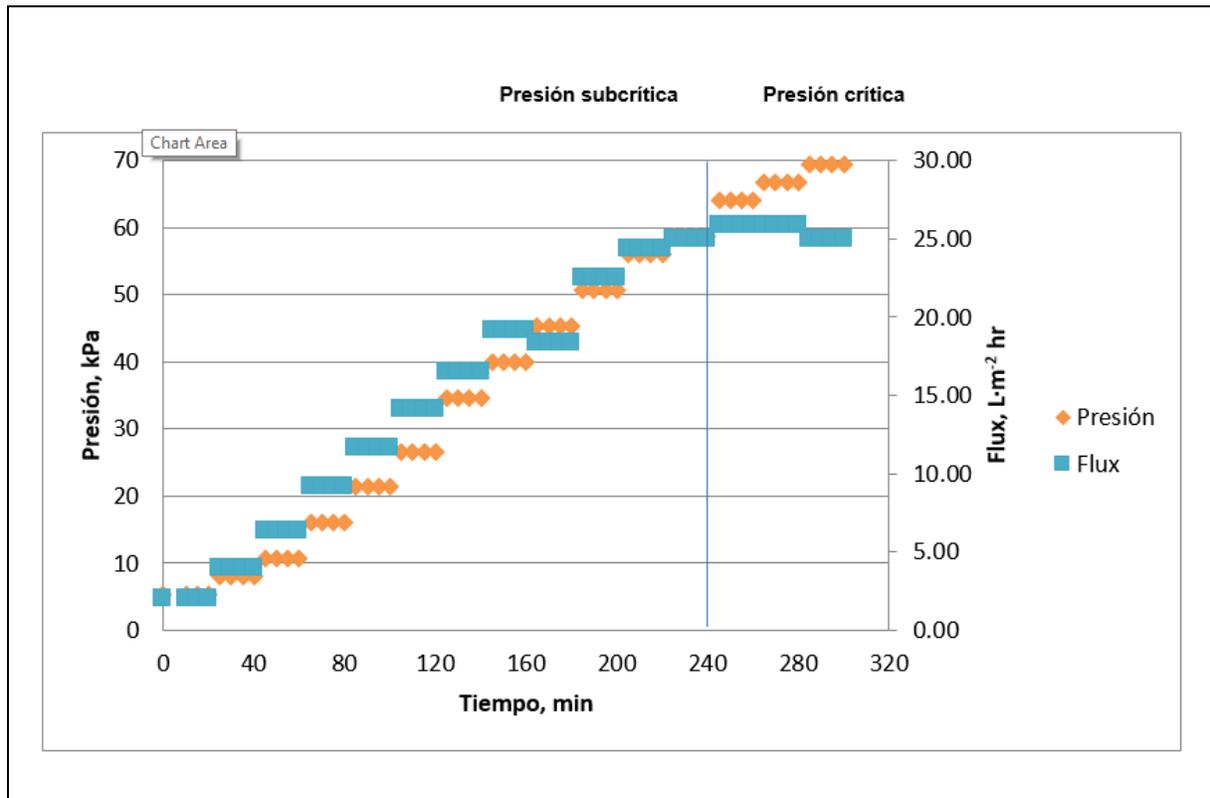


Figura 3.4 Comportamiento de la PTM y el flux con agua residual y biomasa.

Para controlar el ensuciamiento de las membranas durante la operación se realizaba retrolavado que permitía remover los contaminantes acumulados en la superficie de las membranas. Durante el ciclo de retrolavado la dirección de flujo del agua es invertida por un período de 30 s hasta 3 min. Los ciclos de filtración pueden tener una duración de 10 a 60 min. Con base en una evaluación experimental y con el objetivo de mantener la PTM relativamente constante durante períodos de operación largos, 1-3 días, para el caso de SST en el licor mezclado de 4,000 mg·L⁻¹, se seleccionaron tiempos de succión y retrolavado de 10 minutos y 1 minuto respectivamente. La limpieza química de las membranas es otro método de control del ensuciamiento y se aplica particularmente para remover contaminantes inorgánicos que precipitan y algunos compuestos orgánicos que se introducen en los poros de las membranas y no se pueden remover mediante los retrolavados. Los intervalos de limpieza química varían dependiendo del tipo de membrana y de la necesidad del sistema. Así como el retrolavado, el objetivo del lavado químico es restablecer la PTM del sistema a su nivel base. En esta investigación se realizaba un lavado químico de mantenimiento 1 vez por semana, que consistió en sumergir el módulo por 4

horas en una solución de hipoclorito de sodio al 0.05%, seguido de un enjuague con agua desionizada hasta obtener un pH de 7. Posteriormente, se realizó un lavado con una solución ácida (ácido nítrico 1 M) por 4 horas, terminado con un enjuague de agua desionizada hasta obtener un pH neutro. Este lavado químico permitió retirar el material colmatante (materia orgánica e inorgánica) del módulo de membranas y mantener relativamente constante la PTM durante la operación.

Desempeño del proceso biológico

Para el arranque y el funcionamiento del sistema experimental, se inoculó biomasa a los reactores anóxico y aerobio, la cual provenía del reactor de lodos activados de la PTAR del IMTA, teniendo una concentración de sólidos de $4,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La aclimatación de la biomasa se llevó a cabo durante 30 días. Para la fase de aclimatación, se mantuvo un caudal del influente de $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, con TRH de 4.9 y 8.5 horas en el reactor anóxico y aerobio respectivamente. El TRS fue de 30 días. Se comenzaron a evaluar los parámetros de calidad del agua en los diferentes puntos de muestreo como se indica en la

Tabla 2.3.

Remoción de la materia orgánica en el sistema experimental y seguimiento de la cantidad de biomasa

La eficiencia de remoción de materia orgánica en el sistema experimental se determinó mediante el parámetro de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$. La variación de los valores de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ en el afluente y en el efluente del reactor anóxico y del reactor aerobio durante todo el período experimental se presenta en la . Como se puede observar en la , la $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ en el agua residual presentaba variaciones entre 30 y $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lo cual se puede atribuir a factores como las características particulares de la zona donde se ubica la PTAR o bien a la época del año en la cual se trabajó. El valor promedio de la $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ fue de $124 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la primera fase experimental, de $158 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la segunda y de $175 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en la tercera fase. El promedio de la $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ para todo el período de evaluación fue de $140\pm 41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los valores de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ en el efluente (permeado) fueron entre 0 y $27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, con un promedio de $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Con base en los valores de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ se calcularon las remociones que se presentan en la Figura 3.6 para todo el período experimental. Las remociones promedio de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ por fase experimental se muestran en la Tabla 3.1

Al mismo tiempo se dio seguimiento de la concentración de SST y SSV en los dos reactores (Figura 3.7 y Figura 3.8 respectivamente) para posteriormente realizar la determinación de la relación alimento/microorganismo (A/M) en cada reactor y en cada fase experimental evaluada.

Durante los primeros 30 días que comprenden la fase de aclimatación, la cantidad de biomasa determinada como SST fue de $1,576\pm 245 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el reactor anóxico y de $3,106\pm 484 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el reactor aerobio. Posteriormente para la primera fase experimental (del día 35 al día 148) los SST fueron de $1,657\pm 722 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el reactor anóxico y de $2,996\pm 866 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en reactor aerobio. En esta fase experimental se aprecia un decaimiento en la concentración de los SST a partir del día 91 al día 112 en ambos reactores, esto se puede

atribuir a los valores bajos de DQO_{soluble} presentes en el afluente (agua residual). Posteriormente a partir del día 120 las concentraciones de los SST se estabilizaron, por lo cual la concentración regresó a los valores establecidos en los parámetros de operación en cada uno de los reactores.

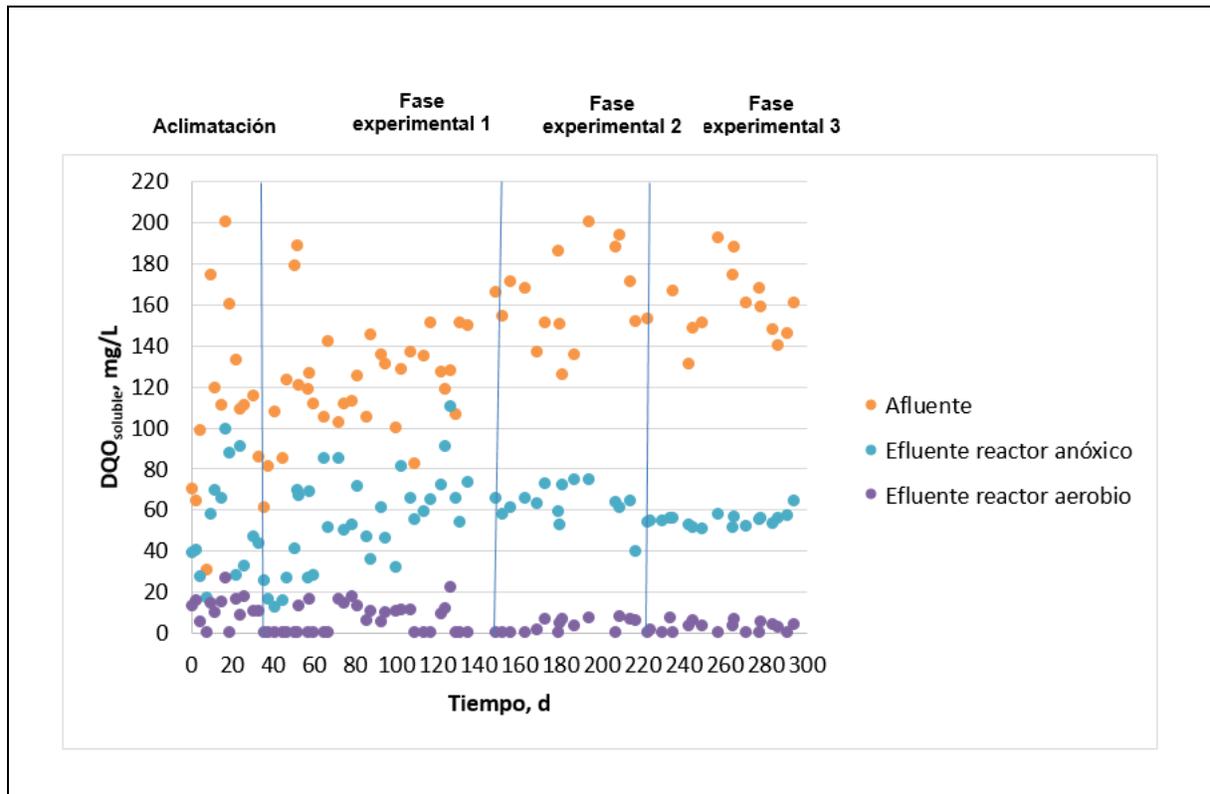


Figura 3.5 Valores de DQO_{soluble} en el afluente, en la salida del reactor anóxico y en el efluente de reactor aerobio con membrana sumergida.

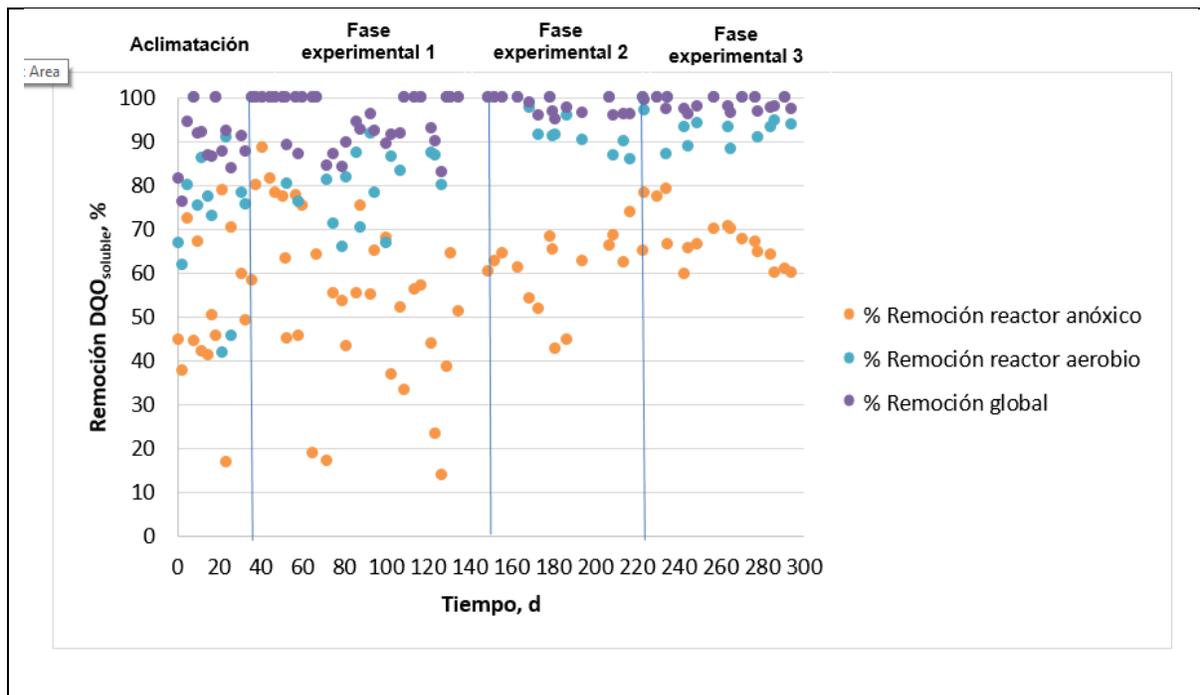


Figura 3.6 Remociones de DQO soluble en cada reactor y global en el sistema.

Tabla 3.1 Remociones promedio de DQO soluble en el sistema para cada fase experimental.

	Remoción de DQO _{soluble} , %		
	Reactor anóxico	Reactor aerobio	Global
Acimatación	51.5±16.6	75.2±17.3	89.5±6.6
Fase experimental 1	55.1±19.4	90.5±11.6	95.2±5.8
Fase experimental 2	57.9±8.9	95.8±4.3	98.1±1.9
Fase experimental 3	67.5±5.7	94.4±5.1	98.2±1.6

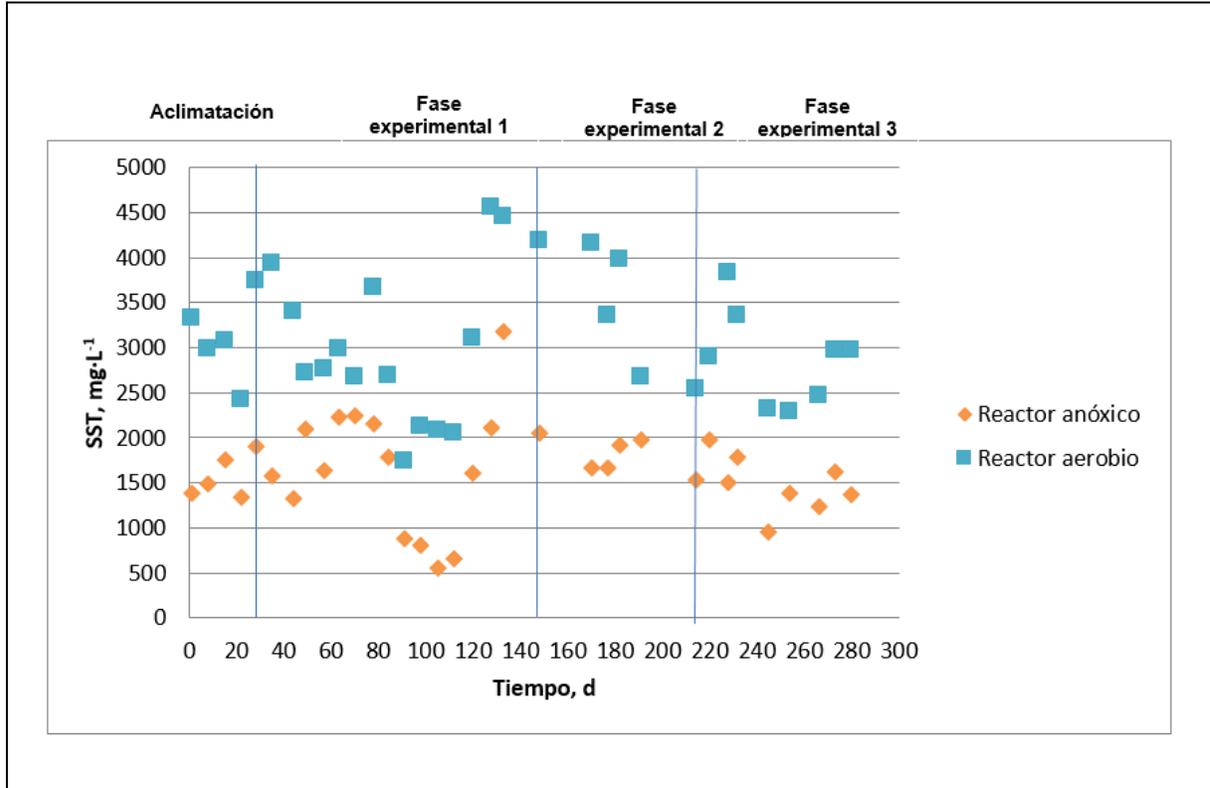


Figura 3.7 Valores de SST en el reactor anóxico y aerobio.

En la segunda fase experimental la cantidad de biomasa en los reactores fue mayor, de $1,858 \pm 178 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $3,668 \pm 652 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el anóxico y aerobio respectivamente; como se observa en la figura 20, en el día 177 y 191 se presentó un decaimiento en la concentración de la biomasa en el reactor aerobio, lo cual puede ser atribuido a la purga manual que se realizaba diariamente para obtener el TRS (20 d) que se estableció en los parámetros de operación. La purga manual se efectuó extrayendo diariamente del reactor aerobio una cantidad de 400 ml del licor mezclado.

La tercera fase experimental comenzó del día 214 al día 280, la cantidad de biomasa promedio fue de $1,482 \pm 299 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el reactor anóxico y de $2,849 \pm 511 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el aerobio. En la figura 20, se aprecia otro decaimiento de la concentración de la biomasa en el día 245 y 254 en el reactor aerobio atribuido a la purga del reactor, la cual se describió anteriormente, a partir del día 266 se observa que la concentración de la biomasa comenzó a estabilizarse nuevamente, para mantenerse constante en los siguientes días.

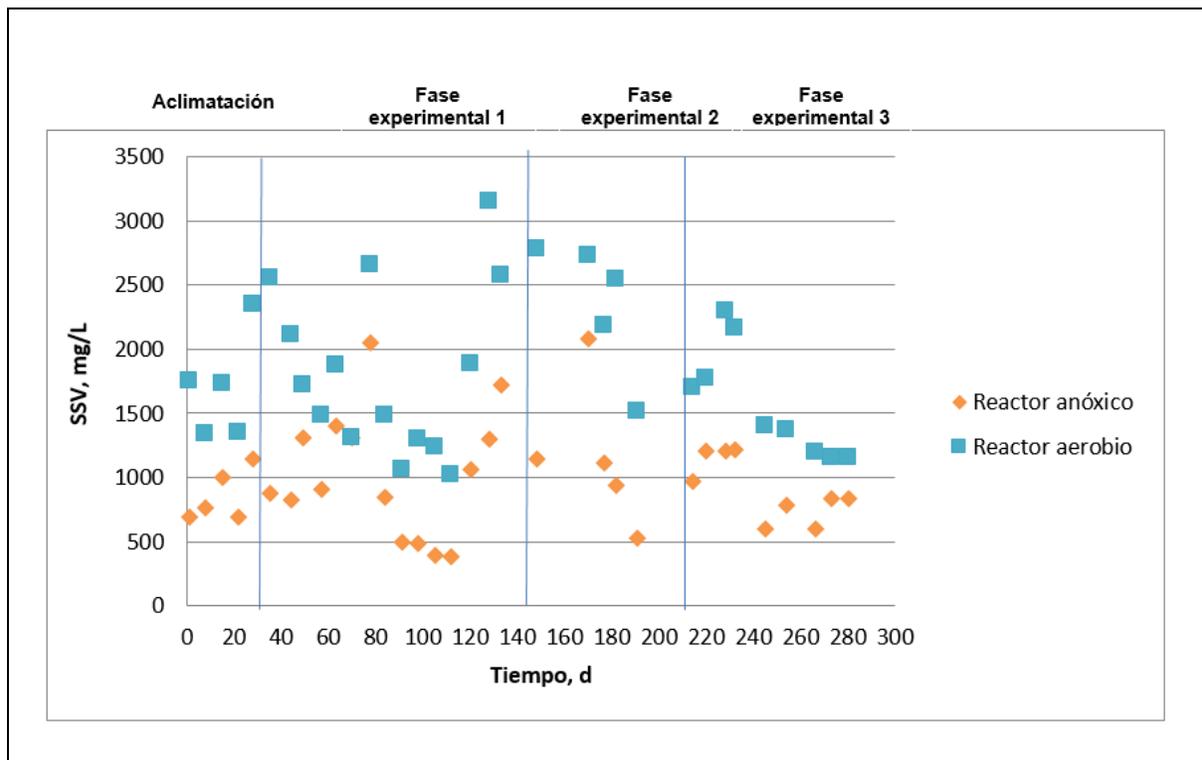


Figura 3.8 Valores de SSV en el reactor anóxico y aerobio.

En la Tabla 3.2 se observa la concentración de la biomasa determinada como SST en los reactores anóxico y aerobio, mientras en la Tabla 3.3, se presentan los SSV.

Tabla 3.2 Concentración de la biomasa (SST) en cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales.

Concentración de biomasa SST, mg·L ⁻¹		
	Reactor anóxico	Reactor aerobio
Aclimatación	1576±245	3106±484
Fase experimental 1	1657±722	2996±866
Fase experimental 2	1858±178	3668±652
Fase experimental 3	1482±299	2849±511

Tabla 3.3 Concentración de la biomasa (SSV) en cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales.

Concentración de biomasa SSV, mg·L⁻¹		
	Reactor anóxico	Reactor aerobio
Aclimatación	856±204	1704±412
Fase experimental 1	1024±494	1827±655
Fase experimental 2	1160±569	2348±524
Fase experimental 3	917±250	1578±432

Durante la fase de aclimatación (día 1 al día 35) se operó con un caudal de alimentación de 2 L h⁻¹ con TRH de 4.9 y 8.5 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente. Se alimentó con una DQO soluble con un valor promedio de 113 mg·L⁻¹, la relación A/M promedio determinada en esta fase fue de 0.67 y 0.09 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹ en el reactor anóxico y aerobio respectivamente, una relación A/M ligeramente mayor a la teórica en el reactor anóxico (0.65 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹) y menor en el reactor aerobio (0.19 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹). La remoción global promedio de DQO soluble fue de 89.5±6.6%, por lo cual el sistema se consideró estable y se comenzó la evaluación de las diferentes fases experimentales con los parámetros de operación establecidos en la metodología.

En la primera fase experimental, que comprende del día 36 al día 152, se operó con un caudal de alimentación de 2 L h⁻¹ con TRH de 4.9 y 8.5 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente. El valor promedio de DQO soluble fue de 123 mg·L⁻¹, la relación A/M promedio obtenida fue de 0.73 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹ en el reactor anóxico y 0.09 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹ en el reactor aerobio, al igual que en la fase de aclimatación, la relación A/M es mayor al valor establecido teóricamente en el reactor anóxico (0.59 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹) y menor en el reactor aerobio (0.19 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹); sin embargo la remoción global promedio de DQO soluble se incrementó obteniendo un valor promedio de 95.2±5.8%.

En la segunda fase se determinó una remoción global promedio de DQO soluble mayor, de 98.1±1.9%, a pesar de que en esta fase se operó un caudal de alimentación mayor (3 L h⁻¹) y con menores TRH, el TRH para el reactor anóxico fue de 3.0 h y para el aerobio de 5.1 h. El valor promedio de la DQO soluble fue de 158 mg·L⁻¹, ligeramente mayor que el valor promedio de la fase anterior. La relación A/M obtenida para el reactor anóxico fue de 1.31 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹ y para el reactor aerobio de 0.13 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹. En esta fase experimental la relación A/M teórica 1.09 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹ y 0.32 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹, como se observa la relación A/M obtenida en el reactor anóxico fue mayor a la teórica, mientras la relación A/M para el reactor aerobio fue menor.

Durante la tercera fase experimental el sistema experimental se operó con los menores TRH, de 1.6 y 2.7 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente, así como un menor TRS (10 d). Las cargas orgánicas fueron de 3.17 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹ en el reactor anóxico y de 0.31 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹ en el reactor aerobio. Teóricamente la relación A/M calculada para el

reactor anóxico fue de $2.89 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ y de $0.98 \text{ mgDQO} \cdot \text{mgSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Al igual que en las fases experimentales anteriores, la relación A/M obtenida fue mayor que la determinada teóricamente para el reactor anóxico y menor en el reactor aerobio. La remoción promedio de DQO soluble calculado para esta fase fue de $98.2 \pm 1.6\%$, muy similar al obtenido en la segunda fase experimental. Esto significa que el incremento de la relación A/M no afectó la remoción de DQO soluble en ambos reactores, es más hubo un ligero aumento de la remoción en el reactor anóxico.

La Tabla 3.4 muestra un resumen de la relación A/M determinada en cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales. La variación de la relación A/M en cada reactor se observa en la Figura 3.9.

Tabla 3.4 Carga orgánica másica promedio en el sistema.

	Carga orgánica másica, $\text{mgDQO} \cdot \text{mgSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	
	Reactor anóxico	Reactor aerobio
Aclimatación	0.67	0.09
Fase experimental 1	0.73	0.09
Fase experimental 2	1.31	0.13
Fase experimental 3	3.55	0.34

Los valores de la $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ en el efluente del sistema experimental estuvieron en el intervalo de $0\text{-}27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ durante la aclimatación, de $0\text{-}22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ durante la primera fase, de $0\text{-}8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ durante la segunda y de $0\text{-}7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en la tercera fase experimental.

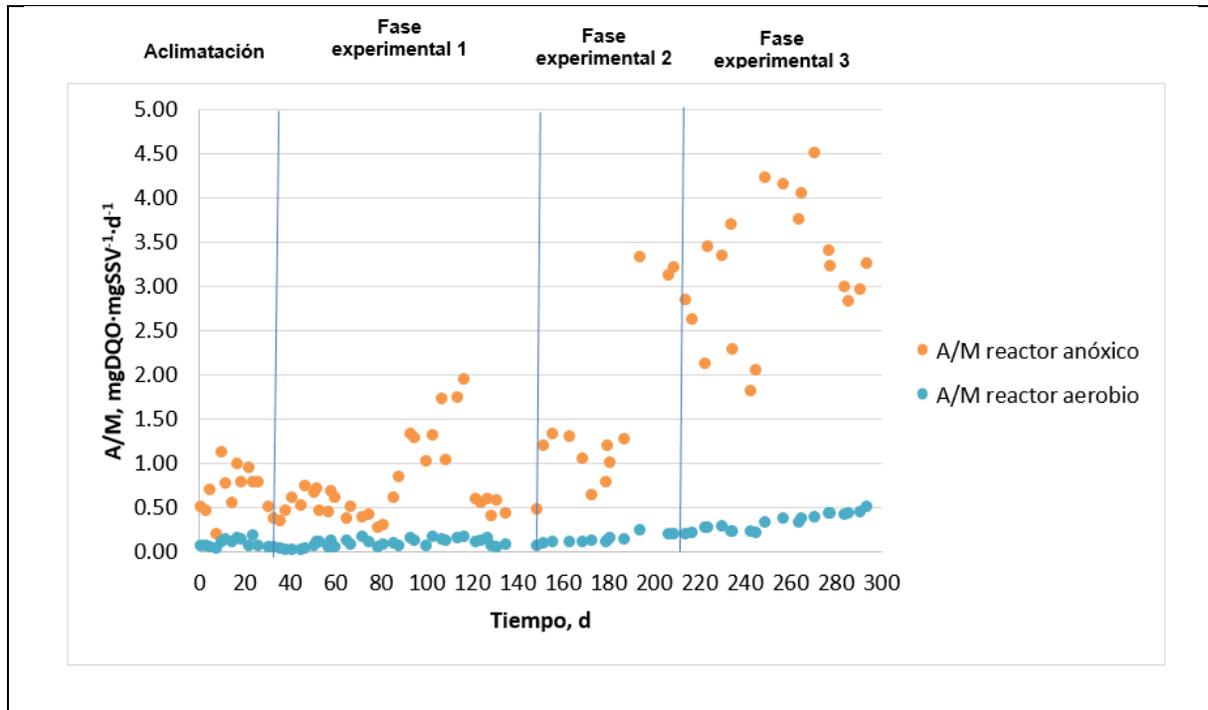


Figura 3.9 Variación de la relación A/M en cada reactor durante las diferentes fases.

Remoción de nitrógeno y fósforo

Los resultados del seguimiento del nitrógeno amoniacal en el sistema experimental se muestran en la Figura 3.10, mientras que en la Figura 3.11 se muestran las remociones obtenidas y en la Tabla 3.5 las remociones promedio en cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales.

Como se observa en la Figura 3.10, las concentraciones en el afluente varían desde 9.5 hasta 38.0 mg·L⁻¹, con un promedio de 22.9±5.3 mg·L⁻¹. Durante la etapa de aclimatación donde se operó con un caudal de alimentación de 2 L h⁻¹ con TRH de 4.9 y 8.5 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente, se obtuvo una remoción global promedio de 89.1±11.5%, con valores en el efluente de 2.4 mg·L⁻¹, por lo tanto, el proceso biológico se consideró estable y se comenzó con la evaluación de las diferentes fases del sistema experimental.

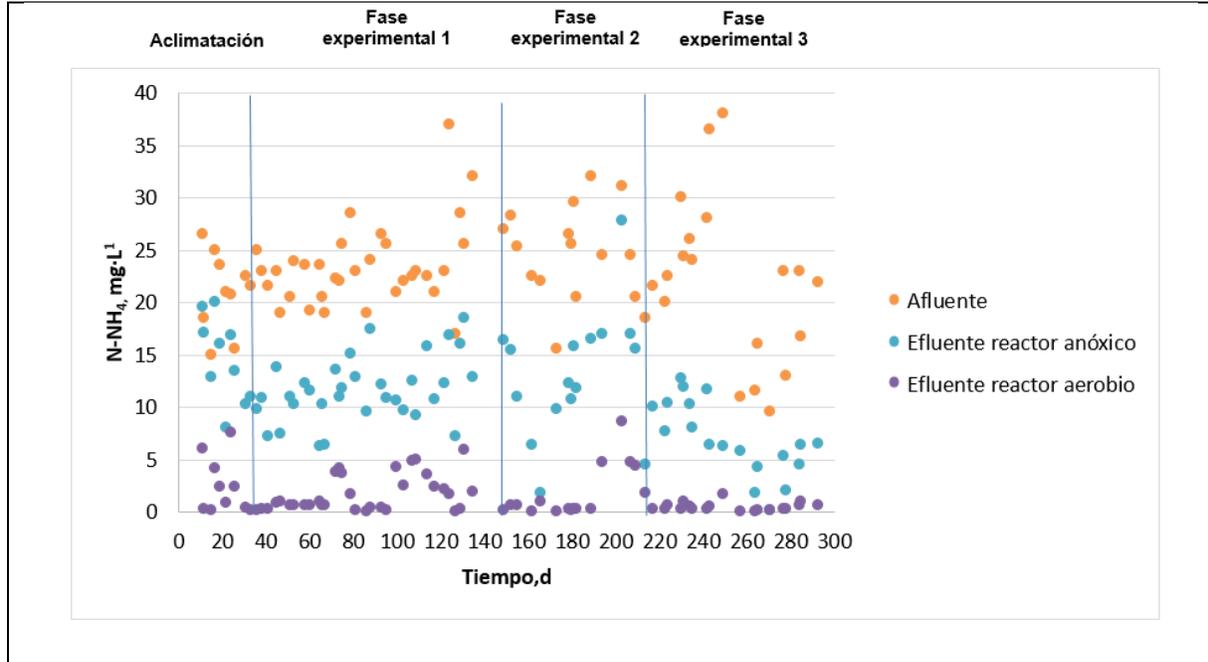


Figura 3.10 Valores obtenidos para nitrógeno amoniacal en el afluente y efluentes de cada reactor.

Durante la primera fase experimental, con TRH de 4.9 y 8.5 h en el reactor anóxico y aerobio, el promedio de la remoción global de $N-NH_4$ fue de $92.9 \pm 7.5\%$, los valores en el efluente de $N-NH_4$ fueron de $0.010-5.930 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En la segunda fase se determinó un promedio de remoción ligeramente mayor de $93.4 \pm 8.0\%$ a pesar de operar con menor TRH, los valores en el efluente de $N-NH_4$ fueron entre $0.040-4.70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para la tercera fase experimental, la remoción promedio obtenida fue $98.2 \pm 1.6\%$, los valores de $N-NH_4$ obtenidos en el efluente fueron de $0.010-1.70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Esto indica que una vez estabilizado el proceso y desarrollado adecuadamente el consorcio de microorganismos nitrificantes en el reactor aerobio, se pueden lograr altas remociones de $N-NH_4$ aplicando en el reactor aerobio un TRH de 2.7 h, carga orgánica de $0.98 \text{ mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ y TRS de 10 d. La disminución de la concentración del $N-NH_4$ en la zona anóxica fue de $29.7 \pm 18.9\%$, $50.1 \pm 10.7\%$, $48.3 \pm 20.1\%$ y $68.9 \pm 14.2\%$ durante la aclimatación, primera, segunda y tercera fase experimental respectivamente y se atribuye al caudal de recirculación de biomasa del reactor aerobio (con concentraciones de $N-NH_4$ menores de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y a la bioasimilación del nitrógeno amoniacal por parte de la biomasa en el reactor anóxico.

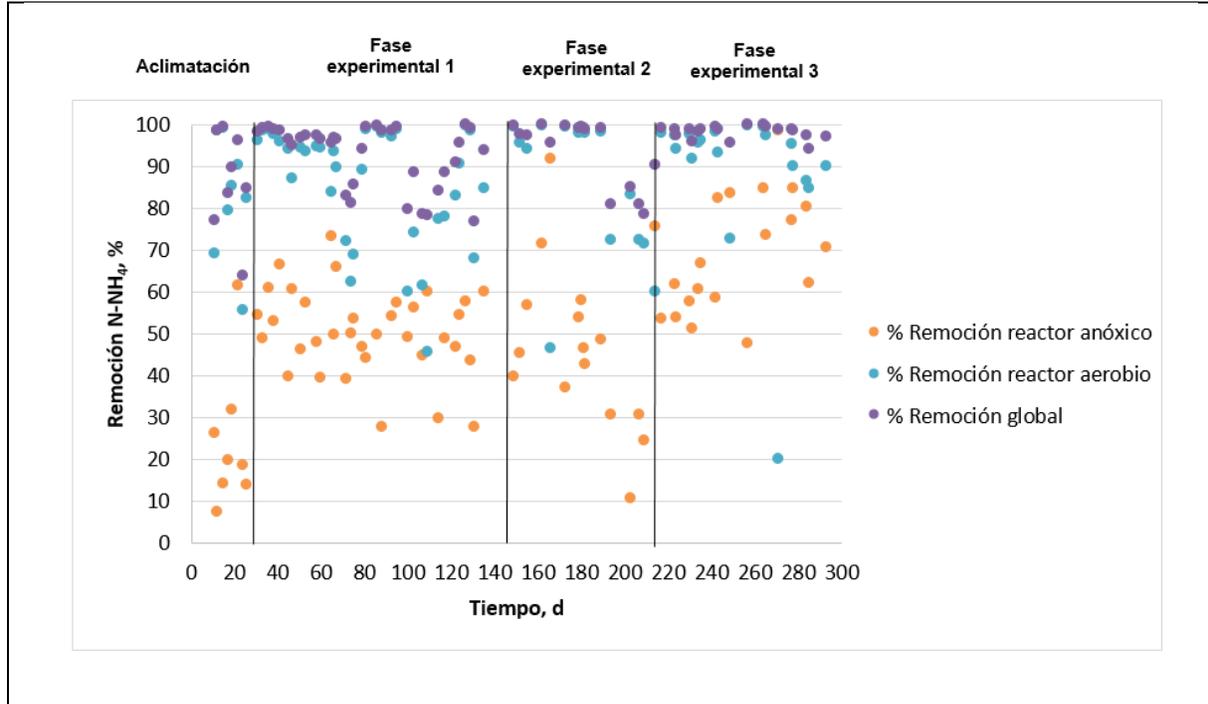


Figura 3.11 Remociones de N-NH₄ en cada reactor y global en el sistema.

En la Tabla 3.5, se presentan los promedios de la remoción del N-NH₄ por cada fase experimental.

Tabla 3.5 Remociones promedio de nitrógeno amoniacal.

	Remoción de N-NH ₄ , %		
	Reactor anóxico	Reactor aerobio	Global
Aclimatación	29.7±18.9	85.5±14.5	89.1±11.5
Fase experimental 1	50.1±10.7	86.0±14.3	92.9±7.5
Fase experimental 2	48.3±21.0	85.8±17.1	93.4±8.0
Fase experimental 3	68.9±14.2	89.4±18.0	98.2±7.8

Las concentraciones promedio de nitratos y nitritos en los diferentes puntos de muestreo se muestran en la Tabla 3.6. En el agua residual utilizada como modelo para este estudio se encontró presencia de nitratos en pequeñas concentraciones, de 1.3±0.7 mg·L⁻¹ en promedio durante todo el período experimental. La concentración de nitratos fue relativamente alta en

los efluentes del reactor aerobio y anóxico durante la aclimatación, sin embargo, disminuyó una vez estabilizado el proceso después de 36 días de operación.

Como se puede observar en la Tabla 3.6, los nitratos fueron de $2.2 \pm 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el efluente del reactor anóxico y de $3.7 \pm 0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el permeado del BRM durante la primera fase experimental cuando se operó con TRH de 4.9 y 8.5 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente y con TRS de 30 d. En la segunda fase experimental, los nitratos en ambos efluentes disminuyeron ligeramente, a $2.1 \pm 0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y a $3.1 \pm 1.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en los efluentes de los reactores anóxico y aerobio respectivamente. Durante la tercera fase experimental los valores de los nitratos en los efluentes fueron de $2.0 \pm 0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el efluente del reactor anóxico y de $2.9 \pm 0.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el efluente del reactor aerobio. Las concentraciones de los nitritos en los efluentes fueron bajas, menores de $0.30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante todo el período experimental.

Tabla 3.6 Concentraciones de nitritos y nitratos en los diferentes puntos de muestreo.

	Concentración, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
	Nitratos		
	Influente	Efluente reactor anóxico	Efluente reactor aerobio
Aclimatación	1.4 ± 0.6	2.2 ± 0.8	3.4 ± 1.0
Fase experimental 1	1.4 ± 0.3	2.2 ± 0.5	3.7 ± 0.7
Fase experimental 2	1.7 ± 0.7	2.1 ± 0.8	3.1 ± 1.1
Fase experimental 3	0.7 ± 0.7	2.0 ± 0.6	2.9 ± 0.9
	Nitritos		
	Influente	Efluente reactor anóxico	Efluente reactor aerobio
Aclimatación	0.013 ± 0.006	0.092 ± 0.087	0.025 ± 0.012
Fase experimental 1	0.021 ± 0.042	0.160 ± 0.133	0.037 ± 0.036
Fase experimental 2	0.012 ± 0.006	0.142 ± 0.052	0.036 ± 0.032
Fase experimental 3	0.015 ± 0.009	0.078 ± 0.091	0.065 ± 0.130

Las concentraciones del NT en agua residual utilizada como modelo para este estudio variaron desde 14.1 hasta $51.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, siendo los promedios de $32.8 \pm 5.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 35.2 ± 7.2

mg·L⁻¹ y 30.0±10.5 mg·L⁻¹ para la primera, segunda y tercera fase experimental respectivamente. La mayor concentración de NT en la segunda fase se debe a una mayor cantidad de N-orgánico en el agua ya que las concentraciones del N-NH₄ en las fases experimentales fueron similares. Durante la primera fase experimental la concentración de NT en el efluente del reactor anóxico fue de 17.7±4.4 mg·L⁻¹ y en el efluente del reactor aerobio (BRM) fue de 6.0±2.2 mg·L⁻¹. En la segunda fase la concentración promedio de NT en el efluente anóxico fue ligeramente mayor, de 21.4±9.3 mg·L⁻¹, sin embargo, el NT promedio en el efluente del BRM fue muy similar al obtenido en la fase anterior, de 5.4±3.3 mg·L⁻¹. Para la tercera fase, la concentración de NT en el efluente del reactor anóxico fue de 11.5±4.8 mg·L⁻¹ y para el efluente del reactor aerobio fue 4.1±2.3 mg·L⁻¹. En la Tabla 3.7 se presentan las remociones promedio del NT calculadas para las fases experimentales. Se observa que en la fase de aclimatación se obtuvo una remoción de 77.9±10.7%, en la primera fase fue de 81.5±6.9%, para la segunda fase la remoción fue muy similar a la obtenida en la fase anterior siendo de 81.9±10.0%. En la tercera fase experimental la remoción fue mayor de 87.8±4.1%, a pesar de que se operó con menores TRH (1.6 h para el reactor anóxico y 2.7 h para el reactor aerobio) y un menor TRS (10 días). Esto indica que una vez estabilizados los procesos de nitrificación y desnitrificación, se pueden lograr remociones de NT mayores de 80% con TRH de 1.6 y 2.7 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente y TRS de 10 d. Estos tiempos de residencia hidráulica y de retención de sólidos son menores que los utilizados en los estudios previos realizados por Coté et al. (1998), Ueda and Hata (1999), Rosenberger et al. (2002), Teck y How (2007) y Naghizadeh et al. (2008); cabe mencionar que en los estudios mencionados se utilizó agua residual municipal, excepto en el trabajo realizado por Naghizadeh et al. (2008) el agua utilizada fue sintética, pero con las características de un agua residual municipal típica. Coté et al. (1998) evaluaron un sistema conformado por un reactor anóxico y un BRM aerobio con recirculación operados en serie con TRH de 9 h y TRS de 50 días, obteniendo remociones de 80% para NT. Ueda and Hata (1999) obtuvieron una remoción de 79% para NT operando un sistema conformado por un reactor anóxico y un BRM aerobio con recirculación, TRH de 13.4 h y TRS de 72 días. Así mismo, Rosenberger et al. (2002) evaluaron un sistema configurado por un reactor anóxico y un BRM con recirculación y TRH de 10.4 hasta 15.6 h, obteniendo remociones de 82% para NT. Teck y How (2007) obtuvieron remociones de 81% para NT, operando con TRH de 10 h y con TRS de 33 d. El estudio realizado por Naghizadeh et al. (2008) permitió evaluar la eficacia de un BRM de fibra hueca acoplado a un reactor anóxico para la remoción de materia orgánica y nutrientes, el agua utilizada para el estudio fue sintética, la concentración promedio de NT en el afluente fue de 42 mg·L⁻¹. Se evaluaron TRH de 2.6 horas para el reactor anóxico y 12 h para el BRM, el TRS varió de 10, 20, 30 y 40 días, obteniendo remociones de 63.7%, 78.0%, 82.7% y 85.4% respectivamente, aplicando una recirculación del 250%.

El balance de masa del NT en los reactores indicó que durante la primera fase experimental el 46.0% de la remoción del NT se realizó en el reactor anóxico y el resto (65.0%) en el BRM aerobio. Durante la segunda fase experimental la contribución del reactor anóxico en la remoción global del NT fue menor, de 39.4% y aumentó a 68.6% la contribución del BRM aerobio. Este incremento de la contribución del reactor aerobio se puede explicar con el aumento del crecimiento de la biomasa (aumento de SSTLM) debido a la mayor carga orgánica aplicada durante la segunda fase experimental y a la disminución del TRS. De esta manera una mayor cantidad de nitrógeno se removió debido a bioasimilación y extracción de la biomasa del reactor.

Tabla 3.7 Remociones promedio de nitrógeno total en el sistema.

	Remoción de NT, %		
	Reactor anóxico	Reactor aerobio	Global
Aclimatación	25.1±18.2	70.3±11.4	77.9±10.7
Fase experimental 1	46.0±11.0	65.0±12.5	81.5±6.9
Fase experimental 2	39.4±21.5	68.6±16.5	81.9±9.9
Fase experimental 3	57.6±16.2	64.4±19.6	87.4±4.1

En la tercera fase experimental, se incrementó la remoción en el reactor anóxico a 57.6% mientras en el BRM disminuyó a 64.4%. La disminución en el reactor aerobio se atribuye a la menor concentración de biomasa (SSTLM) en esta fase.

Respecto a la remoción de fósforo, en la Figura 3.12 se muestran los valores determinados como P-PO₄ en el afluente y efluente de cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales. Como se observa en la Figura 3.12, las concentraciones en el afluente presentan valores de 5.3 hasta 14.9 mg·L⁻¹, con un promedio de 10.1±0.6 mg·L⁻¹ valor típico para aguas residuales municipales.

En la evaluación de la primera fase experimental cuando se operó con TRH de 4.9 y 8.5 h en el reactor anóxico y aerobio, el promedio de la remoción global de P-PO₄ obtenida fue de 28.2±9.2%, el 16% se realizó en el reactor anóxico, mientras el 12% en el reactor aerobio, los valores determinados en el efluente fueron entre 3.6-10.9 mg·L⁻¹, con un promedio de 7.1±1.9 mg·L⁻¹.

El promedio de remoción determinado en la segunda fase experimental fue mayor, de 34.3±10.3%, a pesar de haber operado con menores TRH, 3 h para el reactor anóxico y 5.1 h para el reactor aerobio y TRS de 20 d. El desempeño del reactor anóxico permitió obtener una remoción de 19% de P-PO₄, mientras el resto (15%) de la remoción se obtuvo en el reactor aerobio. Los valores en el efluente de P-PO₄ fueron entre 4.8 y 8.9 mg·L⁻¹, con un promedio de 7.2±1.4 mg·L⁻¹.

Para la tercera fase experimental, se evaluaron TRH de 1.6 h para el reactor anóxico y de 2.7 h en el reactor aerobio con lo cual se obtuvo una remoción global promedio de P-PO₄ de 35.4±6.8%, ligeramente mayor a la fase anterior. La remoción obtenida en el reactor anóxico fue muy similar a la remoción obtenida en el reactor aerobio, 17% y 18% respectivamente. La concentración de P-PO₄ en el efluente presentaron valores de 5.7-7.2 mg·L⁻¹, en promedio 6.2±0.6 mg·L⁻¹.

La remoción global promedio obtenida para P-PO₄ en este estudio fue de 30.9±6.8%, en trabajos realizados por Ueda and Hata (1999) y Rosenberger et al. (2002) reportaron remociones mayores pero los sistemas fueron operados con TRH y TRS mayores. Ueda and Hata (1999) obtuvieron una remoción de 74% para fósforo total (PT) operando un sistema conformado por un reactor anóxico y un BRM aerobio con recirculación, TRH de 13.4 h y TRS de 72 días. Rosenberger et al. (2002) evaluaron un sistema configurado por un reactor anóxico y un BRM con recirculación y TRH de 10.4 hasta 15.6 h, obteniendo remociones de ≈40% para PT. Naghizadeh et al. (2008), evaluó la eficacia de un BRM de fibra hueca

acoplado a un reactor anóxico para la remoción de PT, el agua utilizada para el estudio fue sintética, la cual presentó las características propias de un agua residual municipal, la concentración promedio de PT en el afluente fue de $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Se evaluaron TRH de 2.6 horas para el reactor anóxico y 12 h para el BRM, aplicando una recirculación de 250%. El TRS varió de 10, 20, 30 y 40 días, obteniendo remociones de 27.73%, 32.97%, 42.89% y 52.10% respectivamente.

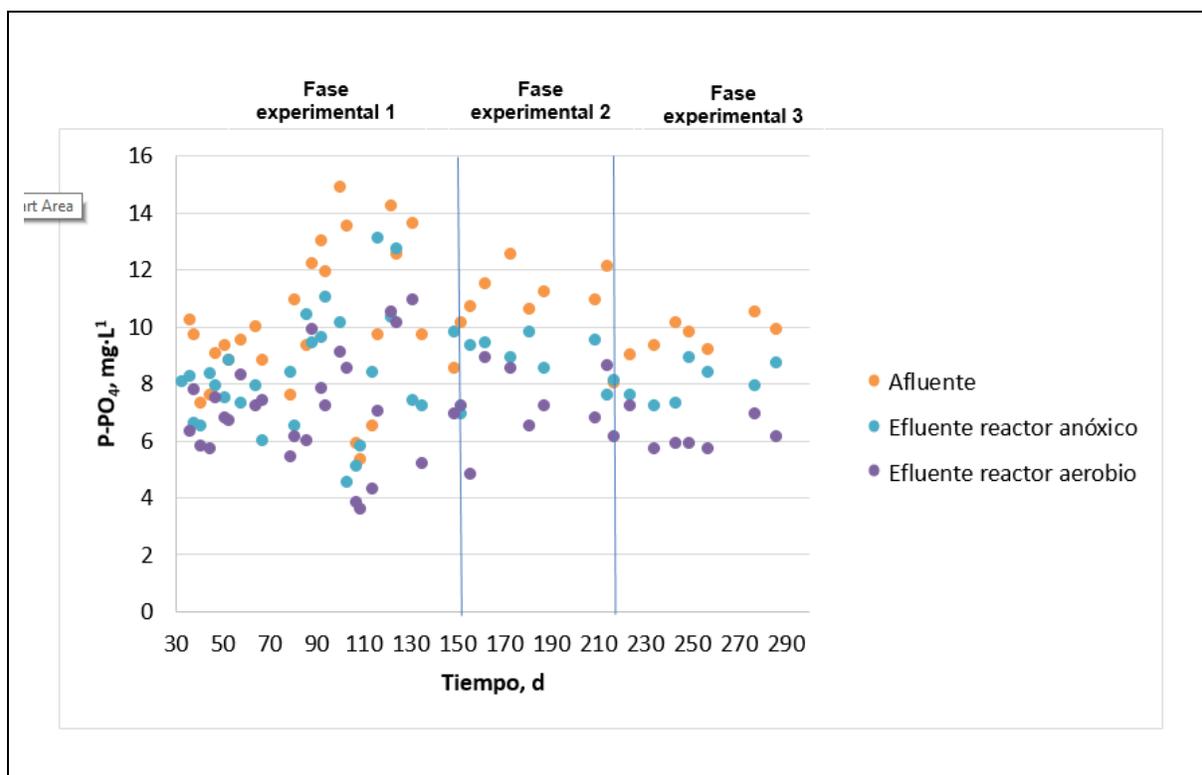


Figura 3.12 Valores de P-PO₄ en afluente y efluente de cada reactor.

En la Figura 3.13 se muestra la variación de la remoción de P-PO₄ determinada en cada uno de los reactores en las diferentes fases experimentales evaluadas.

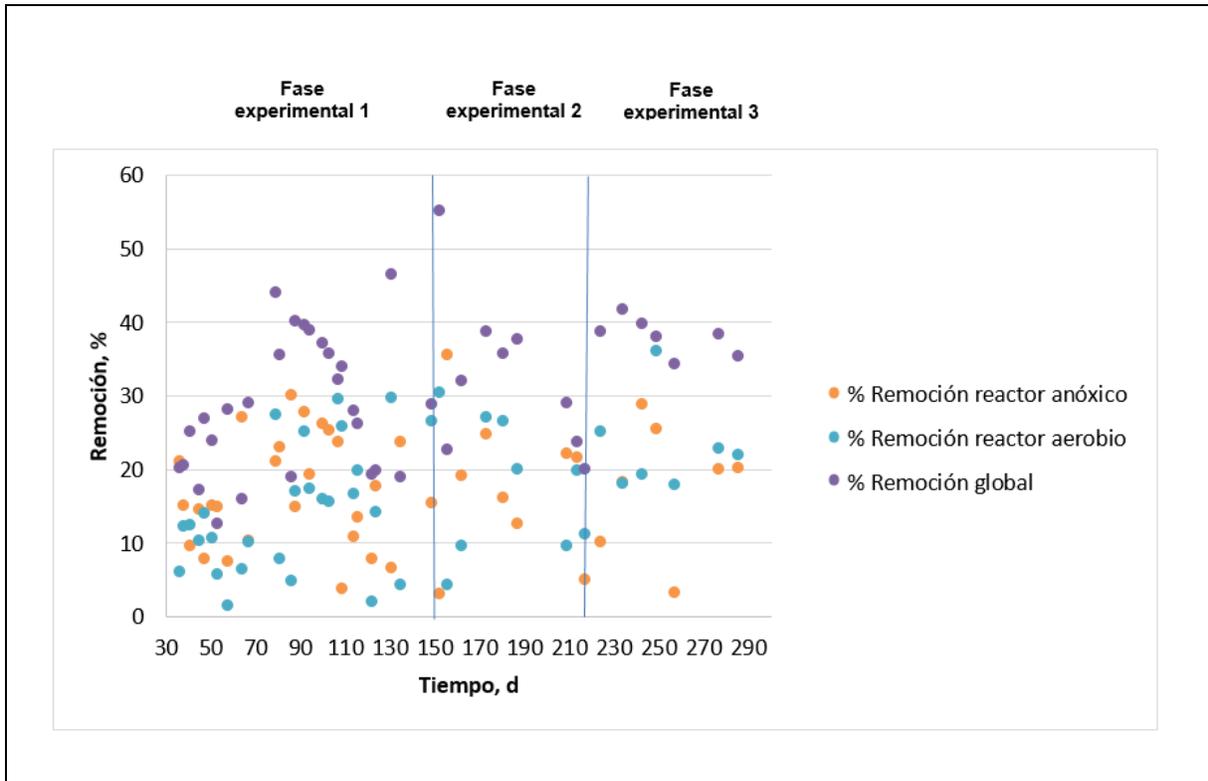


Figura 3.13 Remociones de P-PO₄ en cada reactor y global en el sistema.

En la Tabla 3.8 se muestran las remociones obtenidas durante la evaluación del sistema experimental en cada una de las fases.

Tabla 3.8 Remociones promedio de P-PO₄ en el sistema.

	Remoción de P-PO ₄ , %		
	Reactor anóxico	Reactor aerobio	Global
Fase experimental 1	16.1±7.8	14.4±8.6	28.2±9.2
Fase experimental 2	19.6±9.0	18.4±9.6	34.3±10.3
Fase experimental 3	17.6±8.1	21.2±7.2	35.4±6.8

Remoción de contaminantes emergentes

Las concentraciones de los fármacos en estudio (ácido mefenámico, flouxetina y metoprolol) fueron de 2 y 5 µg·L⁻¹.

Los resultados de las concentraciones de los compuestos emergentes en estudio, ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol, determinadas en el agua residual afluyente al reactor, en el efluente del reactor anóxico y en el efluente del reactor aerobio se presentan en la Figura 3.15, Figura 3.16 y Figura 3.17. La evaluación de la remoción de los contaminantes emergentes comenzó una vez estabilizado el proceso biológico durante las fases experimentales 2 y 3. La adición de los compuestos emergentes al agua residual modelo empezó a partir del día 152 desde el arranque de la operación del sistema experimental y el muestreo para determinar las concentraciones de los compuestos emergentes empezó desde el día 170. Al analizar las concentraciones de los compuestos emergentes en el agua residual afluyente al sistema experimental, se observó que estas fueron mayores a las que se pretendía obtener adicionando los compuestos en estudio y suponiendo que el agua residual modelo no los contiene. La concentración del ácido mefenámico en el afluyente varió entre 5 y 280 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, es decir el agua residual cruda que se usaba en el estudio contenía ácido mefenámico en concentraciones desde 13 hasta 276 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y en una sola ocasión no hubo presencia de este compuesto en el agua residual cruda. La concentración de la fluoxetina en el afluyente varió de 2 a 9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, lo cual indica que en el agua residual cruda no había fluoxetina en seis de los muestreos y solo en dos ocasiones la fluoxetina estaba presente en concentraciones de 5 y 7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. La concentración del metoprolol en el afluyente al sistema experimental varió de 14 a 56 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, lo cual indica que este compuesto estuvo presente en el agua residual cruda en concentraciones entre 9 y 51 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

En la Figura 3.14, se observa que las concentraciones del ácido mefenámico en el efluente del reactor anóxico disminuyeron a 6.3-8.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la segunda fase experimental y a 0.4-5.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la tercera fase experimental. Las remociones del ácido mefenámico en el reactor anóxico variaron en los intervalos de 83-97% durante la fase 2 y de 71-98% durante la fase 3. Las concentraciones del ácido mefenámico en el efluente del reactor aerobio disminuyeron a 0.1-1.9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la segunda fase experimental y a 0.01-2.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la tercera fase experimental. Las remociones del ácido mefenámico en el reactor aerobio variaron en los intervalos de 76-99% durante la fase 2 y de 59-98% durante la fase 3. Cabe mencionar que una gran parte de la remoción del compuesto calculada para el reactor anóxico se puede atribuir a un efecto de dilución con el agua de recirculación del reactor aerobio al anóxico que representa 100% del caudal afluyente al sistema experimental. Las remociones globales de los tres compuestos emergentes determinadas en el sistema experimental durante el período de evaluación se presentan en la figura 30. Las remociones promedio de los contaminantes emergentes en cada reactor y la global, calculadas para cada fase experimental, se muestran en la Tabla 3.9. Se observa que las remociones globales del ácido mefenámico obtenidas en el sistema experimental durante las fases 2 y 3 fueron muy similares, de 98.2 \pm 1.4% y 98.4 \pm 2.5% respectivamente. Las remociones promedio del ácido mefenámico determinadas en el reactor aerobio con membrana sumergida fueron de 85.0 \pm 10.8% durante la fase 2 (TRH de 5.1 h, TRS de 20 d) y de 85.0 \pm 18.3% durante la fase 3 (TRH de 2.7 h y TRS de 10 d). Estas remociones se pueden atribuir a biodegradación y sorción en la biomasa y son mayores que las reportadas por Radjenovic et al. (2009), de 35-45% determinadas en dos BRM. Jelic et al. (2011) y Sipma et al (2010) reportaron remociones de ácido mefenámico de 63% en BRM, de los cuales 55-58% se atribuyen a biodegradación y el resto a sorción en la biomasa. Los resultados de remoción de ácido mefenámico que se obtuvieron en esta investigación fueron 20% mayores. Kovalova et al. (2012) reportó remociones de ácido mefenámico de 92% en reactores con TRS de 30-50 d y TRH de 98 h, mucho mayor que los utilizados en este estudio.

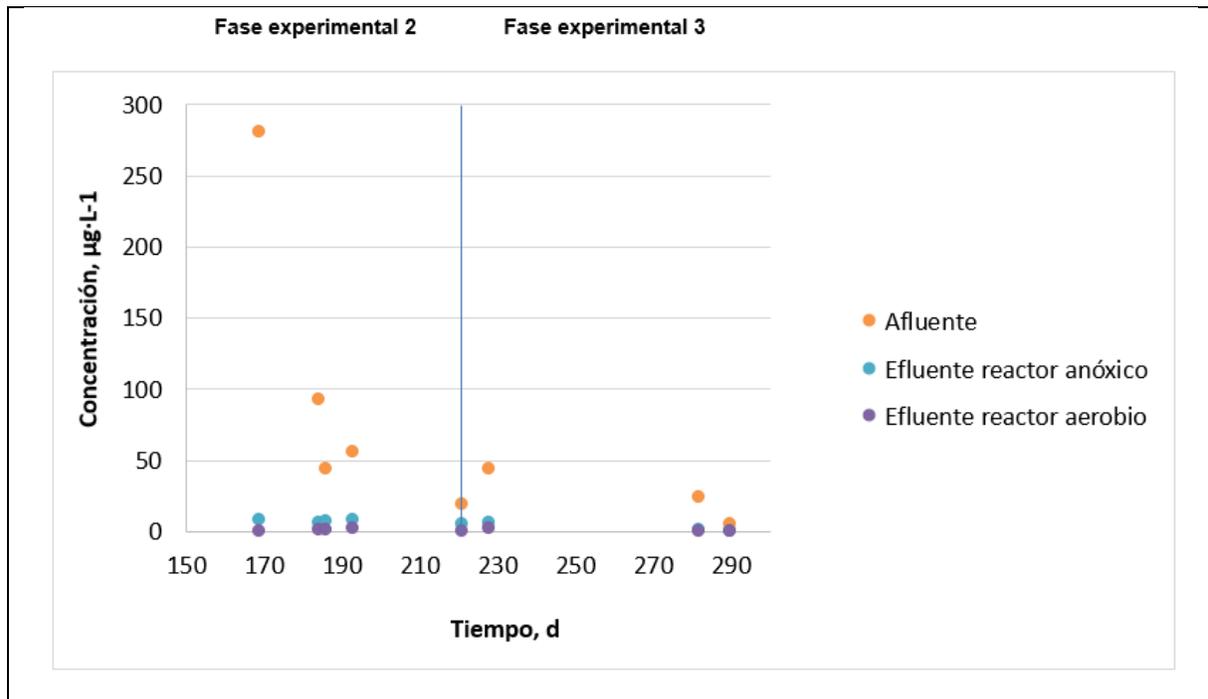


Figura 3.14 Valores de ácido mefenámico en el afluente y efluente de los reactores.

Las remociones promedio del ácido mefenámico determinadas en el reactor anóxico fueron de $89.7 \pm 6.5\%$ durante la fase 2 (TRH de 3 h) y de $87.1 \pm 11.5\%$ durante la fase 3 (TRH de 1.6 h). De esta remoción calculada un 50% se atribuye a la dilución con el caudal de recirculación del aerobio al anóxico y el resto, de 37-39% se atribuye a biodegradación y sorción en la biomasa. Esto indica que la remoción por biodegradación y adsorción es mayor en el reactor aerobio comparada con la obtenida en el reactor anóxico.

En la Figura 3.15, se presentan las concentraciones de la fluoxetina y se observa que en el efluente del reactor anóxico las concentraciones disminuyeron a $0.31\text{-}0.73 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la segunda fase experimental y a $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la tercera fase experimental. Las remociones de fluoxetina en el reactor anóxico variaron en los intervalos de 81-97% durante la fase 2 y de 99.5-99.6% durante la fase 3. Las concentraciones de fluoxetina en el efluente del reactor aerobio disminuyeron a $0.01\text{-}0.06 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la segunda fase experimental y a $0.001 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la tercera fase experimental. Las remociones de fluoxetina en el reactor aerobio variaron en los intervalos de 91-96% durante la fase 2 y fueron de 90% durante la fase 3. Como ya se mencionó una gran parte de la remoción del compuesto calculada para el reactor anóxico se puede atribuir a un efecto de dilución con el agua de recirculación del reactor aerobio al anóxico que representa 100% del caudal influente al sistema experimental. Las remociones promedio de la fluoxetina en cada reactor y la global, calculadas para cada fase experimental, se muestran en la Tabla 3.9. Se observa que las remociones globales de fluoxetina obtenidas en el sistema experimental durante las fases 2 y 3 fueron muy similares y mayores de 99%, de $99.1 \pm 0.6\%$ y $99.9 \pm 0.01\%$ respectivamente. Las remociones promedio de fluoxetina determinadas en el reactor aerobio con membrana sumergida fueron de

93.0±2.2% durante la fase 2 (TRH de 5.1 h, TRS de 20 d) y de 90.0±0.00% durante la fase 3 (TRH de 2.7 h y TRS de 10 d).

Las remociones promedio de fluoxetina determinadas en el reactor anóxico fueron de 88.0±2.2% durante la fase 2 (TRH de 3 h) y de 99.6± 0.06% durante la fase 3 (TRH de 1.6 h). De esta remoción, un 50% se atribuye a la dilución con el caudal de recirculación del aerobio al anóxico y el resto, de 38-49% se atribuye a biodegradación y sorción en la biomasa. Esto indica que la remoción por biodegradación y adsorción es mayor en el reactor aerobio comparada con la obtenida en el reactor anóxico. Comparando con la remoción del ácido mefenámico en el reactor anóxico, la remoción de fluoxetina fue similar en la segunda fase experimental y en un 11% mayor en la fase experimental 3. Comparando con la remoción del ácido mefenámico en el reactor aerobio, la remoción de la fluoxetina fue en 8 y 5% mayor en las fases 2 y 3 respectivamente. Finalmente comparando con la remoción global del ácido mefenámico en el sistema experimental, la remoción de la fluoxetina fue en 1-1.5% mayor.

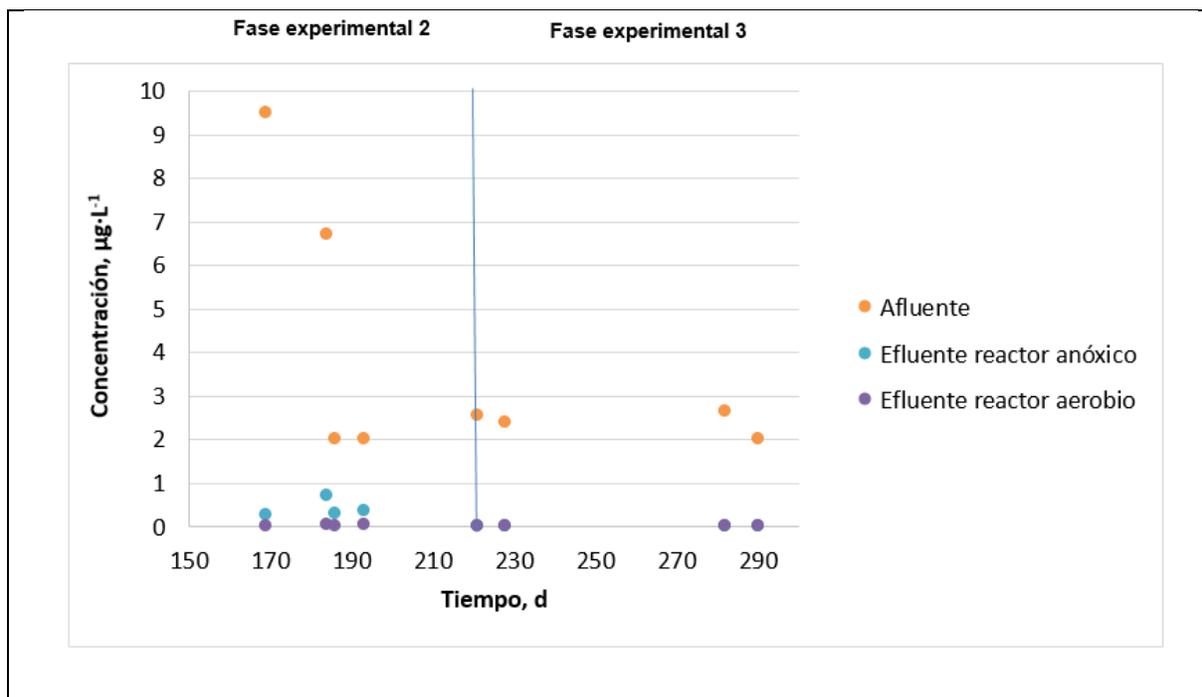


Figura 3.15 Valores de fluoxetina en el afluente y efluente de los reactores.

En la Figura 3.16, se presentan las concentraciones del metoprolol y se observa que en el efluente del reactor anóxico las concentraciones disminuyeron a 3.04-8.63 µg·L⁻¹ durante la segunda fase experimental y a 1.23-4.23 µg·L⁻¹ durante la tercera fase experimental. Las remociones del metoprolol en el reactor anóxico variaron en los intervalos de 78-85% durante la fase 2 y de 83-97% durante la fase 3. Las concentraciones del metoprolol en el efluente del reactor aerobio disminuyeron a 0.02-1.33 µg·L⁻¹ durante la segunda fase experimental y a 0.01-1.35 µg·L⁻¹ durante la tercera fase experimental. Las remociones del metoprolol en el reactor aerobio variaron en los intervalos de 56-99.7% durante la fase 2 y de

67-99.2% durante la fase 3. Como ya se mencionó una gran parte de la remoción del compuesto calculada para el reactor anóxico se puede atribuir a un efecto de dilución con el agua de recirculación del reactor aerobio al anóxico que representa 100% del caudal influente al sistema experimental. Las remociones promedio del metoprolol en cada reactor y la global, calculadas para cada fase experimental, se muestran en la Tabla 3.9. Se observa que la remoción global promedio del metoprolol calculada para la fase 2 fue de $96.2 \pm 4.0\%$ y la determinada para fase 3 fue en 2.5% mayor, de $98.7 \pm 1.5\%$. Las remociones promedio del metoprolol determinadas en el reactor aerobio con membranas sumergidas fueron de $81.1 \pm 18.7\%$ durante la fase 2 (TRH de 5.1 h, TRS de 20 d) y de $88.2 \pm 14.9\%$ durante la fase 3 (TRH de 2.7 h y TRS de 10 d).

Las remociones promedio del metoprolol determinadas en el reactor anóxico fueron de $81.6 \pm 2.8\%$ durante la fase 2 (TRH de 3 h) y de $89.6 \pm 6.3\%$ durante la fase 3 (TRH de 1.6 h). De esta remoción, un 50% se atribuye a la dilución con el caudal de recirculación del aerobio al anóxico y el resto, de 31-39% se atribuye a biodegradación y sorción en la biomasa. Esto indica que la remoción por biodegradación y adsorción es mayor en el reactor aerobio comparada con la obtenida en el reactor anóxico. Comparando con la remoción de la fluoxetina en el reactor anóxico, la remoción del metoprolol fue en 6% menor en la fase experimental 2 y en 10% menor en la fase experimental 3. Comparando con la remoción de la floxetina en el reactor aerobio, la remoción del metoprolol fue en 12% menor en la fase 2 y en 2% menor en la fase 3. Finalmente comparando con la remoción global de la fluoxetina, la remoción global del metoprolol fue en un 3% menor en la fase 2 y en solo 1% menor en la fase 3.

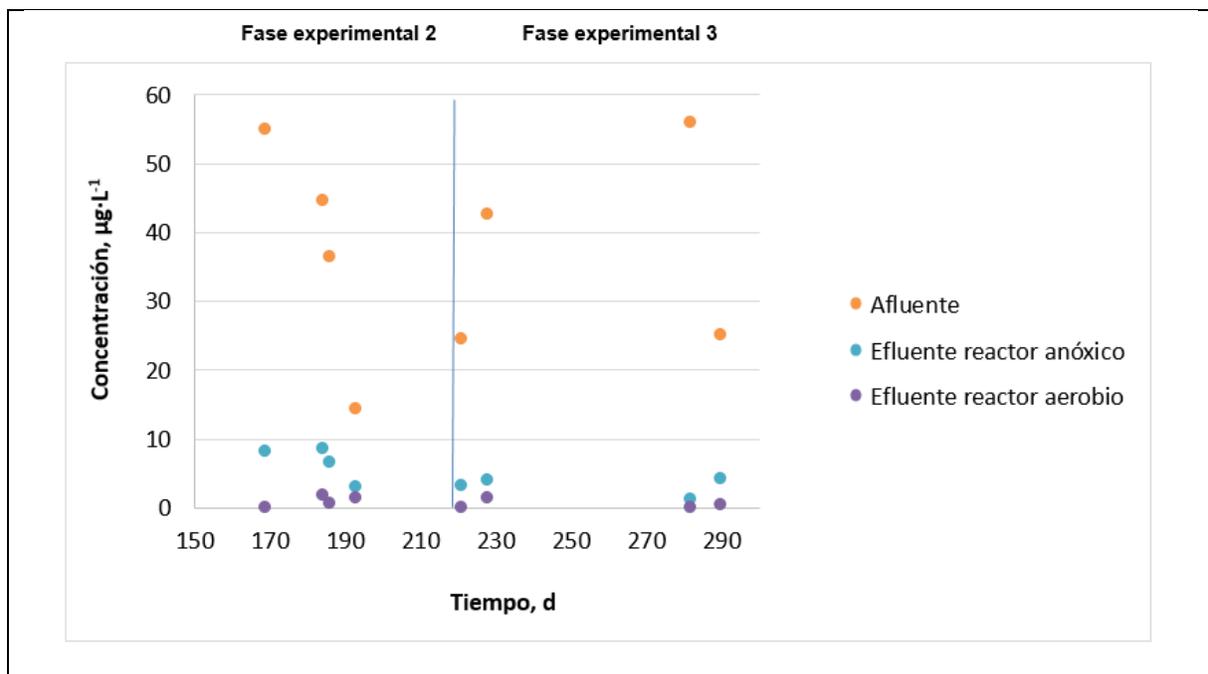


Figura 3.16 Valores de metoprolol en el afluente y efluente de los reactores.

Tabla 3.9 Remociones promedio de contaminantes emergentes en el sistema experimental.

	Remoción de contaminantes emergentes %		
	Reactor anóxico	Reactor aerobio	Global
	Ácido mefenámico		
Fase experimental 2	89.74±6.51	84.95±10.80	98.23±1.38
Fase experimental 3	87.09±11.53	85.02±18.32	98.42±2.48
	Fluoxetina		
Fase experimental 2	87.97±6.95	92.99±2.24	99.05±0.63
Fase experimental 3	99.58±0.06	90.00±0.00	99.96±0.01
	Metoprolol		
Fase experimental 2	81.59±2.78	81.08±18.71	96.15±4.03
Fase experimental 3	89.58±6.26	88.16±14.91	98.67±1.45

En la Figura 3.17, se presentan las remociones promedio de los tres microcontaminantes emergentes determinadas durante las fases experimentales 2 y 3. Se observa que el sistema experimental constituido por un reactor anóxico y uno aerobio con membrana sumergida permitió obtener altas remociones de los tres microcontaminantes emergentes, ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol. Las mayores remociones, más de 99%, se obtuvieron para la fluoxetina y las menores para el metoprolol, de 96% durante fase 2 y de 99% durante fase 3.

Existen estudios de efectos negativos causados por los compuestos fármacéuticos sobre organismos acuáticos. Collard et al. (2013) detectaron características masculinas en el pez zebra femenino D. Rerio expuesto a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ácido mefenámico. Mennigen et al. (2010) descubrieron afectaciones en el metabolismo de glucosa en el pez dorado expuesto durante 28 días a $0.54 \mu\text{g L}^{-1}$ de fluoxetina. Triebkorn et al. (2007) encontraron efectos en los hígados de trucha arco iris expuesta a concentraciones de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de metoprolol. Los síntomas incluyen la reducción de las reservas de glucógeno, la aparición de material de la membrana dentro de las células, vesiculation, dilatación, orientación irregular del retículo endoplásmico.

En la fase 3, operando con TRH de 1.6 y 2.7 h, carga orgánica de 3.55 y 0.34 $\text{mgDQO}\cdot\text{mgSSV}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ en el reactor anóxico y aerobio respectivamente y un TRS de 10 d, las concentraciones de ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol en el afluente al sistema de tratamiento fueron de 22.9, 2.4 y $37.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente y en el efluente del sistema de tratamiento se obtuvieron concentraciones promedio de 0.626, 0.001 y $0.474 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente. Estas concentraciones son menores que las concentraciones más bajas a las cuales se han observado efectos negativos en organismos acuáticos, por lo cual se puede concluir que el sistema de tratamiento de aguas residuales constituida por un reactor anóxico seguido por otro aerobio con membrana sumergida, ambos con biomasa suspendida, es una opción adecuada para remover fármacos, tales como ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol en aguas residuales.

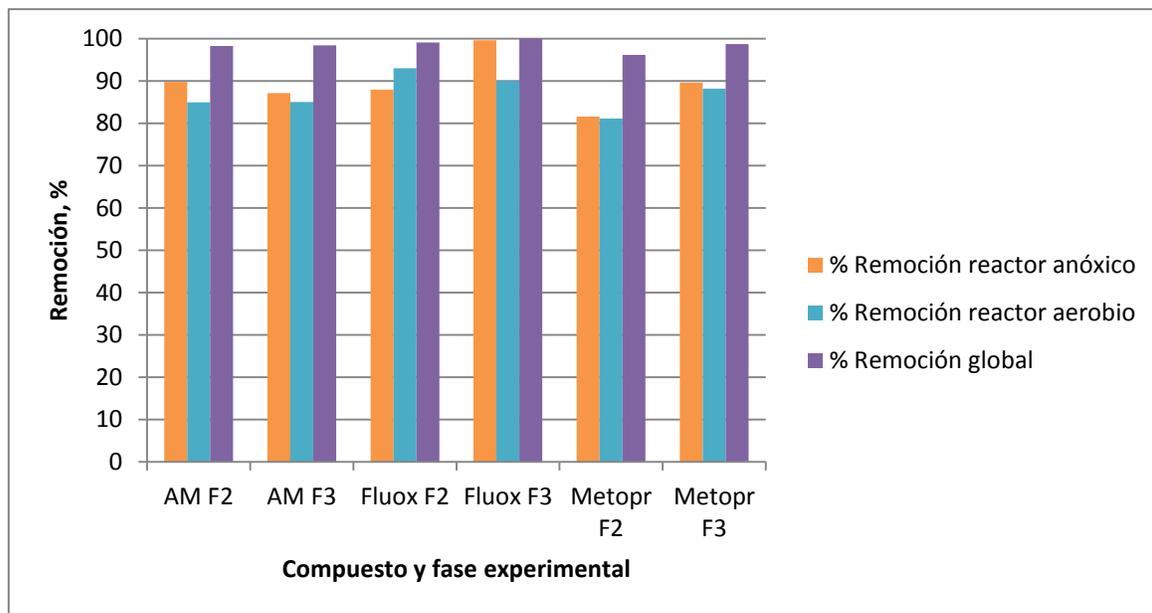


Figura 3.17 Remociones promedio de los tres microcontaminantes emergentes para cada fase experimental: AM-ácido mefenámico; Fluox- fluoxetina; Metopr- metoprolol; F2- fase experimental 2; F3 –fase experimental 3.

Seguimientos de los parámetros de campo

En la Tabla 3.10 y la Tabla 3.11 se muestran los valores promedio obtenidos de los parámetros de campo monitoreados durante el periodo de aclimatación y las fases experimentales para el reactor anóxico y aerobio respectivamente. En la Figura 3.18, se observan los valores obtenidos de pH durante la evaluación del sistema experimental. En la Figura 3.19, se muestran los valores para la temperatura y en la Figura 3.20, los valores de OD.

Tabla 3.10 Valores promedio de los parámetros de campo en el reactor anóxico.

Fase experimental	pH	T, °C	OD, mg·L ⁻¹
Aclimatación	7.75±0.08	24.20±1.14	0.15±0.09
Fase experimental 1	7.59±0.10	22.21±2.22	0.26±0.08
Fase experimental 2	7.70±0.17	23.96±0.79	0.19±0.03
Fase experimental 3	7.68±0.31	24.96±1.82	0.19±0.04
Global	7.65±0.19	23.41±2.20	0.22±0.08

Tabla 3.11 Valores promedio de los parámetros de campo en el reactor aerobio.

Fase experimental	pH	T °C	OD mg·L ⁻¹
Aclimatación	7.38±0.23	23.99±1.11	2.99±1.18
Fase experimental 1	7.37±0.20	22.04±2.15	3.65±1.21
Fase experimental 2	7.62±0.18	23.83±0.73	4.55±1.37
Fase experimental 3	7.90±0.39	24.48±1.99	5.82±1.07
Global	7.52±0.34	23.16±2.14	4.09±1.56

El valor del pH en el licor mezclado de ambos reactores permaneció constante durante la evaluación del sistema experimental. El valor promedio global del pH en el reactor anóxico fue de 7.65 ± 0.19 y de 7.52 ± 0.34 en el reactor aerobio, estos valores se encuentran dentro del intervalo óptimo de un sistema de lodos activados.

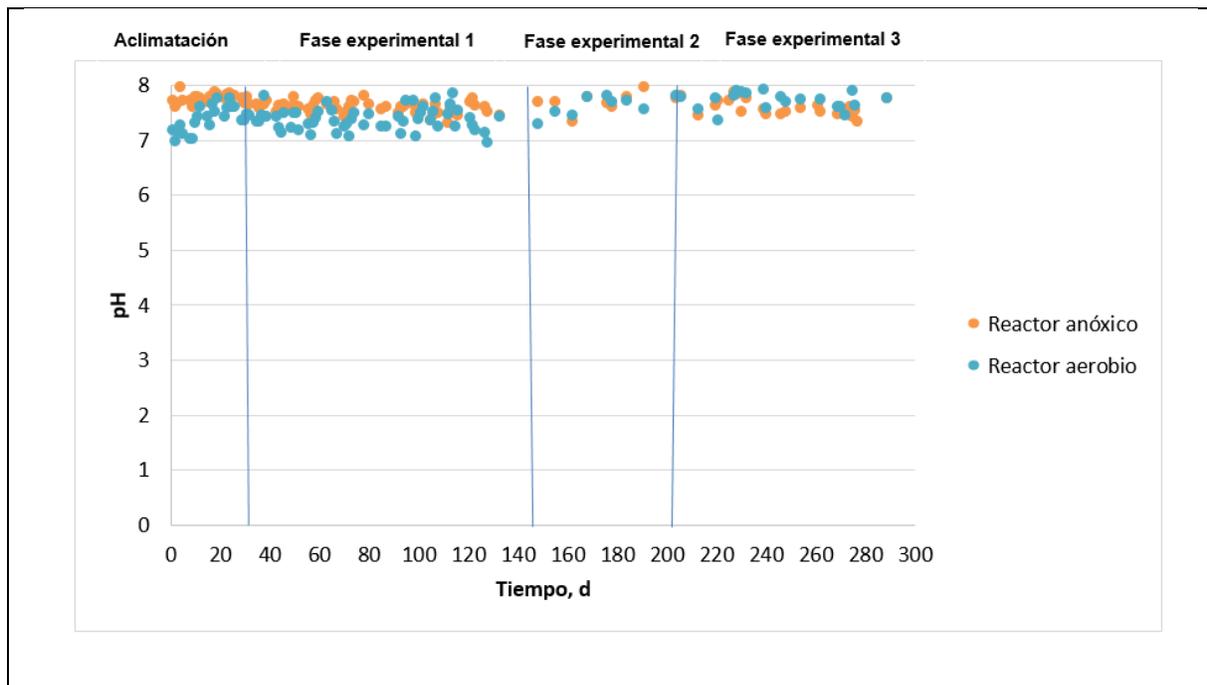


Figura 3.18 Valores de pH en el reactor anóxico y aerobio.

El perfil de la temperatura para ambos reactores se observa en la figura 36, donde se aprecia una variación poco significativa durante la experimentación, los valores para este parámetro fueron desde 16.80 y 16.90°C hasta 29.95 y 29.25°C para el reactor anóxico y aerobio respectivamente. La temperatura promedio en los reactores fue de $23.41 \pm 2.20^\circ\text{C}$ en el reactor anóxico y de $23.16 \pm 2.14^\circ\text{C}$ en el reactor aerobio. Valores que se encuentran dentro de la temperatura óptima que requieren las bacterias para su funcionamiento.

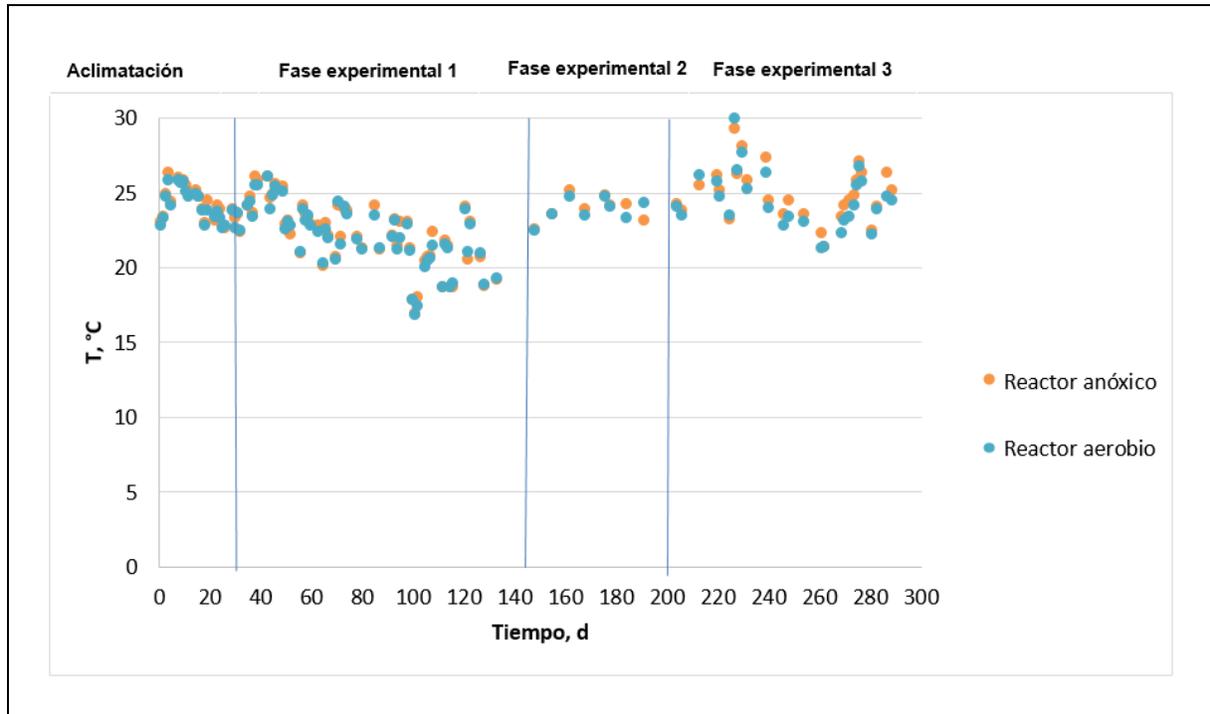


Figura 3.19 Valores de temperatura en el sistema experimental.

En la Figura 3.20, se aprecia la variación del OD en el licor mezclado de ambos reactores. Para el reactor anóxico, la concentración de OD se mantuvo estable con valores menores a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El promedio del OD en el reactor anóxico fue de $0.15\pm 0.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en la fase de aclimatación, $0.26\pm 0.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en la primera fase, $0.19\pm 0.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para la segunda fase y $0.19\pm 0.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en la tercera fase experimental.

Como se puede observar, para el reactor aerobio se trató de mantener estable el suministro de aire procurando que las concentraciones de OD no fueran mayores de 7 ni menores de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los promedios de las concentraciones de OD fueron de $2.99\pm 1.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $3.65\pm 1.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $4.55\pm 1.37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante la primera, segunda y tercera fase experimental respectivamente.

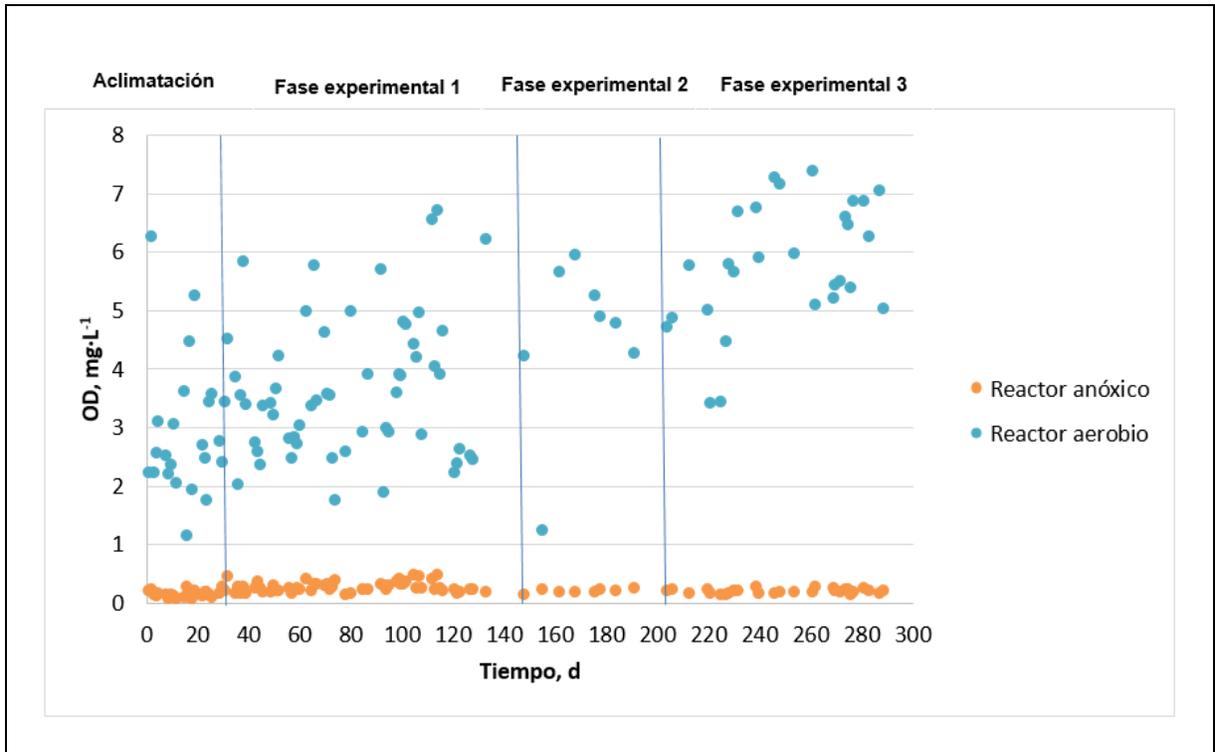


Figura 3.20 Valores del OD en cada reactor.

3.1.3 Remoción de fármacos mediante oxidación electroquímica

Producción de especies reactivas de oxígeno (ERO)

Se evaluó el desempeño de dos materiales de ánodos en la remoción de la RNO; Ti/IrO₂ como modelo de un ánodo activo y Nb/BDD como ánodo no-activo. Se utilizó una malla de Ti como cátodo y se probaron diferentes intensidades de corriente: 0.5, 1.0, 2.5 y 3.0 A; (8.06, 16.12, 40.3, 48.3 mA/cm², respectivamente) tomando alícuotas a los 5, 20, 40, 60 y 90 min. La RNO puede ser degradada por •OH, O₃, HClO o ClO⁻. A las condiciones experimentales no se espera generar HClO o ClO⁻ ya que se usó Na₂SO₄ como electrolito soporte (7 mM), por lo que la degradación en la RNO se atribuye principalmente a la generación de •OH.

La degradación electroquímica se fundamenta en la hidrólisis del H₂O, generando •OH ya sea física o químicamente adsorbidos en la superficie del electrodo. Para que se favorezca la interacción del •OH con los contaminantes, es necesario que la afinidad entre éste y el ánodo sea baja (Martínez y Ferro, 2006). De acuerdo a interacción ánodo-•OH, Comninellis *et al.* los dividen en ánodos activos o no-activos. En ambos casos, la primera reacción que se debe llevar a cabo es:



Donde la interacción entre el •OH adsorbido depende fuertemente de la naturaleza del material del ánodo (M). En materiales activos, como el IrO₂, existe fuerte interacción entre la superficie del electrodo y el •OH. También estos ánodos poseen un valor bajo de sobre potencial de producción de oxígeno por lo que se favorece esta reacción. El potencial de producción de oxígeno, comparado con un electrodo estándar de hidrógeno (EEH) en medio ácido, es de 1.23 V, por lo que la eficiencia de producción de •OH se incrementa al aumentar el valor sobre potencial de producción de oxígeno del ánodo. Se estima éste valor de 1.32 V para el IrO₂ y de 2.8 V para el DDB (Vs EEH). En ánodos no-activos existe una débil interacción entre el •OH adsorbido y la superficie de ánodo, provocando la interacción de éste con los compuestos orgánicos hasta lograr su mineralización. Estos ánodos no proveen sitios para la adsorción en su superficie de los contaminantes, sirviendo como un sustrato inerte donde solo ocurren transferencias de electrones (Martínez y Fierro, 2006).

Con base en lo anterior se analizarán los resultados obtenidos. Se puede observar en la Figura 3.21 y en la Figura 3.22, que la degradación de la RNO aumenta en función de la intensidad de corriente hasta 2.5 A. El aumento en la intensidad de corriente significa un mayor número de electrones participando en el proceso, y por lo tanto ocurre un mayor número de eventos tanto en la producción del •OH como en su interacción en la superficie del ánodo. El incremento en la eficiencia de 2.5 a 3.0 A es prácticamente despreciable, esto se atribuye a reacciones secundarias que inhiben la producción de •OH. Como se esperaba, el desempeño del ánodo de Nb/DDB fue superior al del Ti/IrO₂.

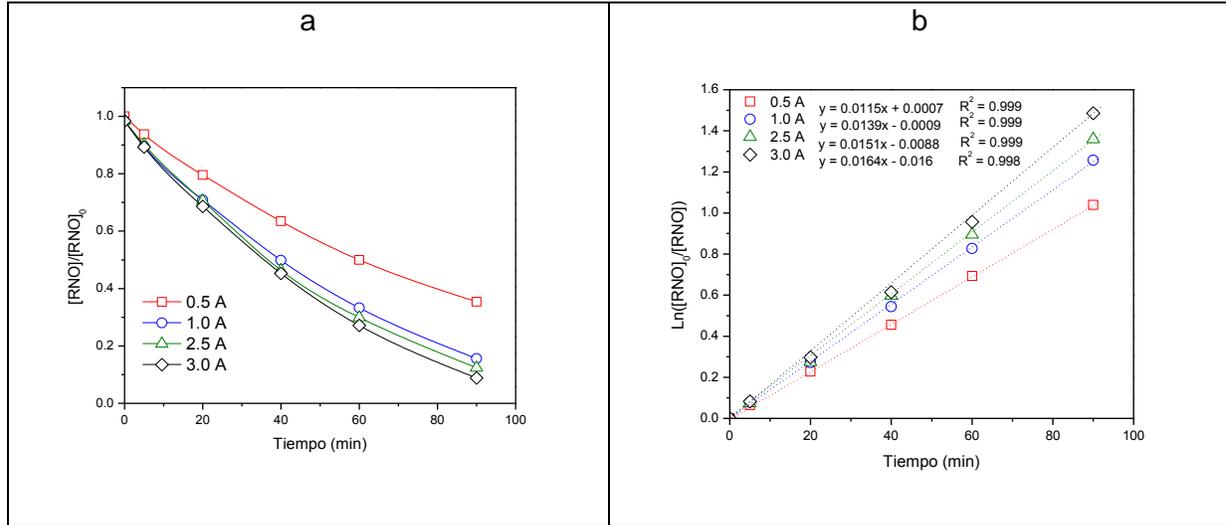


Figura 3.21 a) Degradación de la RNO con Ti/IrO₂ a diferentes intensidades de corriente, b) análisis cinético de degradación ajustado a primer orden de reacción.

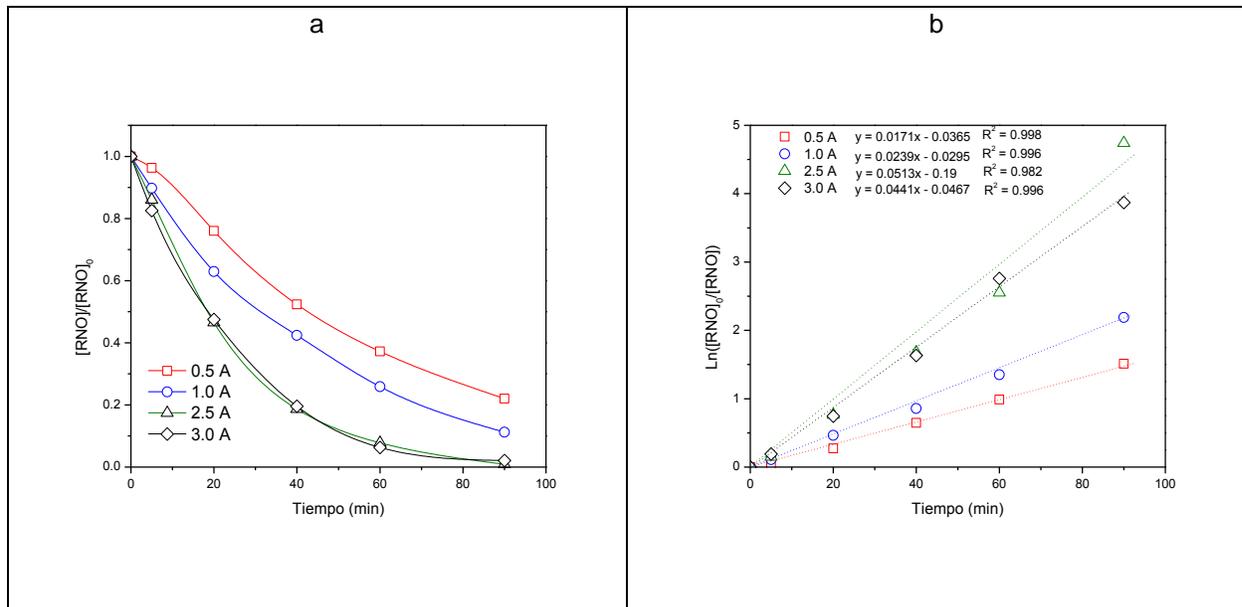


Figura 3.22 a) Degradación de la RNO con Nb/DDB a diferentes intensidades de corriente, b) análisis cinético de degradación ajustado a primer orden de reacción.

Posteriormente, se hicieron pruebas a las mismas intensidades de corriente, ahora sobresaturando a la solución con oxígeno a un flujo de 3 L/min, utilizando al Nb/DDB como ánodo y 7 mM de Na₂SO₄ como electrolito soporte. Como se observa en la Figura 3.23 se presentó un aumento sustancial en la degradación de la RNO (producción de ERO) cuando se sobresatura con oxígeno a la solución. A estas condiciones, la concentración de oxígeno disuelto en el seno de la solución fue > 25 mg/L. Esta gran cantidad de oxígeno presente interactúa con los electrodos generado ERO como se muestra en las siguientes reacciones (Daghrir *et al.* 2012)

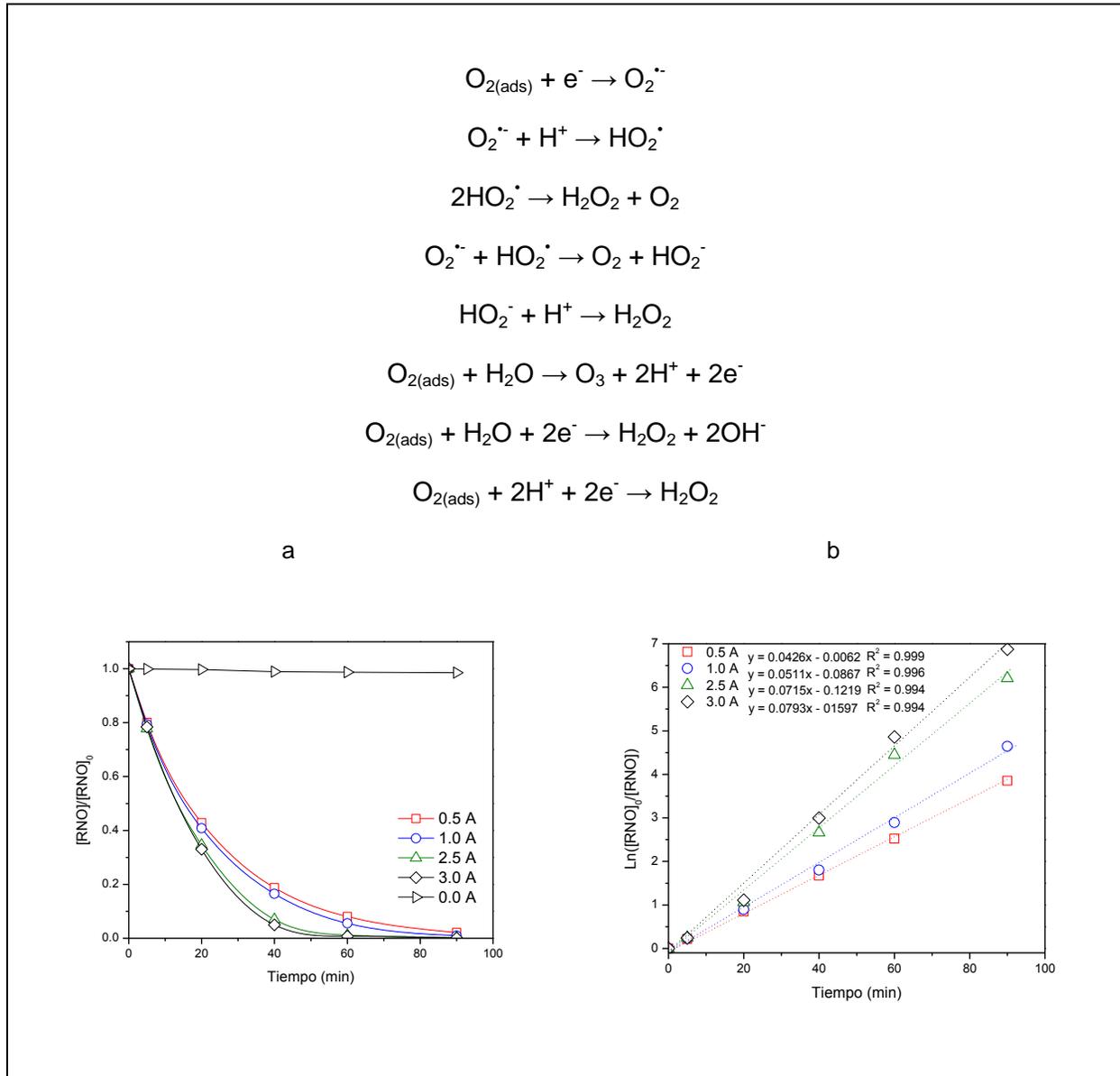


Figura 3.23 a) Degradación de la RNO con Nb/DDB a diferentes intensidades de corriente en condiciones de sobresaturación de O_2 , b) análisis cinético de degradación ajustado a primer orden de reacción.

Las curvas de degradación se obtuvieron midiendo la absorbancia de la RNO a una longitud de onda de 440 nm. Como ejemplo, se muestra en la Figura 3.24, los espectros de absorción de la degradación del compuesto durante 90 min de electrólisis, comparando el desempeño de los dos ánodos utilizados a una intensidad de corriente de 2.5 A. Se observa claramente el mejor desempeño del Nb/DDB en el abatimiento de la RNO.

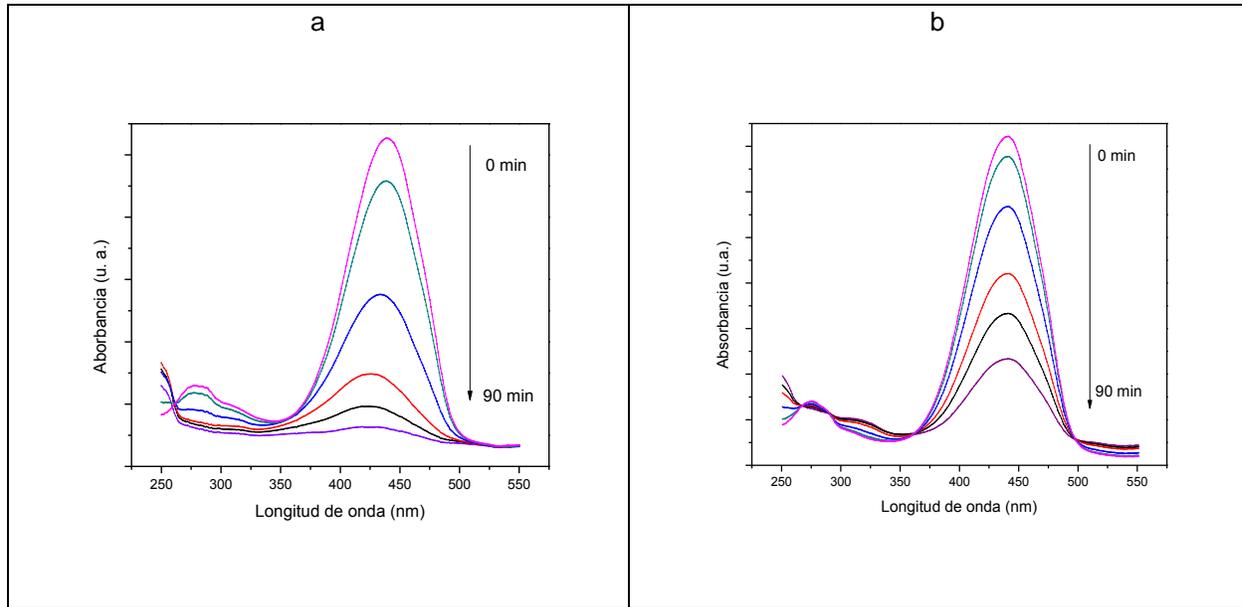


Figura 3.24 Espectros de absorción obtenidos en la degradación de la RNO a 2.5 A utilizando Nb/DDB (a) y Ti/IrO₂ (b) como ánodo.

La velocidad de degradación de la RNO está asociada con la velocidad de producción de ERO de acuerdo a la ecuación:

$$V_{ERO} = \frac{d[RNO]}{dt} = -k[RNO]$$

Donde $[RNO]$ es la concentración de la RNO, k es la constante de velocidad de reacción y V_{ERO} es la velocidad de producción de ERO. Integrado la ecuación anterior se obtiene:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$$

Donde C_0 es la concentración inicial de las ERO, C es la concentración de estas a un tiempo de reacción t . Se puede calcular k obteniendo el valor de la pendiente graficando t contra $\ln(C_0/C)$ de la ecuación xx. De acuerdo a las figuras 5.1b, 5.2b y 5.3b se observa que la RNO se degrada en todos los casos siguiendo un modelo cinético de primer orden lo que implica que la velocidad de degradación depende únicamente de la concentración de un reactante. Esto se debe a la alta reactividad de las ERO como el $\bullet OH$, comparada con la de los compuestos orgánicos. Las ERO al interactuar con los compuestos, inmediatamente reaccionan y no dependen de su concentración.

Además, comparando los valores de la constante cinética de degradación (Tabla 3.12), los mayores valores corresponden al ánodo de Nb/DDB y se incrementa aún más cuando se sobresatura con O₂ a la solución. Siguiendo esta misma tendencia, la velocidad de reacción se incrementa en estas condiciones, por ejemplo, a 2.5 A pasa de 0.0687 a 0.0887 cuando se sobresatura con O₂ utilizando el Nb/DDB. Cuando no se sobresatura a la solución con O₂, se puede afirmar que el valor de velocidad de generación de ERO se debe principalmente a la producción de •OH, cuando sí se hace, el incremento en el valor se atribuye a otras especies como OH₂[•] u O₃. Adicionalmente, se observa en la figura 5.3a que cuando no se aplica corriente, la condición de sobresaturación de O₂ en la solución no degradan a la RNO por sí sola (E° H₂O/O₂ = 1.23 V).

Considerando los resultados obtenidos en las pruebas anteriores se eligieron cuatro variables independientes para su análisis utilizando una metodología de superficie de respuesta (MSR) basada en el diseño central compuesto (DCC): tres continuas; tiempo (60-90 min), intensidad de corriente (1.0 – 2.5 A), pH inicial de la solución (4 – 8) y una categórica; sobre saturación de O₂ (Sí – No). La respuesta para la evaluación de esta metodología fue la degradación simultánea de los fármacos CBZ, PRO y SMX. La región experimental a estudiar se muestra en la Tabla 3.13 Los resultados fueron analizados usando el *software Design Expert*® (Design Expert 7, Stat-Ease Inc., Minneapolis).

Tabla 3.12 Constantes cinéticas y velocidad de reacción en la degradación de la RNO a diferentes intensidades de corriente utilizando ánodos de Ti/IrO₂ y Nb/DDB, y condiciones de sobresaturación de O₂.

		Intensidad de corriente (A)			
		0.5	1.0	2.5	3.0
Ti/IrO₂					
k (min ⁻¹)		0.0115	0.0139	0.0151	0.0164
r ²		0.999	0.999	0.999	0.998
Vel. reacción (mg/L min)		0.0435	0.0487	0.0592	0.0593
Nb/DDB					
k (min ⁻¹)		0.0171	0.0239	0.0513	0.0441
r ²		0.998	0.996	0.982	0.996
Vel. reacción (mg/L min)		0.0419	0.0617	0.0687	0.0806
Solución sobre saturada de O ₂	Nb/DDB				
	k (min ⁻¹)	0.0426	0.0511	0.0715	0.0739
	r ²	0.999	0.996	0.994	0.994
	Vel. reacción (mg/L min)	0.0876	0.885	0.0887	0.0888

Tabla 3.13 Intervalo experimental y niveles de las variables independientes.

Variable (Xi)	Factor (Ui)	Descripción	Intervalo experimental	
			Valor min. (-1)	Valor max. (+1)
X1	U1	Time (min)	60	90
X2	U2	Intensidad de corriente (A)	1	2.5
X3	U3	pH	4	8
X4	U4	Sobresaturación de O ₂	No	Sí

Diseño factorial 2⁴

El método de experimentación tradicional en el cuál se investiga el efecto de cierta variable de manera independiente, manteniendo a las demás en un valor constante, ha sido muy utilizado. Sin embargo, esta metodología no es recomendable si se quiere optimar el tiempo de experimentación y evaluar las interacciones entre las variables (Wu et al. 2012). Para solucionar estos problemas, se recomienda utilizar la metodología de superficie de respuesta (MSR). Al aplicar la MSR es posible obtener modelos matemáticos que describan el proceso, evaluar la significancia estadística de varios factores independientes y predecir las condiciones óptimas para cierta respuesta deseada (Wu *et al.* 2012). Dado que en los diseño factoriales 2^k solo se investigan dos niveles, la respuesta experimental es lineal en el intervalo de estudio (Montgomery 2008). Las variables k, se establecieron a dos niveles: mínimo y máximo, denominados (-1) y (+1) respectivamente y la respuesta experimental para un diseño factorial 2⁴ se representa por un modelo linear polinomial con interacciones como sigue

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4$$

Donde Y representa la respuesta experimental (degradación de los fármacos), b_0 representa el valor promedio de las respuesta después de los 16 experimentos, X_i y X_j son las variables codificadas (-1 or + 1). b_i representa el efecto principal de cada factor i en la respuesta y b_{ij} representa el efecto de la interacción entre el factor i y el factor j . Los coeficientes del modelo polinomial fueron calculados por medio del software Design-Expert® (Tabla 3.14). La relación empírica entre la respuesta y las variables se expresa en las siguientes ecuaciones polinomiales (en términos de factores codificados):

$$Y_{SMX} = 64.53 + 7.30X_1 + 7.18X_2 - 1.70X_3 + 3.42X_4 + 0.68X_1X_2 - 0.50X_1X_3 - 0.67X_1X_4 + 0.57X_2X_3 - 2.13X_2X_4 - 0.42X_2X_4$$

$$Y_{PRO} = 70.48 + 7.10X_1 + 8.47X_2 + 0.75X_3 + 3.51X_4 - 0.007X_1X_2 - 0.11X_1X_3 - 0.35X_1X_4 - 1.29X_2X_3 + 2.09X_2X_4 + 1.57X_2X_4$$

$$Y_{CBZ} = 61.69 + 6.45X_1 + 7.68X_2 - 0.42X_3 + 5.64X_4 + 1.08X_1X_2 - 0.64X_1X_3 - 2.05X_1X_4 + 0.29X_2X_3 - 2.40X_2X_4 - 3.25X_2X_4$$

Tabla 3.14 Matriz del diseño factorial 24 y sus resultados.

Exp.	Diseño experimental				Plan experimental				Degradación (%)		
	X1	X2	X3	X4	U1 (min)	U2 (A)	U3	U4	SMX	PRO	CBZ
1	-1	-1	-1	-1	60	1	4	No	43.14	51.42	36.28
2	+1	-1	-1	-1	90	1	4	No	65.84	64.39	49.64
3	-1	+1	-1	-1	60	2.5	4	No	65.02	70.82	54.56
4	+1	+1	-1	-1	90	2.5	4	No	75.58	84.51	72.45
5	-1	-1	+1	-1	60	1	8	No	41.99	56.10	40.98
6	+1	-1	+1	-1	90	1	8	No	56.22	70.45	57.00
7	-1	+1	+1	-1	60	2.5	8	No	62.42	59.76	58.38
8	+1	+1	+1	-1	90	2.5	8	No	78.67	78.31	79.16
9	-1	-1	-1	+1	60	1	4	Si	59.87	54.66	58.25
10	+1	-1	-1	+1	90	1	4	Si	69.67	69.40	74.73
11	-1	+1	-1	+1	60	2.5	4	Si	65.74	73.19	71.02
12	+1	+1	-1	+1	90	2.5	4	Si	85.02	89.44	80.00
13	-1	-1	+1	+1	60	1	8	Si	57.94	57.45	59.04
14	+1	-1	+1	+1	90	1	8	Si	64.16	72.24	56.18
15	-1	+1	+1	+1	60	2.5	8	Si	61.76	83.66	63.42
16	+1	+1	+1	+1	90	2.5	8	Si	79.46	91.91	76.00

El coeficiente de determinación, r^2 , se define como la relación entre la variación explicada por el modelo y la variación total del proceso; y es una medida del grado de ajuste del modelo obtenido con respecto a los valores experimentales. Se considera un buen ajuste del modelo, cuando el valor de r^2 es al menos 0.80 (Fu *et al.* 2007). También, es útil utilizar el coeficiente de determinación ajustado ($\text{adj-}r^2$). Para interpretar estos coeficientes se cumple que $0.0 \leq \text{adj-}r^2 \leq r^2 \leq 1.0$. Cuando se utilizan varios factores se prefiere el uso del coeficiente $\text{adj-}r^2$ que el r^2 , puesto que este último se incrementa con cada término que se agrega al modelo independientemente de su contribución a la respuesta. En cambio $\text{adj-}r^2$ se modifica de acuerdo al número de factores y su valor aumenta solo si éstos tienen influencia en la respuesta. Teniendo en cuenta que los valores de r^2 ($r^2_{\text{SMX}}:0.9538$, $r^2_{\text{PRO}}:0.9558$, $r^2_{\text{CBZ}}:0.9620$) y r^2 -ajustada ($\text{adj-}r^2_{\text{SMX}}:0.8614$, $\text{adj-}r^2_{\text{PRO}}:0.8674$, $\text{adj-}r^2_{\text{CBZ}}:0.8859$) están en un valor aceptable, se puede afirmar que los modelos obtenidos describen el desempeño del proceso de manera satisfactoria en el rango experimental estudiado.

El coeficiente b_0 de la ecuación del modelo lineal indica la degradación promedio después de los 16 experimentos (64.53, 70.48 y 61.69 % para SMX, PRO y CBZ, respectivamente), siendo el PRO el compuesto que presentó un mayor valor promedio de degradación. El tiempo de electrólisis tiene una importante influencia positiva en las degradaciones ($b_{1\text{SMX}}=7.30$, $b_{1\text{PRO}}= 7.10$ y $b_{1\text{CBZ}}=6.45$). Es decir, el porcentaje de degradación del SMX y CBZ incrementa 14.6 % (2×7.30), 14.1 % (2×7.1) para el PRO y 12.9 (6.45 $\times 2$) para la CBZ, cuando el tiempo de reacción se aumenta de 60 a 90 min. Otro factor importante en la degradación simultánea de los fármacos fue la intensidad de corriente, con efecto positivo ($b_{2\text{SMX}}=7.18$, $b_{2\text{PRO}}= 8.47$ y $b_{2\text{CBZ}}=7.68$). Esto indica que la intensidad de corriente denota el factor más importante en la degradación del PRO y SMX; y el segundo más importante en la SMX aumentando la eficiencia en 14.36, 16.94 y 15.36 % para el SMX, PRO y CBZ, respectivamente cuando el amperaje pasa de 1.0 a 2.5 A. Una mayor intensidad de corriente se traduce en un mayor flujo de electrones en la superficie del Nb/DDB y su transferencia al medio produciendo a los $\bullet\text{OH}$. Debido a la baja interacción del $\bullet\text{OH}$ con la superficie del Nb/DDB- $\bullet\text{OH}$ y a su alta reactividad se justifica la sustancial contribución de la intensidad de corriente en la degradación de los fármacos. Con el fin de representar de manera más clara las contribuciones de cada factor y de las interacciones en la degradación de los fármacos, se recurrió al gráfico de Pareto calculando los porcentajes de contribución por medio de la ec. (7):

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum_{i=1}^k b_i^2} \right) * 100 \quad (i \neq 0) \quad (7)$$

Donde b_i representa la estimación del efecto del factor i .

Como se observa en la

Figura 3.25, y se mencionó anteriormente, los factores preponderantes en todos los casos, son el tiempo de reacción y la intensidad de corriente (tiempo = 42.4, 35.1 y 26.9 %; intensidad de corriente = 41.0, 49.9 y 38.1 %, para SMX, PRO y CBZ, respectivamente). También, resultó significativa la sobresaturación de O_2 con una contribución de 9.3, 8.5 y 20.5 en la degradación de la SMX, PRO y CBZ, respectivamente. Esto se traduce en la intervención de ERO que incrementan la eficiencia de degradación comparado con condiciones de concentraciones típicas de O_2 en el seno de la solución. De los factores

independientes estudiados, el pH inicial de la solución no presentó un efecto significativo en la degradación de los fármacos (2.3, 0.4 y 0.11 %, para SMX, PRO y CBZ, respectivamente). Esto se puede atribuir a los valores de pK_a de los compuestos (5.7 para la SMX, 9.53 para el PRO y 13.9 para la CBZ) lo que indica que no presentaron cambio en su forma iónica en el intervalo de estudio para el PRO y la CBZ. El pequeño incremento en la contribución del pH inicial de la solución en la degradación de la SMX comparado con los otros dos compuestos, se puede atribuir a que en el intervalo de estudio sí hubo cambio de la forma iónica en la que se presentaba, ya que a valores de pH superiores a 5.7, la SMX se encontraba ionizada, y debajo de este valor, en no-ionizada. En general, los compuestos son más reactivos en su forma ionizada. En referencia a las interacciones entre los factores, las mayores contribuciones, sin ser significativas, se presentaron entre X_2X_4 (intensidad de corriente – sobresaturación de O_2) con valores de 3.6, 3.0 y 1.27 % para SMX, PRO y CBZ. Esta interacción se sustenta en que la producción de ERO dependen de la concentración de O_2 en el seno de la solución y de la cantidad de electrones que interactúan con el gas. Las contribuciones de las demás interacciones son prácticamente despreciables. De los resultados del diseño factorial, se observa que el incremento en el tiempo de reacción, intensidad de corriente y la condición de sobresaturación de O_2 , aumentan la cantidad de especies químicas oxidantes y consecuentemente se incrementa la eficiencia del proceso. Una vez determinadas las contribuciones de los factores y sus interacciones en las variables de respuesta, se puede obtener un modelo más elaborado, como un modelo de segundo orden. Por tal motivo, se usó un DCC como siguiente paso con el fin de obtener las condiciones óptimas de operación.

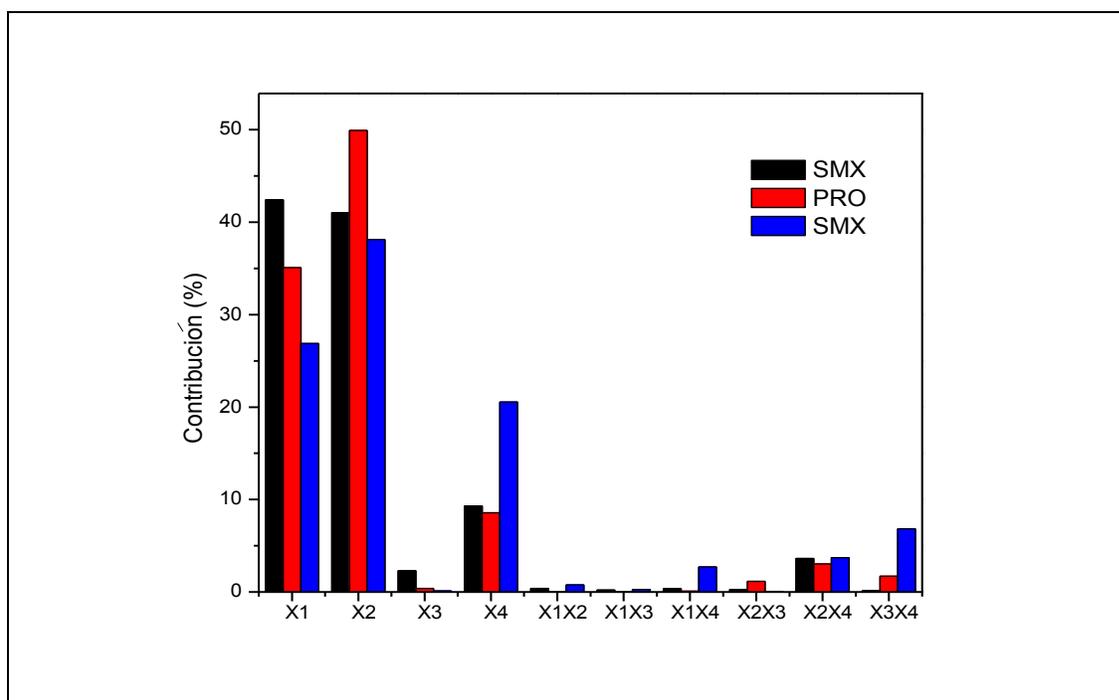


Figura 3.25 Gráfico de Pareto del efecto del tiempo de reacción, intensidad de corriente, pH y flujo de oxígeno en la democión de la SMX, PRO y CBZ.

Optimización de condiciones de operación por medio de un Diseño Central Compuesto

El objetivo de la MSR es el determinar las condiciones óptimas de operación de un proceso u obtener la región experimental en el cual los requerimientos operativos se satisfacen. En el caso de esta investigación, la MSR consistió de un diseño factorial 2^4 con 16 corridas experimentales (descritas anteriormente), además de 6 corridas axiales para cada condición del factor categórico (experimentos 17 – 22 y 29 - 34) y 6 corridas en el centro también para cada condición del factor categórico (experimentos 23 -28 y 35 - 40). Ver Tabla 3.15. Por lo que se realizaron un total de 40 experimentos para la MSR. La razón de incluir corridas en los puntos centrales, fue el de proveer una varianza razonablemente estable (Montgomery 2008). Para la evaluación de los resultados, la respuesta experimental fue descrita por un modelo de segundo orden representado por un polinomio cuadrático, como lo muestra la siguiente ecuación:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_j \sum_{i=2}^k b_{ij} X_{ij} + e_i$$

Dónde Y representa la respuesta experimental; X_i y X_j las variables independientes, b_0 el promedio de las respuestas experimentales; b_i es la estimación del efecto principal del factor j en la respuesta Y , b_{ii} es la estimación del segundo efecto del factor i en la respuesta Y ; b_{ij} es la estimación del efecto de la interacción entre i y j en la respuesta Y y e_i representa el error en la respuesta Y . Con base en los resultados, los coeficientes del modelo cuadrático se calcularon usando el software Design-Expert® (en términos de factores codificados):

$$Y_{SMX} = 69.25 + 7.19X_1 + 7.44X_2 - 2.64X_3 + 4.99X_4 - 0.57X_1X_2 + 0.76X_1X_3 - 2.18X_1X_4 - 0.68X_2X_3 - 1.32X_2X_4 - 1.78X_3X_4 - 1.2X_1^2 - 1.43X_2^2 - 1.79X_3^2$$

$$Y_{PRO} = 64.85 + 6.85X_1 + 9.22X_2 + 0.19X_3 + 3.76X_4 - 0.007X_1X_2 - 0.11X_1X_3 - 1.63X_1X_4 - 1.29X_2X_3 + 0.90X_2X_4 - 0.043X_3X_4 - 0.19X_1^2 + 0.15X_2^2 + 3.36X_3^2$$

$$Y_{CBZ} = 64.72 + 6.72X_1 + 8.73X_2 - 2.68X_3 + 5.32X_4 + 1.08X_1X_2 - 0.64X_1X_3 - 1.98X_1X_4 + 0.29X_2X_3 - 2.09X_2X_4 - 2.50X_3X_4 - 0.35X_1^2 - 2.49X_2^2 + 0.55X_3^2$$

La

Figura 3.26 a, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**a y Figura 3.28a muestran la comparación entre los valores experimentalmente obtenidos y los predichos por el modelo en la degradación de los fármacos. El buen ajuste entre estos valores indica que los resultados son satisfactorios y concuerdan con la significancia estadística del modelo cuadrático. Es una práctica común utilizar la muestra de residuos para comprobar la normalidad, varianza constante e independencia del modelo; ya que si estos se cumplen los residuos se deben de presentar como una muestra aleatoria de una distribución normal con media cero y varianza constante (Gutiérrez & de la Vara, 2012). Los residuos se definen como la diferencia entre la respuesta observada y la respuesta predicha por el modelo. La

Figura 3.26 b, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**b y Figura 3.28b indican que los residuos se distribuyen de manera aleatoria alrededor de la desviación cero, excluyendo así la existencia de errores sistemáticos.

Tabla 3.15 Matriz del Diseño Central Compuesto y sus resultados en la degradación de los fármacos.

Exp.	Diseño experimental			Plan experimental			Degradación (%)		
	X1	X2	X3	U1 (min)	U2 (A)	U3	SMX	PRO	CBZ
Sin saturación de O ₂ (X4)									
17	-α	0	0	49.77	1.75	6	47.55	44.58	47.95
18	+α	0	0	100.23	1.75	6	77.53	78.00	78.12
19	0	-α	0	75	0.49	6	37.66	40.00	32.93
20	0	+α	0	75	3.01	6	72.67	77.21	72.83
21	0	0	-α	75	1.75	2.64	59.28	64.80	68.14
22	0	0	+α	75	1.75	9.36	50.28	70.55	53.24
23	0	0	0	75	1.75	6	61.80	59.67	58.12
24	0	0	0	75	1.75	6	62.33	58.99	59.48
25	0	0	0	75	1.75	6	63.54	60.01	59.33
26	0	0	0	75	1.75	6	63.65	59.33	58.52
27	0	0	0	75	1.75	6	62.96	58.80	60.01
28	0	0	0	75	1.75	6	62.77	59.55	59.76
Con saturación de O ₂ (X4)									
29	-α	0	0	49.77	1.75	6	59.96	55.67	57.74
30	+α	0	0	100.23	1.75	6	72.91	65.99	75.36
31	0	-α	0	75	0.49	6	61.54	49.50	50.12
32	0	+α	0	75	3.01	6	83.55	81.39	78.97
33	0	0	-α	75	1.75	2.64	81.89	79.46	86.30
34	0	0	+α	75	1.75	9.36	59.82	69.61	61.62
35	0	0	0	75	1.75	6	76.23	70.69	70.14
36	0	0	0	75	1.75	6	75.33	71.21	70.91
37	0	0	0	75	1.75	6	76.12	69.79	71.11
38	0	0	0	75	1.75	6	75.85	70.50	68.99
39	0	0	0	75	1.75	6	74.99	71.11	69.13
40	0	0	0	75	1.75	6	76.34	70.78	70.45

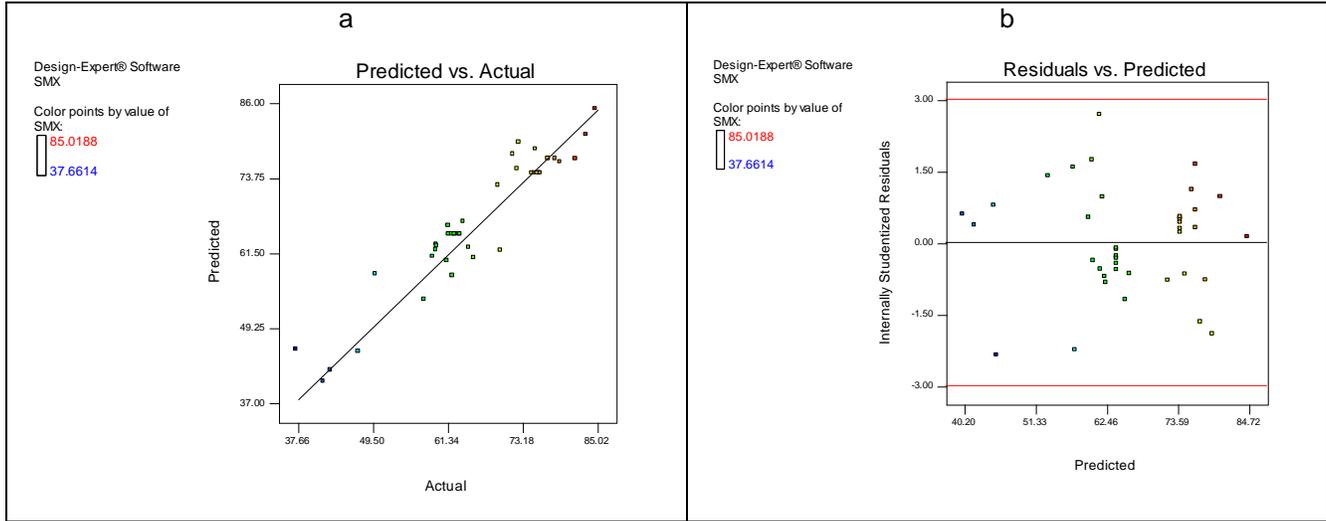


Figura 3.26 a) Comparación de la degradación del SMX experimentalmente obtenida y la predicha por el modelo. b) residuos.

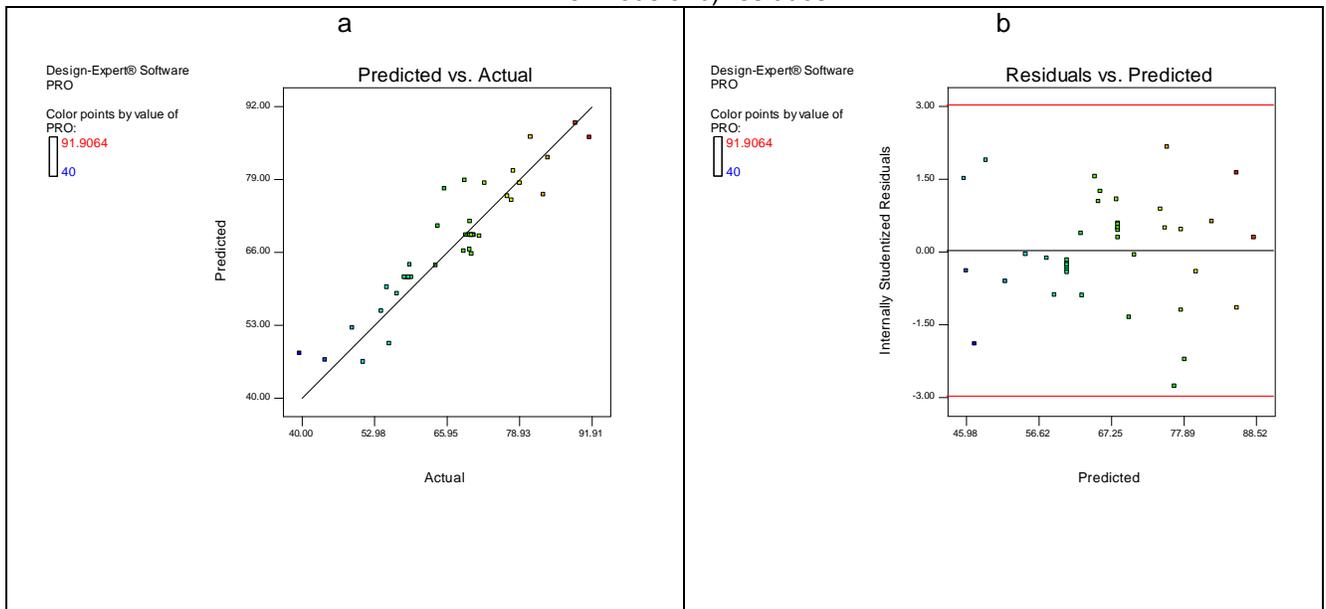


Figura 3.27 a) Comparación de la degradación del PRO experimentalmente obtenida y la predicha por el modelo. b) residuos.

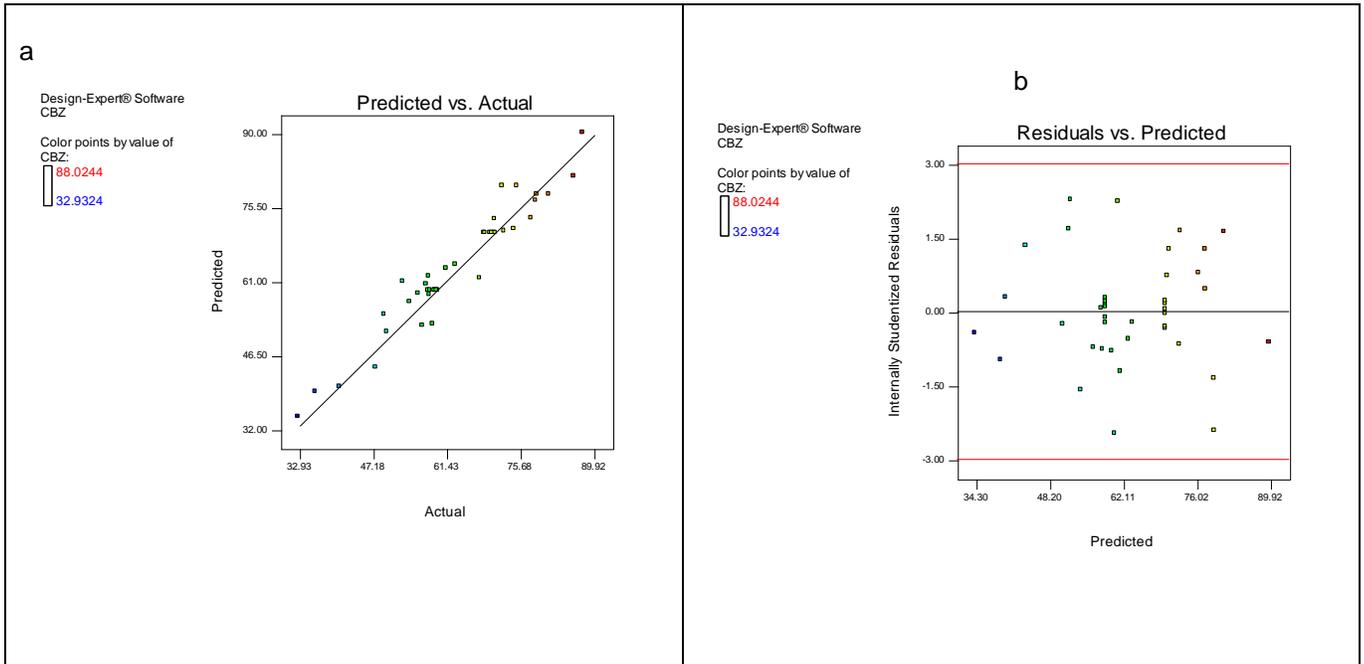


Figura 3.28 a) Comparación de la degradación de la CBZ experimentalmente obtenida y la predicha por el modelo. b) residuales.

La Tabla 3.16 muestra el análisis de varianza (ANOVA) de los parámetros de la respuesta predicha del modelo cuadrático para la degradación simultánea de los fármacos. De esta tabla se puede observar que los valores-F de los modelos de 18.52, 13.52 y 27.53 para la SMX, PRO y CBZ, respectivamente; y los valores de probabilidad ($Pr > F = 0.0001$) en todos los casos, indican que los modelos son significantes. Adicionalmente, los valores de falta de ajuste de $Pr > F = 0.0001$, indican que la falta de ajuste de los modelos no es significativa.

Tabla 3.16 Análisis de varianza de los modelos cuadráticos para la degradación simultánea de los fármacos.

	Análisis de varianza				
	g.l. ^a	Suma de cuadrados	Media cuadrática	Valor-F	Pr>F
Degradación SMX					
Modelo	13	4560.19	350.78	18.52	<0.0001
Tiempo	1	1413.07	1413.07	74.59	<0.0001
Int. de corriente	1	1512.07	1512.07	79.81	<0.0001
pH	1	189.80	189.80	10.02	0.0039
Sobresaturación O ₂	1	997.20	997.20	52.64	<0.0001
Residual	26	492.57	18.95		
Falta de ajuste	16	488.61	30.54	77.02	<0.0001
Error	10	3.96	0.40		
Degradación PRO					
Modelo	13	4623.72	355.67	13.52	<0.0001
Tiempo	1	1282.39	1282.39	48.75	<0.0001
Int. de corriente	1	2319.48	2319.48	88.17	<0.0001
pH	1	0.97	0.97	0.037	0.8489
Sobresaturación O ₂	1	565.39	565.39	21.49	<0.0001
Residual	26	683.99	26.31		
Falta de ajuste	16	681.68	42.61	185.20	<0.0001
Error	10	2.30	0.23		
Degradación CBZ					
Modelo	13	5265.28	405.02	23.12	<0.0001
Tiempo	1	1234.00	1234.00	70.44	<0.0001
Int. de corriente	1	2082.72	2082.72	118.88	<0.0001
pH	1	196.72	196.72	11.23	0.0025
Sobresaturación O ₂	1	1130.05	1130.05	64.50	<0.0001
Residual	26	455.50	17.52		
Falta de ajuste	16	448.84	28.05	42.09	<0.0001
Error	10	6.66	0.67		
^a grados de libertad			F = Coeficiente de Fisher		

Las respuestas predichas por el modelo se pueden representar por gráficas de superficie de respuesta, ya sean de contorno (a una respuesta constante) o en tres dimensiones; como lo muestra la Figura 3.29, la Figura 3.30 y la Figura 3.31. Se puede observar que en condiciones de sobresaturación de O₂ y a un valor de pH de 6.0, la eficiencia en remoción de los fármacos aumenta al incrementar el tiempo de reacción y la intensidad de corriente a través del intervalo estudiado.

Adicionalmente, los valores de r^2 ($r^2_{SMX}:0.9025$, $r^2_{PRO}:0.8711$, $r^2_{CBZ}:0.9204$) y r^2 -ajustada ($adj-r^2_{SMX}:0.8538$, $adj-r^2_{PRO}:0.8067$, $adj-r^2_{CBZ}:0.88.06$) del modelo de segundo orden indican que solamente el 14.62, 19.33 y el 11.94 % de la variación total para la degradación de cada fármaco no puede ser explicada por el modelo empírico obtenido. Por lo tanto, existe un buen ajuste entre los resultados experimentalmente obtenidos y lo predichos por el modelo, indicando que los resultados son satisfactorios y consistentes con el modelo cuadrático.

El objetivo de la optimización es el determinar los valores ideales teniendo como respuesta la degradación simultánea de los fármacos. El criterio elegido para la optimización del proceso fue: I) la remoción de la SMX, PRO y CBZ debió de ser maximizada y II) las cuatro variables independientes se analizaron en todo el intervalo experimental.

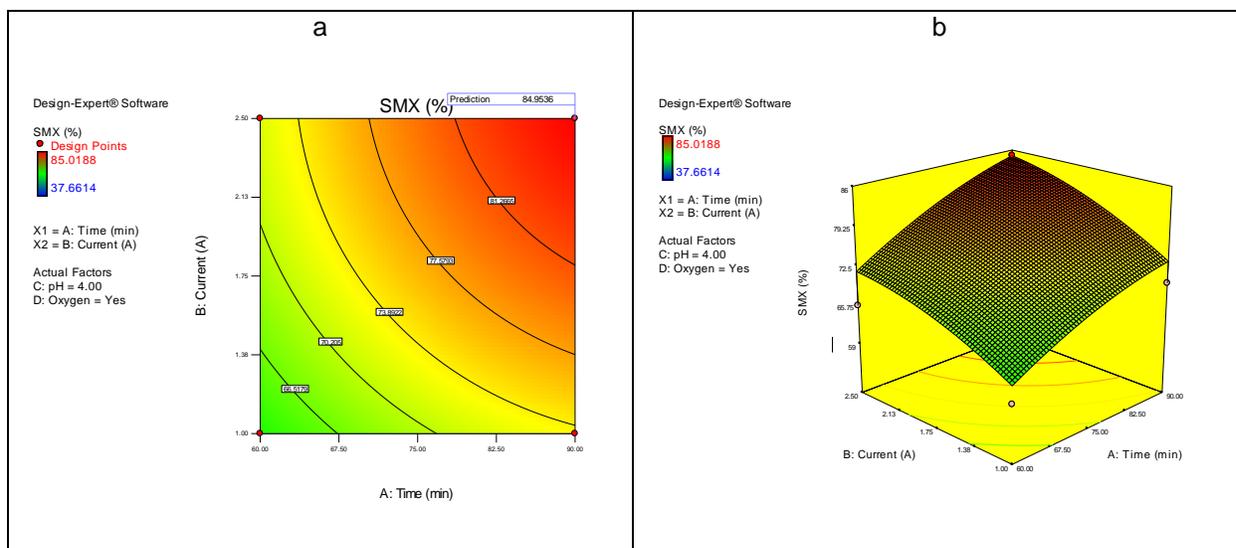


Figura 3.29 Degradación de la SMX en función del tiempo de electrólisis (min) e intensidad de corriente (A). Gráfica bidimensional (a) y tridimensional (b) obtenida del DCC.

Basado en el criterio antes mencionado, las mejores condiciones de operación propuestas por el *software Design Expert®* fueron las siguientes: 90 min de reacción a 2.5 A, pH = 4.0 y en condiciones de sobresaturación de O₂, con un factor de deseabilidad de 0.974. Bajo estas condiciones experimentales, la respuesta teórica del modelo fue de 84.95, 88.52 y 85.75 para SMX, PRO y CBZ, respectivamente; mientras que la respuesta experimental fue de 85.61, 85.21 y 81.99 para SMX, PRO y CBZ. Con los valores anteriormente mostrados se confirma que la variación de la respuesta experimental, comparada con la teórica es menor al 5 %, confirmando la precisión del modelo. Una vez obtenidas las condiciones óptimas, se evaluó la cinética de degradación y el efecto del electrolito soporte.

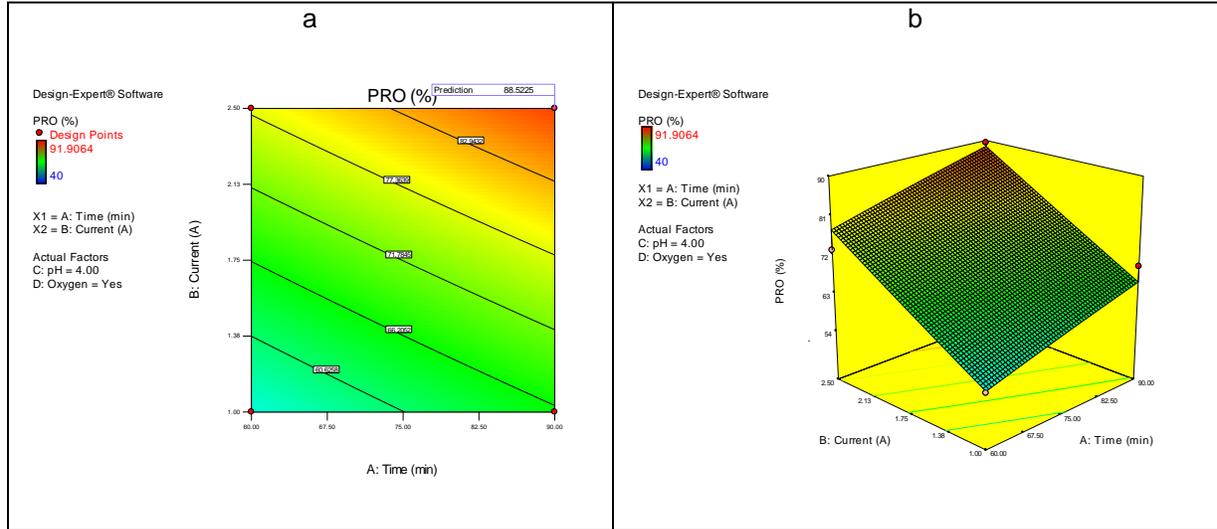


Figura 3.30 Degradación del PRO en función del tiempo de electrólisis (min) e intensidad de corriente (A). Gráfica bidimensional (a) y tridimensional (b) obtenida del DCC.

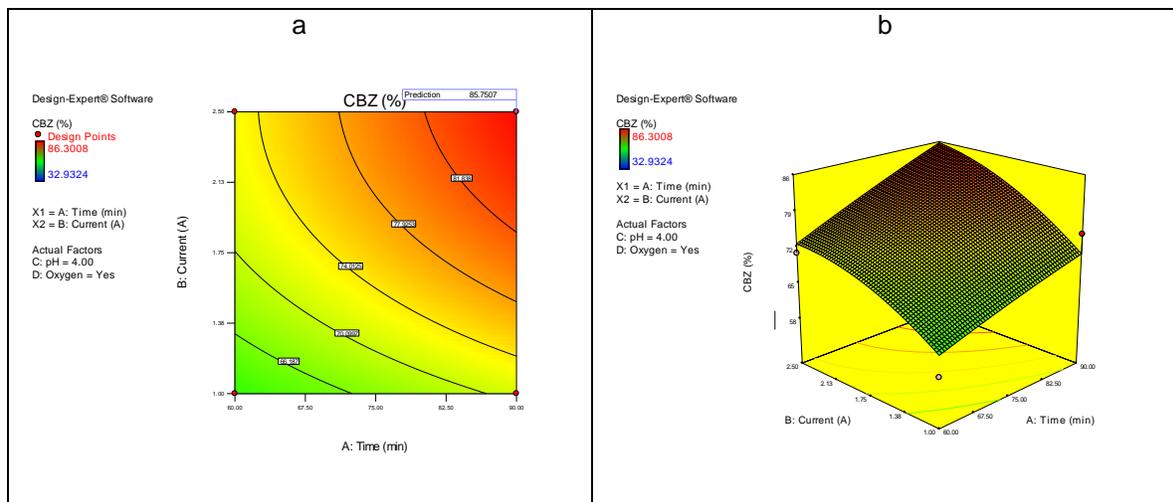


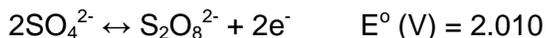
Figura 3.31 Degradación de la CBZ en función del tiempo de electrólisis (min) e intensidad de corriente (A). Gráfica bidimensional (a) y tridimensional (b) obtenida del DCC.

Estudio de cinética de degradación y de la influencia del electrolito soporte

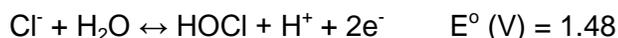
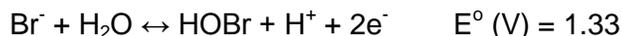
La presencia del electrolito soporte en la solución no solo incrementa la conductividad eléctrica sino también promueve la generación de especies químicas oxidantes a partir de la reacción de los aniones disueltos. Las especies generadas electroquímicamente partiendo de la sal utilizada como electrolito, puede incrementar la oxidación indirecta. Los iones Cl^- , Br^- y SO_4^{2-} se encuentran de manera cotidiana en el ambiente. Por ejemplo: se han reportado concentraciones de Br^- en el intervalo de 10 a 1000 $\mu\text{g/L}$ en agua potable y de 67 mg/L en agua de mar (Heeb *et al.* 2014). Por otro lado, el Cl^- se ha detectado en una concentración de hasta 440 mg/L en agua superficial y de 755 mg/L en agua subterránea (Magazinovic *et al.* 2004). Finalmente, los iones SO_4^{2-} se han detectado a una concentración de 34 mg/L en agua residual proveniente de la industria farmacéutica (Ocampo-Gaspar, 2004). Por lo

anterior, es menester considerar la influencia de estos aniones en la oxidación electroquímica de los fármacos en estudio.

Cuando iones sulfato se encuentran disueltos e interaccionan con el ánodo, estos se oxidan, y generan iones persulfato y ácido peroxidisulfúrico de acuerdo a la siguiente reacción:

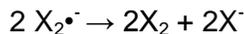
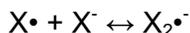
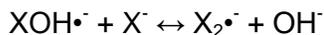
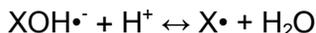
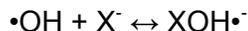


Por otro lado, en presencia de cloruros y bromuros, estos pueden oxidarse en la superficie del ánodo y generar ácido oxobromico o ácido hipocloroso, respectivamente:



Estas especies dependen del pH del medio como se muestra en la Figura 3.32:

A pesar de que estas especies reactivas que se forman a partir del haluro tienen un valor de E° menor al del $\cdot\text{OH}$ (2.8 V), son más selectivas y pueden reaccionar con nucleófilos (compuestos orgánicos con partes ricas en electrones) más rápidamente que el $\cdot\text{OH}$ (Wang *et al.* 2016). Además de las reacciones que se pueden producir en el ánodo, los haluros (Cl^- , $\text{Br}^- = \text{X}^-$) actúan como “secuestradores” del $\cdot\text{OH}$, produciendo radicales halógenos (ERH ; $\text{X}\cdot$, $\text{X}_2\cdot^-$) de acuerdo a las siguientes reacciones (Grebel *et al.* 2010):



Los átomos halógenos ($\text{X}\cdot$) compiten con el $\cdot\text{OH}$ de acuerdo al valor de la constante de reacción de estos con los compuestos orgánicos; mientras que los aniones radicales ($\text{X}_2\cdot^-$) por lo general son menos reactivos que el $\cdot\text{OH}$ (Grebel *et al.* 2010). Los mecanismos con los que interactúan los $\text{X}\cdot$ y $\text{X}_2\cdot^-$ con los compuestos orgánicos incluyen la oxidación de un electrón, abstracción de un átomo de hidrógeno y ataques a enlaces C-C insaturados; mientras que el $\cdot\text{OH}$ reacciona casi exclusivamente por los últimos dos mecanismos (Grebel *et al.* 2010).

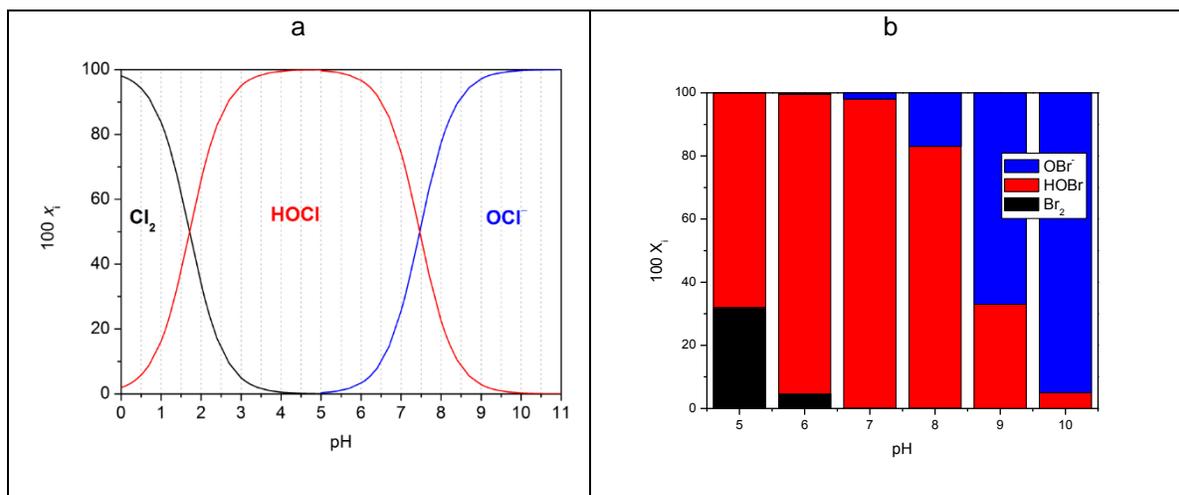


Figura 3.32 Fracción molar de las especies de cloro y bromo en función del pH del medio (adaptado de Aquino et al. 2013 y de Jolley & Carpenter, 1982).

Considerando lo anterior, se evaluó el efecto de diferentes electrolitos (Na_2SO_4 , $NaCl$ y $NaBr$) a una concentración de 7 mM, en la degradación de los fármacos a las condiciones óptimas obtenidas en el DCC (2.5 A con y sin agregar oxígeno). La Figura 3.33, la Figura 3.34 y la Figura 3.35, muestran la degradación de los fármacos a través del tiempo utilizando las diferentes sales.

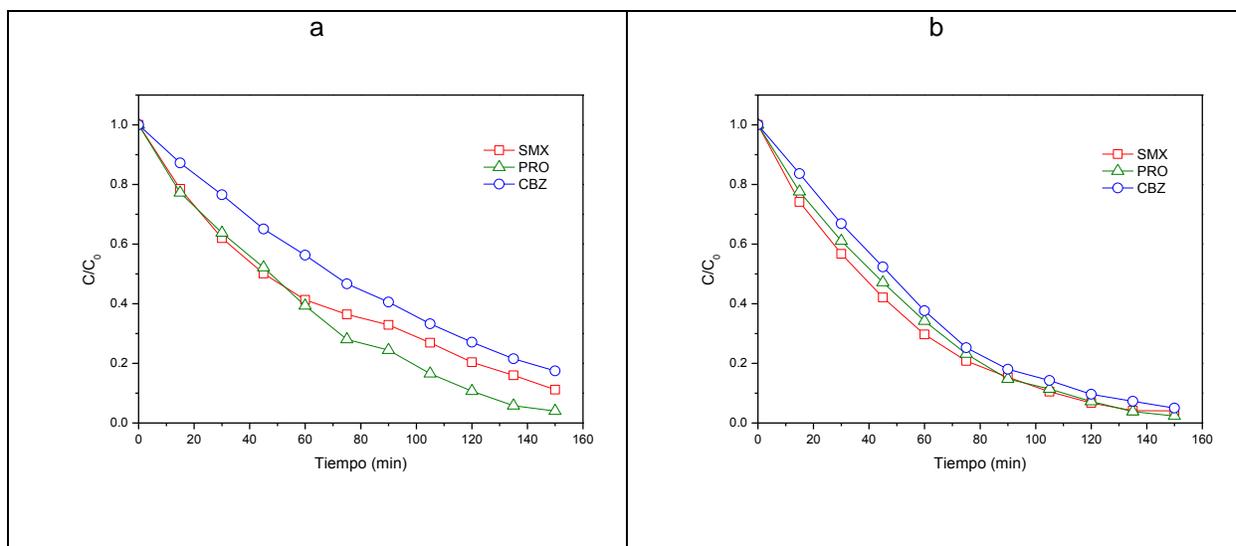


Figura 3.33 Degradación simultánea de los fármacos. 7 mM Na_2SO_4 , 2.5 A, pH = 4.0, a) sin sobresaturación de O_2 . b) agregando O_2 al reactor.

La Figura 3.33a muestra la degradación de los fármacos en presencia de SO_4^{2-} , de la cual se observa que después de 150 min de electrólisis, el PRO se degradó 95.99 %, la SMX 88.82 % y la CBZ 82.50 %. Al agregar oxígeno al reactor, se generan ERO que incrementan la eficiencia de degradación de los compuestos (Figura 3.33b), con un porcentaje de eliminación de 97.67, 95.93 y 94.98 % para PRO, SMX y CBZ, respectivamente después de 150 min.

La Figura 3.34a, muestra la degradación de los fármacos en presencia de Cl^- , de la cual se puede observar que la velocidad de degradación es sustancialmente mayor en comparación con SO_4^{2-} . Tan solo después de 10 min de reacción, se oxidó el 98.97 % de la SMX, el 91.30 % del PRO y el 64.02 % de la CBZ. Sin embargo, al sobresaturar con oxígeno a la solución electrolítica (Figura 3.34b), la degradación de los fármacos es más lenta; principalmente de la CBZ, ya que a los 10 min de reacción, el porcentaje de degradación fue de 99.40 %, 90.01 % y 39.45 %, para SMX, PRO y CBZ, respectivamente. Para esclarecer este comportamiento, se hicieron pruebas para cuantificar la producción de oxidantes, los resultados y la discusión de los mismos se presentan más adelante (**Figura 3.37**). Finalmente, la Figura 3.35, muestra los resultados de la degradación de los fármacos utilizando Br^- como electrolito soporte. Se observa una rápida degradación de los compuestos, similar a la presentada en presencia de Cl^- , inclusive mayor. Después de 10 min de electrólisis, se degradó el 100 % de la SMX y del PRO; y el 84.18 de la CBZ. Al sobresaturar con oxígeno a la solución, a los 10 min el porcentaje de oxidación fue de 100 % para SMX y PRO; y del 86.02 % para la CBZ.

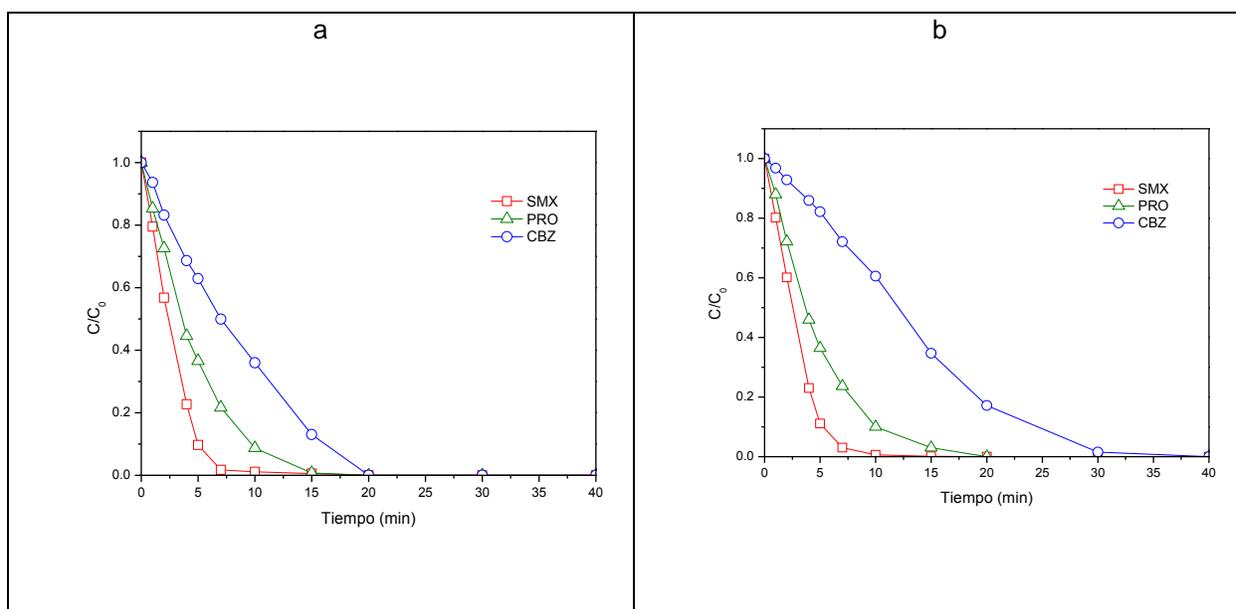


Figura 3.34 Degradación simultánea de los fármacos. 7 mM NaCl, 2.5 A, pH = 4.0, a) sin sobresaturación de O_2 . b) agregando O_2 al reactor.

Estos resultados muestran que al estar presentes iones Cl^- y Br^- , el mecanismo preponderante de degradación es la oxidación indirecta de los compuestos debido a su interacción con especies reactivas de haluros electroquímicamente formadas en el seno de la solución a partir de los aniones.

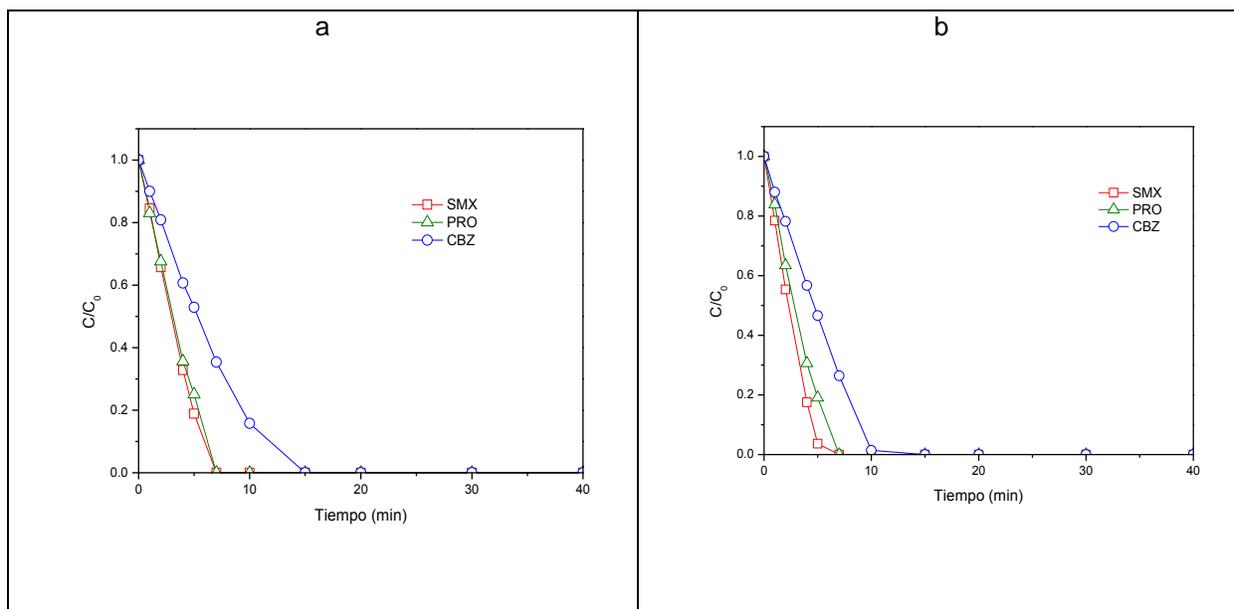


Figura 3.35 Degradación simultánea de los fármacos. 7 mM NaBr, 2.5 A, pH = 4.0, a) sin sobresaturación de O_2 . b) agregando O_2 al reactor.

Con la información de las curvas de degradación obtenidas a las diferentes condiciones, se hizo un análisis de la cinética de degradación de los fármacos, ajustando los datos a un modelo cinético de primer orden, el cual es descrito por la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_1 t$$

Donde C_0 corresponde a la concentración inicial de los fármacos, k_1 es la constante cinética de reacción de primer orden y C es la concentración del compuesto después del tiempo (t) de reacción.

La Tabla 3.17 compila el valor de k , así como el coeficiente de correlación (r^2) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para cada compuesto y condición experimental. De esta tabla se puede observar que en todos los casos, el modelo cinético de primer orden describe de manera adecuada la degradación de los compuestos con valores altos del factor de correlación ($r^2 > 0.9$). Si se analizan los $t_{1/2}$ obtenidos al utilizar SO_4^{2-} como electrolito, se observa que la CBZ presenta el valor más alto ($t_{1/2 \text{ CBZ}} = 59.754$ min), seguido de la SMX y del PRO ($t_{1/2 \text{ SMX}} = 51.72$ min y $t_{1/2 \text{ PRO}} = 33.16$ min). Al sobresaturar con oxígeno, las ERO producidas aumentan la eficiencia de la degradación de los compuestos disminuyendo el $t_{1/2}$ considerablemente ($t_{1/2 \text{ CBZ}} = 33.81$ min, $t_{1/2 \text{ SMX}} = 30.67$ min y $t_{1/2 \text{ PRO}} = 27.95$ min). Si bien, los valores de $t_{1/2}$ al utilizar Cl^- y Br^- son sustancialmente bajos comparados con los obtenidos con SO_4^{2-} , no se aprecia efecto positivo al sobresaturar con oxígeno en presencia de Cl^- ; de hecho la producción de ERO aumenta el $t_{1/2}$ en más del 90 % para la CBZ (de 5.835 a 10.208 min).

Tabla 3.17 Efecto del electrolito soporte y de sobre saturar con oxígeno a la solución en el valor de la constante cinética de degradación (k), factor de correlación (r^2) y tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para cada compuesto.

Na₂SO₄	Sin O₂			Con O₂		
	k (min ⁻¹)	r^2	$t_{1/2}$ (min)	k (min ⁻¹)	r^2	$t_{1/2}$ (min)
SMX	0.0134	0.985	51.727	0.0226	0.993	30.670
PRO	0.0209	0.969	33.165	0.0248	0.981	27.949
CBZ	0.0116	0.993	59.754	0.0205	0.994	33.812
NaCl	Sin O₂			Con O₂		
	k (min ⁻¹)	r^2	$t_{1/2}$ (min)	k (min ⁻¹)	r^2	$t_{1/2}$ (min)
SMX	0.5582	0.975	1.242	0.5324	0.985	1.302
PRO	0.2436	0.989	2.845	0.2307	0.993	3.005
CBZ	0.1188	0.954	5.835	0.0679	0.951	10.208
NaBr	Sin O₂			Con O₂		
	k (min ⁻¹)	r^2	$t_{1/2}$ (min)	k (min ⁻¹)	r^2	$t_{1/2}$ (min)
SMX	0.3322	0.971	2.087	0.6298	0.964	1.101
PRO	0.2812	0.987	2.465	0.3356	0.92	2.065
CBZ	0.1797	0.967	3.857	0.3802	0.976	1.823

Se muestra la Figura 3.36, con en el fin de representar de manera más clara las diferencias en el valor de la k.

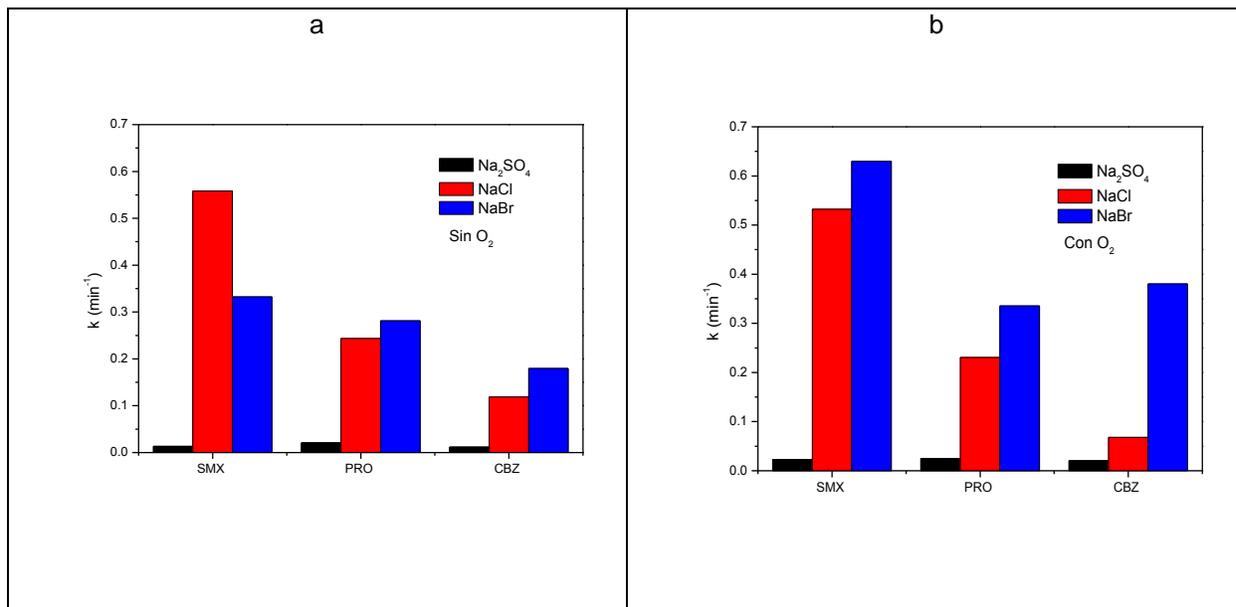


Figura 3.36 Valor de la constante cinética de degradación para cada uno de los fármacos utilizando diferentes sales como electrolito soporte. a) Sin agregar oxígeno, b) agregando oxígeno al reactor.

De estas gráficas se puede observar la cuantiosa diferencia en el valor de la constante, la cual está en función del electrolito utilizado. Cuando no se sobresatura con oxígeno (figura 5.16 a), los valores más grandes de k se alcanzaron con Cl^- , siendo la constante con la mayor magnitud (0.5582 min^{-1}) la obtenida para el SMX, seguida por la determinada para el PRO (0.2436 min^{-1}) y la de menor valor fue para CBZ (0.1188 min^{-1}). En presencia de Br^- y sin agregar oxígeno al reactor, los valores de la k fueron 0.3322 , 0.2812 y 0.1797 min^{-1} para SMX, PRO y CBZ, respectivamente. Entre los electrolitos utilizados, con el SO_4^{2-} se obtuvieron los valores más bajos (0.0134 , 0.0209 y 0.0116 min^{-1}), para SMX, PRO y CBZ, respectivamente.

Al sobresaturar con oxígeno se presentaron resultados interesantes, por un lado, las ERO que se producen, incrementan la eficiencia de degradación de los fármacos solo en presencia de SO_4^{2-} y Br^- , pero no con Cl^- .

Con la finalidad de explicar la influencia del oxígeno disuelto en solución cuando se aplica una corriente y en presencia de diferentes aniones en la generación de especies reactivas, se hicieron experimentos cuantificándolas por el método iodométrico. Para dichas pruebas se utilizaron 7 mM de cada una de las sales (Na_2SO_4 , NaCl y NaBr) a 2.5 A durante 60 min en ausencia de fármacos con y sin oxígeno agregado al sistema. La Figura 3.37, muestra los resultados con la acumulación de los oxidantes producidos.

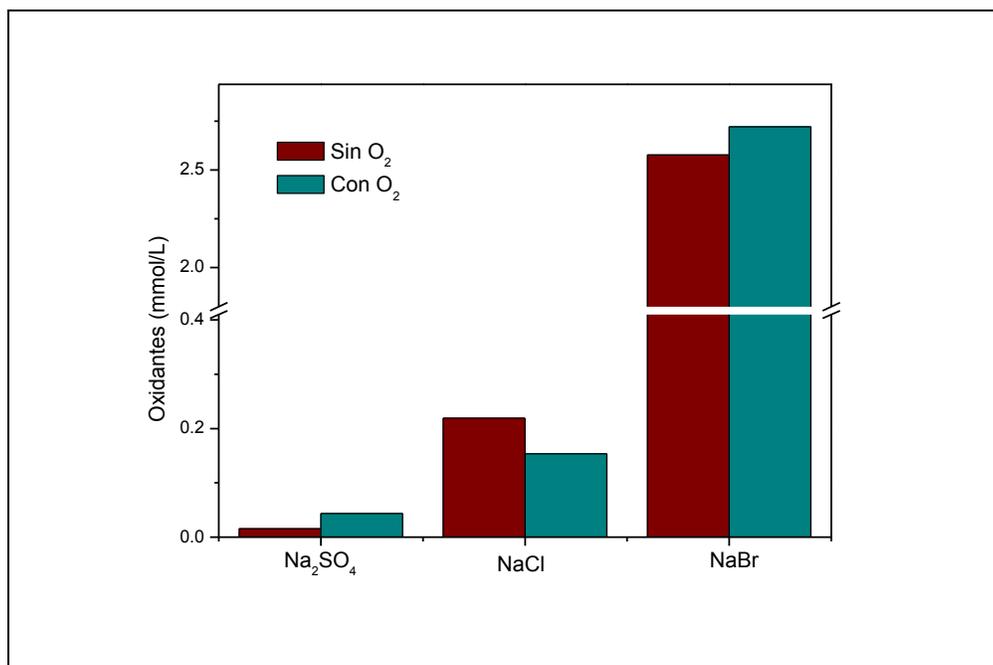
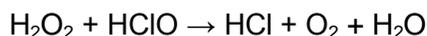


Figura 3.37 Producción de oxidantes a partir del electrolito soporte. Condiciones: 2.5 A, 7 mM de electrolito, 60 min de reacción, con y sin agregar O₂ al reactor.

En la

Figura 3.37 se observa que el NaBr produce más oxidantes comparado con el NaCl y el Na₂SO₄. La acumulación de oxidantes generados a partir de NaBr son 11 y 170 veces mayores a los logrados utilizando NaCl y Na₂SO₄, respectivamente. Por lo tanto, los iones Br⁻ se oxidan en la superficie del ánodo más fácilmente en comparación con los de Cl⁻ y SO₄²⁻. Al sobresaturar a la solución con altas concentraciones de oxígeno (> 25 mg/L), se presentan efectos diferentes. Por un lado, la producción de oxidantes incrementa con la adición de oxígeno cuando se utiliza NaBr (de 2.57 a 2.72 mmol/L) y Na₂SO₄ (de 0.015 a 0.043 mmol/L); por otro lado, ésta decrece cuando se usa NaCl (de 0.22 a 0.15 mmol/L). Esta disparidad se puede explicar con la interacción entre el cloro activo electrogenerado y el H₂O₂ producido en el cátodo de acuerdo a la reacción:



Los resultados obtenidos en la cuantificación de las especies reactivas de haluros generadas *in situ*, tienen concordancia con la eficiencia de degradación de los fármacos; es decir, a mayor producción de oxidantes, mayor la velocidad de eliminación en el siguiente orden: Br⁻ > Cl⁻ >> SO₄²⁻.

Como se puede observar, la degradación de los fármacos por medio de la oxidación electroquímica, probando diferentes electrolitos y al sobresaturar con oxígeno al sistema, presenta un complejo mecanismo de reacciones el cual se trata de explicar en el diagrama de la

Figura 3.38. Las reacciones que se proponen que tienen lugar en el sistema de reacción, se dividieron en cuatro grupos: reacciones típicas de la oxidación electroquímica (se indican en

el diagrama con flechas en azul), reacciones para la generación de especies reactivas de oxígeno (se indican en el diagrama con flechas en rojo), reacciones para la generación de especies reactivas de haluro (se indican en el diagrama con flechas en verde) y reacciones indeseadas (se indican en el diagrama con flechas en amarillo).

Reacciones típicas de la oxidación electroquímica:

- Oxidación directa de los compuestos en la superficie del ánodo, la cual se logra cuando hay un transporte de masa de los fármacos desde el seno de la solución a la zona de reacción anódica.
- Disociación de moléculas de H₂O en la superficie del ánodo y la generación del •OH.
- Reducción de moléculas de H₂O en el cátodo y generación de H₂.

Reacciones para la generación de especies reactivas de oxígeno (ERO):

- Oxidación del O₂ y producción de O₃ y otras ERO.
- Reducción del O₂ y producción de H₂O₂, O₂^{•-} y otras ERO.

Reacciones para la generación de especies reactivas de haluro (ERH):

- Oxidación de los aniones X⁻ y la generación de especies X₂, HOX, OX⁻.
- Reacción de los aniones X⁻ con el •OH y la generación de radicales X•.
- Reacción de los compuestos orgánicos con las ERH.
- Reacción de ERH con un compuesto orgánico y la producción de un compuesto halogenado (CX).

Reacciones indeseadas

- Disociación de moléculas de H₂O en la superficie del ánodo y la generación de O₂.
- Reacción entre ERO y ERH.

El mecanismo que regirá la degradación de los compuestos (C → C*) está determinado por la velocidad de reacción de estos con las especies oxidantes. La Tabla 3.18, muestra los valores de algunas reacciones que se infiere se llevan a cabo y su constante de velocidad de reacción.

Tabla 3.18 Reacciones que se infiere que ocurren en el reactor electroquímico y sus constantes reacción.

Reacción	Constante de reacción ($M^{-1} s^{-1}$)	Referencia
CBZ + $\bullet OH \rightarrow$	2.05×10^9	Vogna <i>et al.</i> 2004
	8.8×10^9	Lester <i>et al.</i> 2016
CBZ + $\bullet Cl \rightarrow$	5.6×10^{10}	Wang <i>et al.</i> 2015
SMX + $\bullet OH \rightarrow$	7.02×10^9	Zhang <i>et al.</i> 2016
$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2$	5.5×10^9	Grebel <i>et al.</i> 2010
$HO_2\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	8.3×10^5	Grebel <i>et al.</i> 2010
$\bullet OH + OH^- \rightarrow O^{\bullet -} + H_2O$	1.3×10^{10}	Wang <i>et al.</i> 2016
Reacciones con Cl^-		
$\bullet OH + Cl^- \rightarrow ClOH\bullet^-$	4.3×10^9	Wang <i>et al.</i> 2016
$\bullet OH + HOCl \rightarrow ClO\bullet + H_2O$	2.0×10^9	Wang <i>et al.</i> 2016
$\bullet OH + OCl^- \rightarrow ClO\bullet + OH^-$	8.8×10^9	Wang <i>et al.</i> 2016
$\bullet Cl + \bullet Cl \rightarrow Cl_2$	1×10^8	Wang <i>et al.</i> 2016
$H^+ + Cl^- \rightarrow HCl$	5.0×10^{10}	Grebel <i>et al.</i> 2010
$H^+ + ClO^- \rightarrow HOCl$	5.0×10^{10}	Grebel <i>et al.</i> 2010
$\bullet Cl + H_2O_2 \rightarrow HCl + HO_2\bullet$	4×10^9	Grebel <i>et al.</i> 2010
$Cl_2 + H_2O_2 \rightarrow 2HCl + O_2$	1.3×10^4	Grebel <i>et al.</i> 2010
Reacciones con Br^-		
$Br^- + \bullet OH \rightarrow BrOH\bullet^-$	1.1×10^{10}	Grebel <i>et al.</i> 2010
$H^+ + BrO^- \rightarrow HOBr$	5.0×10^{10}	Grebel <i>et al.</i> 2010
$HOBr + \bullet OH \rightarrow BrO\bullet + H_2O$	2.0×10^9	Grebel <i>et al.</i> 2010
$HOBr + H_2O_2 \rightarrow HBr + H_2O + O_2$	3.5×10^4	Grebel <i>et al.</i> 2010
$Br\bullet + Br\bullet \rightarrow Br_2$	1.0×10^9	Grebel <i>et al.</i> 2010
$Br\bullet + HO_2\bullet \rightarrow HBr + O_2$	1.6×10^8	Grebel <i>et al.</i> 2010
$Br_2 + H_2O_2 \rightarrow 2HBr + O_2$	1.3×10^3	Grebel <i>et al.</i> 2010

$\text{Br}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{HO}_2^\bullet$	4.0×10^9	Grebel <i>et al.</i> 2010
---	-------------------	---------------------------

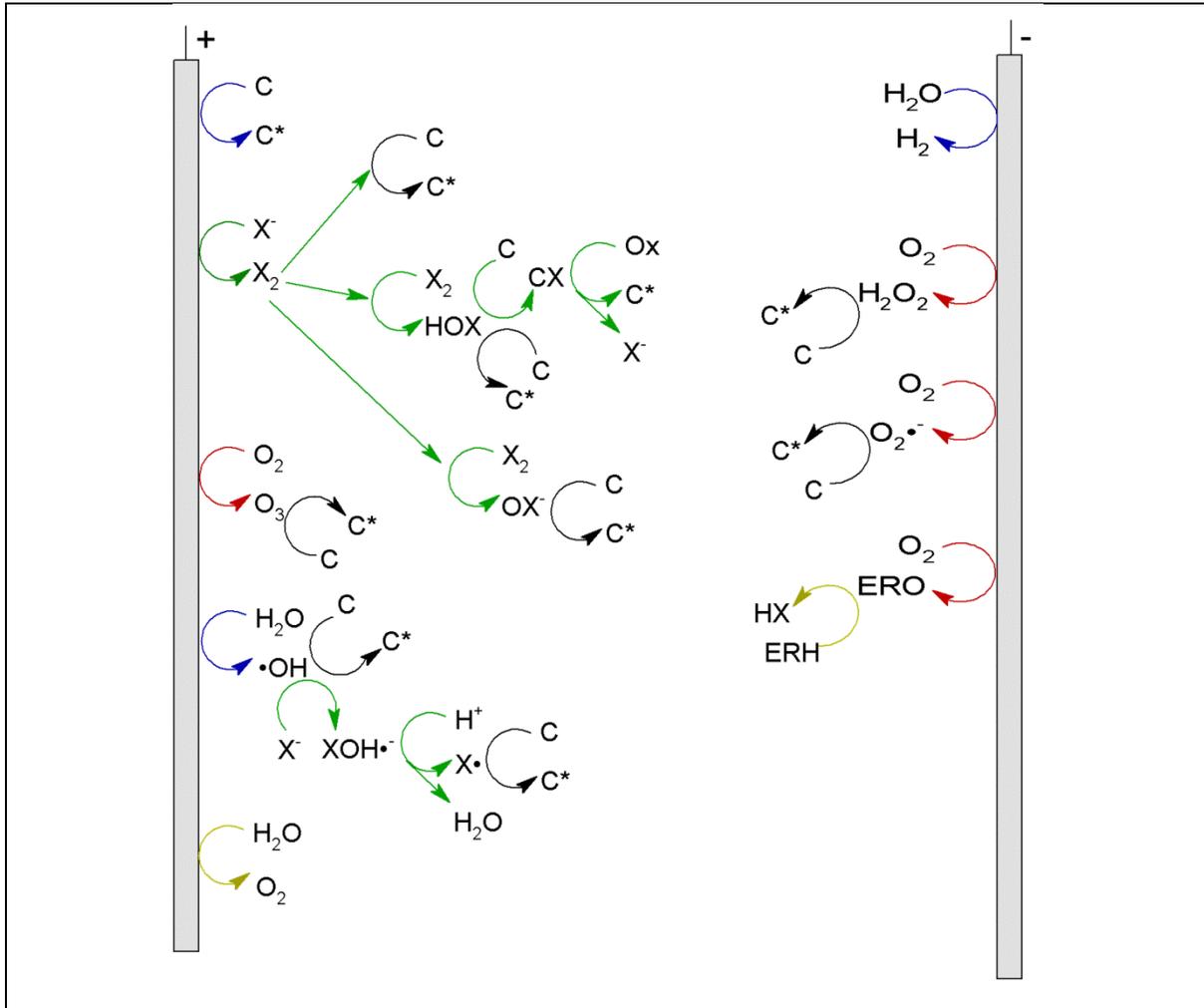


Figura 3.38 Propuesta de las reacciones que ocurren en el reactor electroquímico cuando se encuentra un haluro en solución y oxígeno disuelto. C = compuesto orgánico, C* = compuesto orgánico oxidado, X = Cl o Br, ERO = especies reactivas de oxígeno, ERH = especies reactivas de haluro, Ox = oxidante, + = ánodo, - = cátodo.

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 3.39 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*.

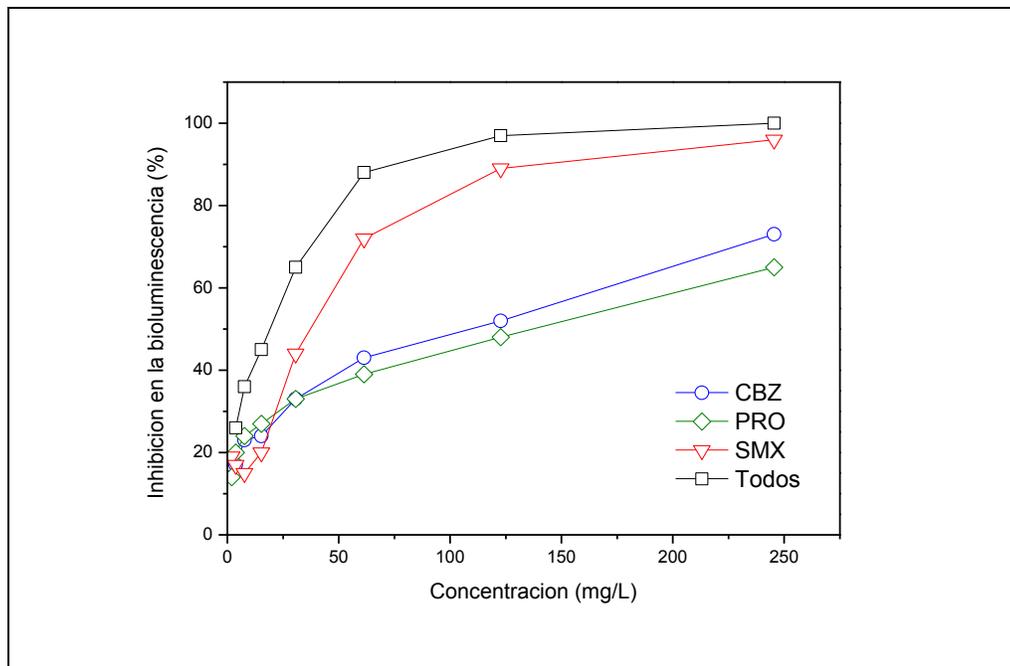


Figura 3.39 Inhibición de la bioluminiscencia de *Vibrio fischeri*, a diferentes concentraciones de los fármacos de manera individual y conjunta.

La Tabla 3.19, compara valores de EC_{50} (mg/L) reportados en la literatura para cada uno de los fármacos, con los obtenidos en este estudio.

Tabla 3.19 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

Posteriormente, 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:

$$\text{UT} = 100/\text{EC}_{50}$$

En la Tabla 3.20 se presenta una clasificación de la toxicidad de acuerdo con los valores del índice de toxicidad aguda para *Vibrio fischeri**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 diferencia 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 no presentaron efecto en la bacteria independientemente del electrolito que se utilizó. Como se muestra en la Figura 3.40 y en la Figura 3.41, el valor de la EC_{50} (% v/v) utilizando Na_2SO_4 a 90 min de reacción fue de 17.3 (UT = 5.78) y de 22.6 (UT = 4.42) después de 150 min de reacción; mientras que de 1.2 (UT = 83.33) y 11.5 (UT = 8.69) 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.

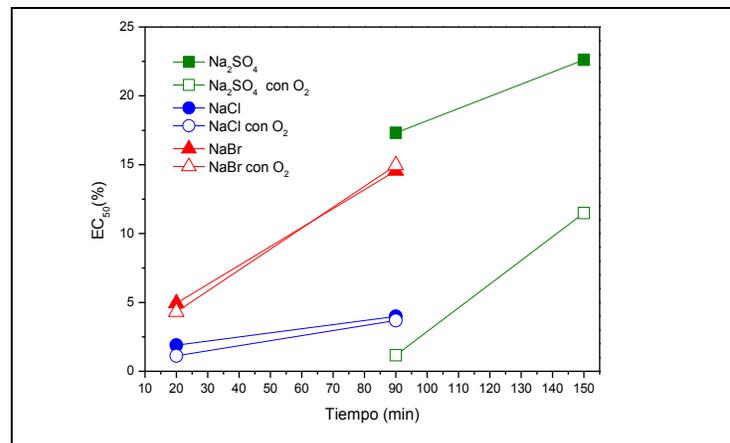


Figura 3.40 EC₅₀ (% v/v) de las muestras después de cierto tiempo de reacción variando el electrolito soporte, con y sin agregar oxígeno al reactor.

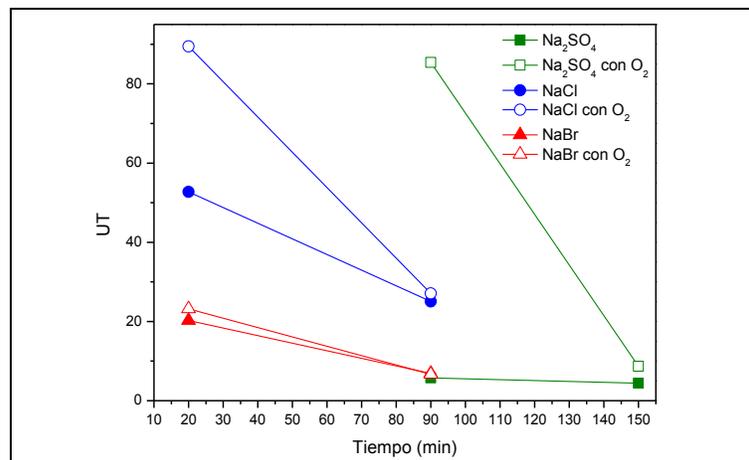


Figura 3.41 Unidades de toxicidad (UT) de las muestras después de cierto tiempo de reacción variando el electrolito soporte, con y sin agregar oxígeno al reactor.

Por otra parte, en presencia de Cl^- , el valor de la EC_{50} (% v/v) a los 20 min fue de 1.89 (UT = 52.91) y de 1.12 (UT = 89.28) en condiciones de sobresaturación de oxígeno; y a los 90 min de 3.98 (UT = 25.12) y 3.69 (UT = 27.10), con y sin oxígeno respectivamente. En el caso de Br^- , a los 20 min la EC_{50} (% v/v) es de 4.94 (UT = 20.24) y 4.3 (UT = 23.25); a los 90 min de 14.55 (UT = 6.87) y 14.96 (UT = 6.68), con y sin oxígeno respectivamente. El efecto de la sobre saturación con oxígeno es prácticamente despreciable en la toxicidad cuando se utiliza Cl^- y Br^- , comportamiento similar en la degradación de los compuestos.

Tabla 3.20 Índice de toxicidad aguda para *Vibrio fischeri**

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

*Criterio utilizado por la CONAGUA

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 electrooxidación. 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 SXM 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.

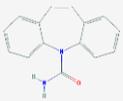
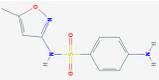
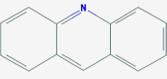
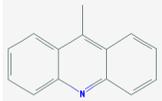
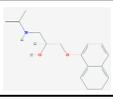
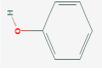
Comparando los valores de las UT obtenidos con el índice de la tabla 5.9, en todos los casos las muestras tratadas indican una toxicidad alta (> 5 UT). Sin embargo, también en todos los casos el valor de las UT disminuye cuando el tiempo de reacción aumenta; lo que se puede atribuir a eliminación de subproductos tóxicos. Por los resultados obtenidos y por lo

reportado en la bibliografía, podemos aseverar que el incremento de la toxicidad en las muestras tratadas se atribuye a la formación de subproductos, además de a la presencia de especies reactivas remanentes (tanto especies reactivas de haluros como de oxígeno).

Identificación de subproductos

Con el fin de identificar los compuestos intermedios de reacción, proponer los mecanismos de degradación y de esclarecer las reacciones que ocurren al utilizar diferentes electrolitos, se hicieron análisis mediante GC/MS. 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 Na₂SO₄, y a los 5 y 90 min con NaCl y NaBr. La Tabla 3.21 , Tabla 3.22 , Tabla 3.23 Tabla 3.24 , Tabla 3.25 y Tabla 3.26 muestran los compuestos identificados, su fórmula, número CAS y estructura.

Tabla 3.21 Subproductos identificados después de 90 min de reacción, a 2.5 A, agregando oxígeno y Na₂SO₄ como electrolito soporte.

	Compuesto	P.M. (g/mol)	Fórmula molecular	No. CAS	Estructura
1	Carbamazepine	236.274	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	298-46-4	
2	Sulfamethoxazole	253.276	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	723-46-6	
3	Acridine	179.222	C ₁₃ H ₉ N	260-94-6	
4	9-Methylacridine	193.249	C ₁₄ H ₁₁ N	611-64-3	
5	Propranolol	259.349	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	525-66-6	
6	Cyclohexanone	98.145	C ₆ H ₁₀ O	108-94-1	
7	Phenol	94.113	C ₆ H ₆ O	108-95-2	
8	1,4-Naphthoquinone	158.156	C ₁₀ H ₆ O ₂	130-15-4	
9	Iminostilbene	193.249	C ₁₄ H ₁₁ N	256-96-2	

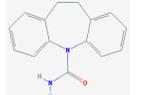
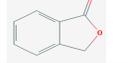
10	Sulfanilamide	172.202	$C_6H_8N_2O_2S$	63-74-1	
11	10,11-Dihydrocarbamazepine	238.29	$C_{15}H_{14}N_2O$	3564-73-6	

Tabla 3.22 Subproductos identificados después de 150 min de reacción, a 2.5 A, agregando oxígeno y Na_2SO_4 como electrolito soporte.

	Compuesto	P.M. (g/mol)	Fórmula molecular	No. CAS	Estructura
1	Methylenecyclopentane	82.146	C_6H_{10}	1528-30-9	
2	Cyclohexanone	98.145	$C_6H_{10}O$	108-94-1	
3	P-benzoquinone	108.096	$C_6H_4O_2$	106-51-4	
4	Phenol	94.113	C_6H_6O	108-95-2	
5	2-Phenyl-2-propanol	136.194	$C_9H_{12}O$	617-94-7	
6	Phthalide	134.134	$C_8H_6O_2$	87-41-2	
7	Isobutyl benzoate	178.231	$C_{11}H_{14}O_2$	120-50-3	
8	1,4-Naphthoquinone	158.156	$C_{10}H_6O_2$	130-15-4	
9	Iminostilbene	193.249	$C_{14}H_{11}N$	256-96-2	
10	Sulfanilamide	172.202	$C_6H_8N_2O_2S$	63-74-1	

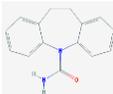
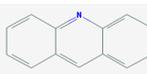
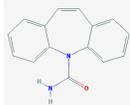
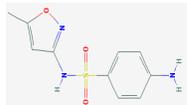
11	10,11-Dihydrocarbamazepine	238.29	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O	3564-73-6	
12	Acridine	179.222	C ₁₃ H ₉ N	260-94-6	
13	Carbamazepine	236.274	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	298-46-4	
14	Sulfamethoxazole	253.276	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	723-46-6	

Tabla 3.22 Subproductos identificados después de 150 min de reacción, a 2.5 A, agregando oxígeno y Na₂SO₄ como electrolito soporte (continuación).

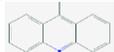
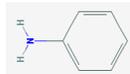
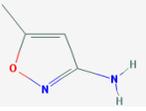
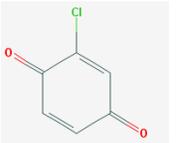
	Compuesto	P.M. (g/mol)	Fórmula molecular	No. CAS	Estructura
15	9-Methylacridine	193.249	C ₁₄ H ₁₁ N	611-64-3	
16	Aniline	93.129	C ₆ H ₇ N	62-53-3	
17	Propranolol	259.349	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	525-66-6	

Tabla 3.23 Subproductos identificados después de 5 min de reacción, a 2.5 A, agregando oxígeno y NaCl como electrolito soporte.

	Compuesto	P.M. (g/mol)	Fórmula molecular	No. CAS	Estructura
1	Cyclohexanone	98.145	C ₆ H ₁₀ O	108-94-1	
2	P-benzoquinone	108.096	C ₆ H ₄ O ₂	106-51-4	
3	Phenol	94.113	C ₆ H ₆ O	108-95-2	
4	2-Chlorocyclohexanol	134.603	C ₆ H ₁₁ ClO	1561-86-0	
5	3-Amino-5-methylisoxazole	98.105	C ₄ H ₆ N ₂ O	1072-67-9	
6	2-Chloro-1,4-benzoquinone	142.538	C ₆ H ₃ ClO ₂	695-99-8	
7	3,5-Dichloroaniline	162.013	C ₆ H ₅ Cl ₂ N	626-43-7	

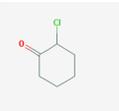
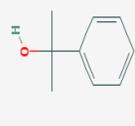
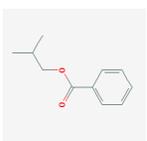
8	2,4,6-Trichloroaniline	196.455	C ₆ H ₄ Cl ₃ N	634-93-5	
9	1,4-Naphthoquinone	158.156	C ₁₀ H ₆ O ₂	130-15-4	
10	1-Naphthol	144.173	C ₁₀ H ₈ O	90-15-3	
11	Acridine	179.222	C ₁₃ H ₉ N	260-94-6	

Tabla 3.23 Subproductos identificados después de 5 min de reacción, a 2.5 A, agregando oxígeno y NaCl como electrolito soporte (continuación).

	Compuesto	P.M. (g/mol)	Fórmula molecular	No. CAS	Estructura
12	Iminostilbene	193.249	C ₁₄ H ₁₁ N	256-96-2	
13	Sulfanilamide	172.202	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S	63-74-1	
14	10,11-Dihydrocarbamazepine	238.29	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O	3564-73-6	
15	Carbamazepine	236.274	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	298-46-4	
16	Sulfamethoxazole	253.276	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	723-46-6	
17	9-Methylacridine	193.249	C ₁₄ H ₁₁ N	611-64-3	

18	Propranolol	259.349	$C_{16}H_{21}NO_2$	525-66-6	

Tabla 3.24 Subproductos identificados después de 90 min de reacción, a 2.5 A, agregando oxígeno y NaCl como electrolito soporte.

	Compuesto	P.M. (g/mol)	Fórmula molecular	No. CAS	Estructura
1	Cyclohexanone	98.145	$C_6H_{10}O$	108-94-1	
2	P-benzoquinone	108.096	$C_6H_4O_2$	106-51-4	
3	2-Chlorocyclohexanone	132.587	C_6H_9ClO	822-87-7	
4	2-Phenyl-2-propanol	136.194	$C_9H_{12}O$	617-94-7	
5	Phthalide	134.134	$C_8H_6O_2$	87-41-2	
6	Isobutyl benzoate	178.231	$C_{11}H_{14}O_2$	120-50-3	

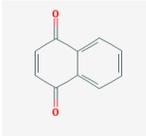
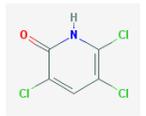
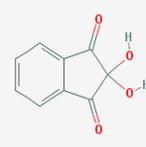
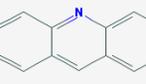
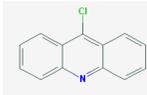
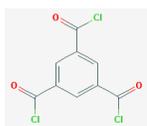
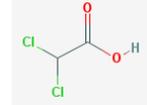
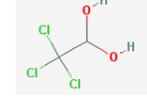
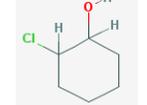
7	1,4-Naphthoquinone	158.156	C ₁₀ H ₆ O ₂	130-15-4	
8	Hydroxy-3,5,6-trichloropyridine	198.427	C ₅ H ₂ Cl ₃ NO	6515-38-4	
9	Ninhydrin	178.143	C ₉ H ₆ O ₄	485-47-2	
10	Acridine	179.222	C ₁₃ H ₉ N	260-94-6	

Tabla 3.24 Subproductos identificados después de 90 min de reacción, a 2.5 A, agregando oxígeno y NaCl como electrolito soporte (continuación)

Compuesto	P.M. (g/mol)	Fórmula molecular	No. CAS	Estructura	Compuesto
11	9-Chloroacridine	213.664	C ₁₃ H ₈ ClN	1207-69-8	
12	Trimesoyl Chloride	265.47	C ₉ H ₃ Cl ₃ O ₃	4422-95-1	
13	Dichloroacetic acid	128.936	C ₂ H ₂ Cl ₂ O ₂	79-43-6	
14	Chloral hydrate	165.394	C ₂ H ₃ Cl ₃ O ₂	302-17-0	
15	2-Chlorocyclohexanol	134.603	C ₆ H ₁₁ ClO	1561-86-0	

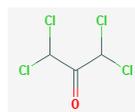
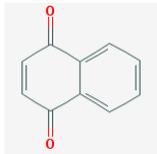
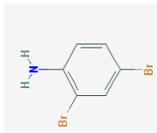
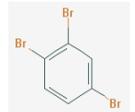
16	1,1,3,3-Tetrachloroacetone	195.848	$C_3H_2Cl_4O$	632-21-3	
----	----------------------------	---------	---------------	----------	---

Tabla 3.25 Subproductos identificados después de 5 min de reacción, a 2.5 A, agregando oxígeno y NaBr como electrolito soporte.

	Compuesto	P.M. (g/mol)	Fórmula molecular	No. CAS	Estructura
1	Cyclohexanone	98.145	$C_6H_{10}O$	108-94-1	
2	1,4-Naphthoquinone	158.156	$C_{10}H_6O_2$	130-15-4	
3	2,4-Dibromoaniline	250.921	$C_6H_5Br_2N$	615-57-6	
4	1,2,4-Tribromobenzene	314.802	$C_6H_3Br_3$	615-54-3	

5	2-hydroxy-1,4-naphthoquinone	174.155	C ₁₀ H ₆ O ₃	83-72-7	
6	2,4,6-tribromophenol	330.801	C ₆ H ₃ Br ₃ O	118-79-6	
7	2,4,6-Tribromoaniline	329.817	C ₆ H ₄ Br ₃ N	147-82-0	
8	Acridine	179.222	C ₁₃ H ₉ N	260-94-6	
9	1-Bromo-2-naphthol	223.069	C ₁₀ H ₇ BrO	573-97-7	

Tabla 3.25 Subproductos identificados después de 5 min de reacción, a 2.5 A, agregando oxígeno y NaBr como electrolito soporte (continuación)

	Compuesto	P.M. (g/mol)	Fórmula molecular	No. CAS	Estructura
10	2,6-Dibromo-4-nitroaniline	295.918	C ₆ H ₄ Br ₂ N ₂ O ₂	827-94-1	
11	Iminostilbene	193.249	C ₁₄ H ₁₁ N	256-96-2	
12	9-Methylacridine	193.249	C ₁₄ H ₁₁ N	611-64-3	
13	Acridone	195.221	C ₁₃ H ₉ NO	578-95-0	
14	Carbamazepine	236.274	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	298-46-4	

15	Oxcarbazepine	252.273	$C_{15}H_{12}N_2O_2$	28721-07-5	
16	Bromoacetic acid	138.948	$C_2H_3BrO_2$	79-08-3	
17	1,4-Dibromobenzene	235.906	$C_6H_4Br_2$	106-37-6	
18	Azepan-2-one	113.16	$C_6H_{11}NO$	105-60-2	
19	Phthalic Acid	166.132	$C_8H_6O_4$	88-99-3	

Tabla 3.25 Subproductos identificados después de 5 min de reacción, a 2.5 A, agregando oxígeno y NaBr como electrolito soporte (continuación)

	Compuesto	P.M. (g/mol)	Fórmula molecular	No. CAS	Estructura
20	1,2,4,5-Tetrabromobenzene	393.698	$C_6H_2Br_4$	636-28-2	
21	2,4-Dibromo-6-nitroaniline	295.918	$C_6H_4Br_2N_2O_2$	827-23-6	
22	2,4,6-Tribromoresorcinol	346.8	$C_6H_3Br_3O_2$	2437-49-2	
23	2,6-Dibromo-4-nitroaniline	295.918	$C_6H_4Br_2N_2O_2$	827-94-1	

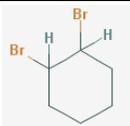
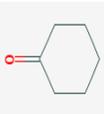
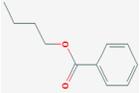
24	1,2-Dibromocyclohexane	241.954	$C_6H_{10}Br_2$	5401-62-7	

Tabla 3.26 Subproductos identificados después de 90 min de reacción, a 2.5 A, agregando oxígeno y NaBr como electrolito soporte.

	Compuesto	P.M. (g/mol)	Fórmula molecular	No. CAS	Estructura
1	Cyclohexanone	98.145	$C_6H_{10}O$	108-94-1	
2	Phthalide	134.134	$C_8H_6O_2$	87-41-2	
3	Butyl benzoate	178.231	$C_{11}H_{14}O_2$	136-60-7	
4	2,3-Epoxy-2,3-dihydro-1,4-naphthoquinone	174.155	$C_{10}H_6O_3$	15448-58-5	

5	2,4,6-Tribromoaniline	329.817	C ₆ H ₄ Br ₃ N	147-82-0	
6	Acridine	179.222	C ₁₃ H ₉ N	260-94-6	
7	9-Methylacridine	193.249	C ₁₄ H ₁₁ N	611-64-3	
8	Oxcarbamazepine	252.273	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	28721-07-5	
9	Tribromomethane	252.731	CHBr ₃	75-25-2	

Tabla 3.26 Subproductos identificados después de 90 min de reacción, a 2.5 A, agregando oxígeno y NaBr como electrolito soporte (continuación)

	Compuesto	P.M. (g/mol)	Fórmula molecular	No. CAS	Estructura
10	1,3-Dibromobenzene	235.906	C ₆ H ₄ Br ₂	108-36-1	
11	Tetrabromoethylene	343.638	C ₂ Br ₄	79-28-7	
12	Phthalic Acid	166.132	C ₈ H ₆ O ₄	88-99-3	
13	1,3-Indanedione	146.145	C ₉ H ₆ O ₂	606-23-5	

14	2,4-Dibromophenol	251.905	$C_6H_4Br_2O$	615-58-7	
15	N-Hydroxyphthalimide	163.132	$C_8H_5NO_3$	524-38-9	
16	2,4-Dibromophenol	314.802	$C_6H_3Br_3$	615-54-3	
18	Isophthalaldehyde	134,134	$C_8H_6O_2$	626-19-7	
19	2,4,6-Tribromoaniline	329.817	$C_6H_4Br_3N$	147-82-0	
20	1,2,4,5-Tetrabromobenzene	393.698	$C_6H_2Br_4$	636-28-2	
21	1,2-Cyclohexanedione	112.128	$C_6H_8O_2$	765-87-7	

Con base en los subproductos identificados se observa que se logra la ruptura de las estructuras orgánicas cíclicas de los fármacos. Además, cuando se utiliza Cl^- y Br^- como electrolito, se logra la funcionalización generando compuestos halogenados. Basándose en los subproductos identificados, se propondrán mecanismos de degradación para cada compuesto en presencia de cada uno de los electrolitos soporte.

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 tecnología de flotación de aire disuelto (*DAF*, *dissolved air flotation*). Posteriormente el agua pasa a clarificadores secundarios y a una etapa de cloración como tratamiento final.

El agua se tomó después de su paso por los clarificadores secundarios 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. El agua presentó un valor inicial de conductividad de 1400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sólidos disueltos = 490 mg/L, pH = 7.5 y DQO de 67 mg/L. Se hicieron corridas a 2.5 A durante 150 min usando Nb/BDD como ánodo, con y sin agregar oxígeno; y se dio seguimiento a la degradación de los compuestos así como a la remoción del color y de la DQO.

La Tabla 3.42, muestra los resultados de la degradación de los fármacos, sin agregar oxígeno al reactor y en condiciones de sobresaturación de él (a y b, 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. La producción de ERO, que se logra al sobresaturar con oxígeno a la solución, tiene un efecto negativo en la degradación de los compuestos. Este comportamiento es similar al obtenido cuando iones Cl^- están presentes en el sistema de reacción. De acuerdo a Ocampo-Gaspar (2014), el agua residual de la industria farmacéutica presenta una concentración de 3073 ± 2150 mg/L de Cl^- , 34 ± 20 mg/L de SO_4^{2-} , además de otros iones. Por lo anterior, se infiere que estas especies se encuentran en el efluente de la planta de tratamiento del agua industrial, las cuales incentivan la oxidación indirecta teniendo un efecto importante en el desempeño del tratamiento electroquímico.

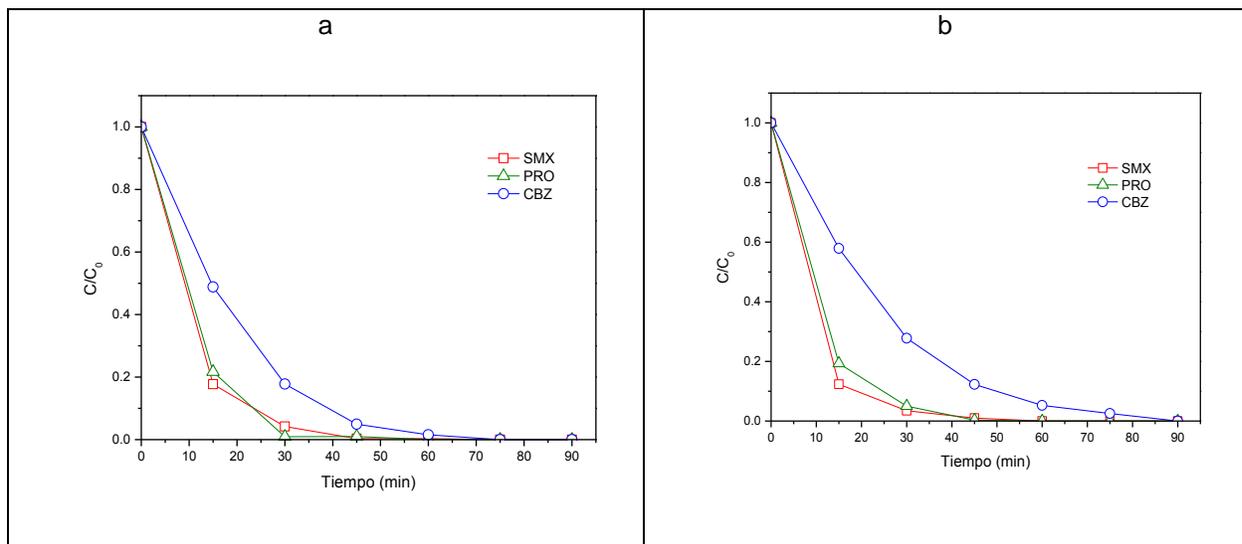


Figura 3.42 Degradación simultánea de los fármacos en agua residual industrial, sin agregar electrolito soporte, a 2.5 A. a) sin sobresaturación de O₂. b) agregando O₂ al reactor.

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 la remoción del color y de la DQO.

La Tabla 3.43a muestra la remoción del color del agua residual durante el proceso de oxidación electroquímica, en la cual se observa 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. Además, en esta última condición, se observa un incremento en el color durante los primeros 40 min de reacción, indicando la formación de compuestos coloreados y su posterior degradación. El agua residual industrial presentó un valor inicial de 300 unidades de color en la escala Pt-Co y después de 150 min de reacción, se obtuvo un valor de 93 y de 167 con y sin oxígeno agregado al reactor, respectivamente.

En cuanto a la remoción de materia orgánica medida como DQO (Tabla 3.43b), 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 BDD logrando una eficiencia del 50 % en la disminución de la DQO después de 2 h de electrólisis a 98 A/m² 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/cm² 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.

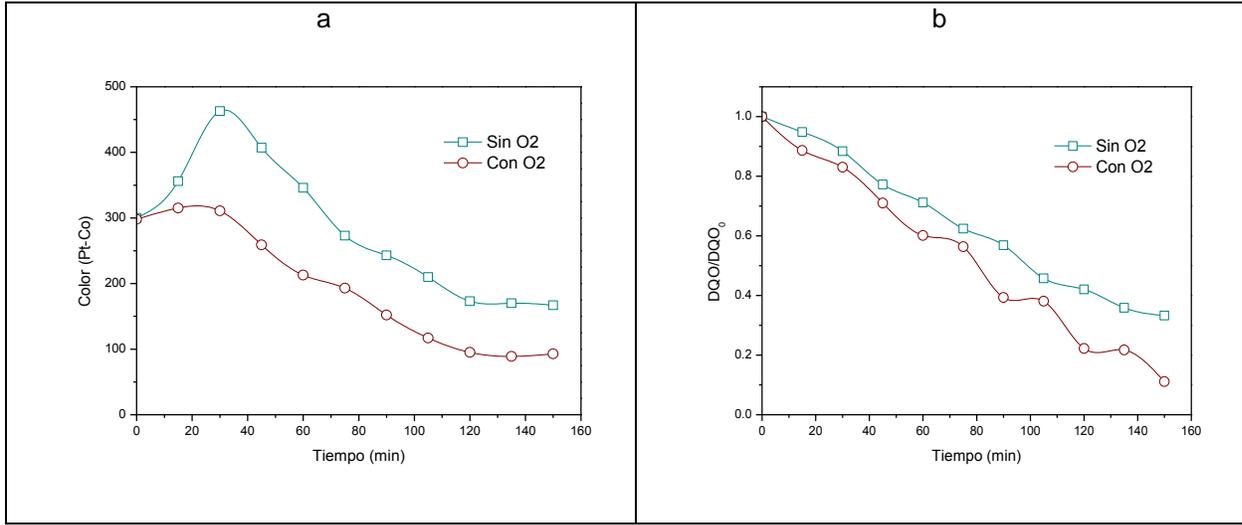


Figura 3.43 a) Remoción de color y b) de la DQO durante el proceso de electrooxidación utilizando agua residual industrial. Condiciones: 2.5 A, sin agregar electrolito soporte.

3.1.4 Sistema combinado anaerobio-anóxico-aerobio-MBR híbrido

Balace de masa

Para conocer los caudales de influentes y efluentes se realizó un balance de masa (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), en las siguientes ecuaciones se sustituyeron los datos de cada etapa.

Con los caudales obtenidos se determinó el TRH y TRS de cada una de las etapas.

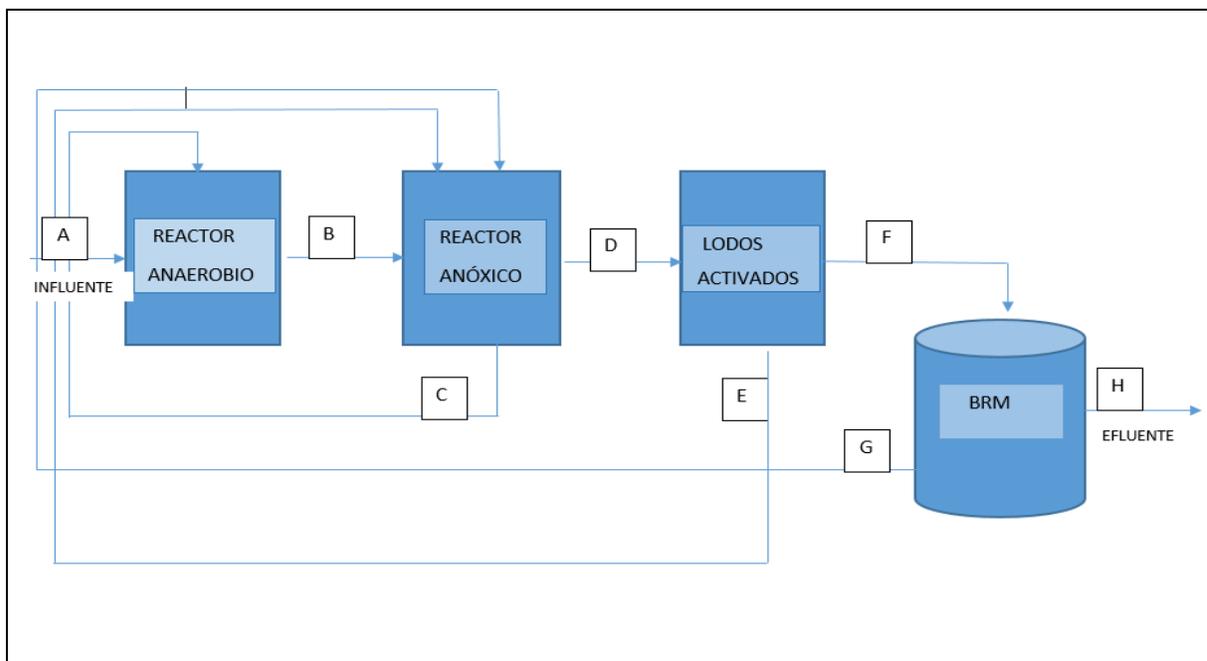


Figura 3.44 Diagrama del sistema realizado para el balance de masa.

R1	R2	R3	BRM
$A + C = B$	$B + E + G = C + D$	$D = E + F$	$F = G + H$
$D = B + E + G - C$	$F = D - E$	$H = F - G$	

Por ejemplo en la etapa 1 así se determinaron los caudales Q (L/h)

R1	R2	R3	BRM
$1.08 + 1.08 = B$	$2.16 + 1.08 + 1.08 = 1.08 + D$	$3.24 = 1.08 + F$	$2.16 = 1.08 + H$
$B = 2.16 \text{ L/h}$ 1.08	$D = 2.16 + 1.08 + 1.08 - 1.08$ $D = 3.24 \text{ L/h}$	$F = 3.24 - 1.08$ $F = 2.16 \text{ L/h}$	$H = 2.16 -$ $H = 1.08 \text{ L/h}$

Etapa 1

El caudal de entrada (Q_{in}) del R1 fue de 1.08L/h, recibió una recirculación del R2 (Q_{inr}) de 1.08L/h y el caudal de salida (Q_{ef}) fue de 2.16L/h, con TRH de 1.5hrs y un TRS de 1.5hrs. (Tabla 3.27 y Tabla 3.28).

El caudal de entrada (Q_{in}) del R2 fue de 2.16L/h, recirculo 1.08L/h al R1 (Q_{ir}) y recibió dos recirculaciones, del R3 (Q_{inr} R3) de 1.08L/h y del BRM (Q_{inr} BRM) de 1.08L/h, el caudal de salida (Q_{ef}) fue de 3.24L/h, con TRH de 1.7hrs y un TRS de 1.7hrs.

El caudal de entrada (Q_{in}) del R3 fue de 3.24L/h, recirculo (Q_{ir}) 1.08L/h al R2, no recibió recirculaciones y el caudal de salida (Q_{ef}) fue de 2.16L/h, con TRH de 2.5hrs y un TRS de 5.1hrs.

El caudal de entrada del BRM fue de 2.16L/h, recirculo 1.08L/h al R2, no recibió recirculaciones y el caudal de salida fue de 1.08L/h, con TRH de 2.5hrs y un TRS de 5.1hrs.

Tabla 3.27 Caudales de entrada, salida y recirculaciones de cada reactor, durante la etapa 1.

ETAPA 1 (L/h)							
R1		R2		R3		BRM	
$Q_{in} =$	1.08	$Q_{in} =$	2.16	$Q_{in} =$	3.24	$Q_{in} =$	2.16
$Q_{ir} =$	0	$Q_{ir} =$	1.08	$Q_{ir} =$	1.08	$Q_{ir} =$	1.08
Q_{in} recirculación R2=	1.08	Q_{in} recirculación R3=	1.08	$Q_{ef} =$	2.16	$Q_{ef} =$	1.08
$Q_{ef} =$	2.16	Q_{in} recirculación BRM=	1.08				
		$Q_{ef} =$	3.24				

Donde:

Q_{in} = caudal de entrada

Q_{ir} = caudal de recirculación

Q_{inr} R2= caudal de entrada proveniente de la recirculación de R2

Q_{inr} R3= caudal de entrada proveniente de la recirculación de R3

Q_{inr} BRM= caudal de entrada proveniente de la recirculación de BRM

Q_{ef} = caudal de salida

Para calcular el TRH de cada reactor y en cada una de las etapas, se utilizó la siguiente fórmula:

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

Donde:

TRH (h) = Tiempo de retención hidráulico

$V (L) =$ Volumen

$Q (L/h) =$ Caudal

Por ejemplo el R1 en la etapa uno, sustituyendo los datos en esta ecuación, se tiene lo siguiente:

$$TRH = \frac{3.24L}{1.08L/h + 1.08L/l} = 1.5h$$

Qin

Qinr R2

En este caso es el caudal de entrada de 1.08L/h más una recirculación que recibía del R2 de 1.08L/h, resultando un TRH de 1.05h. Así mismo, se adiciona el caudal en los casos donde entra recirculación.

Para calcular el TRS se utilizó la siguiente formula:

$$TRS = \frac{VX}{Q_{ir} X_{ir} + Q_{ef} X_{ef}}$$

Donde:

$V =$ volumen del reactor (L)

$X =$ concentración de los SS del reactor, (mg/L)

$Q_{ir} =$ caudal de recirculación (L/h)

$X_{ir} =$ concentración de los SS en la recirculación, mg/l

$Q_{ef} =$ caudal de salida del reactor.

$X_{ef} =$ concentración de los SS en el efluente.

Por ejemplo sustituyendo los datos del R2 de la etapa 1, se determinó un TRS de 1.7h, como lo muestra la siguiente ecuación.

$$TRS = \frac{(7.45) (629.67)}{(1.08) (629.67) + (3.24) (629.67)} = 1.7h$$

Tabla 3.28 Tiempo de retención hidráulico y tiempo de retención de sólidos de la etapa 1 de cada reactor.

ETAPA 1 (h)							
R1		R2		R3		BRM	
TRH	TRS	TRH	TRS	TRH	TRS	TRH	TRS
1.5	1.5	1.7	1.7	3.1	3.1	2.5	5.1

Etapa 2

En la Tabla 3. y en la Tabla 3.30, se pueden observar los caudales obtenidos de cada sistema en la etapa 2, el R1 a diferencia de la etapa 1, la recirculación que recibió del R2 se bajó al 50% quedándose en 0.54L/h; resultando un TRH de 2h y un TRS de 2h. Debido a que el R2 recirculo 0.54L/h, el caudal de entrada del R2 fue de 1.62L/h y recibió dos

recirculaciones, del R3 de 1.08L/h y del BRM de 1.08L/h, por lo tanto el caudal de salida fue de 3.24L/h con un TRH de 2h y un TRS de 2h.

Los caudales, TRH y TRS de R3 y BRM permanecen igual que en la primera etapa.

Cabe resaltar que se inoculó el sistema anaerobio y anóxico con 3L de lodos anaerobios de la PTAR IMTA, por pérdida de biomasa.

Tabla 3.29 Caudales de entrada, salida y recirculaciones de cada reactor, durante la etapa 2.

ETAPA 2 (L/h)							
R1		R2		R3		BRM	
Qin=	1.08	Qin=	1.62	Qin=	3.24	Qin=	2.16
Qir=	0	Qir=	0.54	Qir=	1.08	Qir=	1.08
Qin recirculación R2=	0.54	Qin recirculación R3=	1.08	Qef=	2.16	Qef=	1.08
Qef=	1.62	Qin recirculación BRM=	1.08				
		Qef=	3.24				

Tabla 3.30 Tiempo de retención hidráulico y tiempo de retención de sólidos de la etapa 2 de cada reactor.

ETAPA 2 (h)							
R1		R2		R3		BRM	
TRH	TRS	TRH	TRS	TRH	TRS	TRH	TRS
2.0	2.0	2.0	2.0	3.1	3.1	2.5	5.1

Etapas 3

Tabla 3.73 y Tabla 3.74. En la etapa 3, se apagó la bomba 2 (B2) que recirculó del BRM al R2 1.08L/h, dado que se buscaba disminuir el oxígeno disuelto en el reactor anóxico, para optimizar el proceso biológico, en consecuencia, la recirculación que recibía el R2 se hizo igual a cero, cambiando el efluente de salida del R2 a 2.16L/h, con un TRH de 2.8h y un TRS de 2.08h.

El R3 quedó con un caudal de entrada de 2.16L/h, un caudal de salida de 1.08L/h y conservando la recirculación que enviaba al R2 de 1.08L/h, por lo tanto, un TRH de 4.6L/h y un TRS de 4.6h.

Igualmente el BRM tuvo cambios en los caudales, quedando un caudal de entrada de 1.08L/h, una recirculación de cero y un caudal de salida de 1.08L/h. por esto, un TRH de 5.1L/h y un TRS igual a cero.

Tabla 3.31 Caudales de entrada, salida y recirculaciones de cada reactor, durante la etapa 3.

ETAPA 3 (L/h)							
R1		R2		R3		BRM	
Qin=	1.08	Qin=	1.62	Qin=	2.16	Qin=	1.08
Qir=	0	Qir=	0.54	Qir=	1.08	Qir=	0
Qin recirculación R2=	0.54	Qin recirculación R3=	1.08	Qe=	1.08	Qe=	1.08
Qe=	1.62	Qin recirculación BRM=	0				
		Qe=	2.16				

Tabla 3.32 Tiempo de retención hidráulico y tiempo de retención de sólidos de la etapa 3 de cada reactor.

ETAPA 3 (h)							
R1		R2		R3		BRM	
TRH	TRS	TRH	TRS	TRH	TRS	TRH	TRS
2.0	2.0	2.8	2.8	4.6	4.6	5.1	0

Etapa 4

Tabla 3. y Tabla 3.. En la etapa 4 se reanuda la recirculación de 1.08L/h del BRM al R2, de manera que cambia el caudal de la recirculación que recibe el R2 de 0 a 1.08L/h, con un caudal de salida de 3.24L/h.

En el R3 el caudal de entrada es de 3.24L/h, una recirculación de 1.08L/h y un caudal de salida de 2.16 L/h.

En el caso del BRM, el influente es de 2.16L/h, una recirculación de 1.08L/h y un efluente de 1.08L/h.

De manera que regresan a las mismas condiciones que en la etapa 2, todos los caudales, recirculaciones, TRH, y TRS excepto el TRS del R1, queda en 3h debido a la variación de sólidos suspendidos en el sistema.

Tabla 3.33 Caudales de entrada, salida y recirculaciones de cada reactor, durante la etapa 5.

ETAPA 4 (L/h)							
R1		R2		R3		BRM	
Qin=	1.08	Qin=	1.62	Qin=	3.24	Qin=	2.16
Qir=	0	Qir=	0.54	Qir=	1.08	Qir=	1.08
Qin recirculación R2=	0.54	Qin recirculación R3=	1.08	Qe=	2.16	Qe=	1.08
Qe=	1.62	Qin recirculación BRM=	1.08				
		Qe=	3.24				

Tabla 3.34 Tiempo de retención hidráulico y tiempo de retención de sólidos de la etapa 5 de cada reactor.

ETAPA 4 (hrs)							
R1		R2		R3		BRM	
TRH	TRS	TRH	TRS	TRH	TRS	TRH	TRS
2.0	3.0	2.0	2.0	3.1	3.1	2.5	5.1

Caracterización del agua residual municipal utilizada para la alimentación.

A continuación se presenta la caracterización fisicoquímica de las aguas residuales municipales provenientes de la unidad habitacional que se encuentra el paraje Texcal, ubicada en el municipio de Jiutepec, Morelos (Tabla 3.77).

Tabla 3.35 Caracterización del agua residual municipal.

Parámetro	Valor promedio
DQO (mg.L ⁻¹)	194±55
NT (mg.L ⁻¹)	33±10
NH ₃ -N (mg.L ⁻¹)	12±10
N-NO ₂ ⁻	7±4
N-NO ₃ ⁻	2±1
PT (mg.L ⁻¹)	12±3
P-PO ₄ ⁻³ (mg.L ⁻¹)	20±10
SST (mg.L ⁻¹)	191±87
Color (PtCo)	606±825
Turbiedad (NTU)	67±31
pH	7±1
Temperatura °C	25±1

De acuerdo a los valores de los constituyentes de esta agua residual, resulta importante darle un tratamiento, ya que, en cuanto a la materia orgánica, a los nutrientes y a los sólidos, se observa que rebasan los límites máximos permisibles de las normas mexicanas que le aplican.

Se requiere, para que se lleve a cabo el proceso biológico, cantidades suficientes de nutrientes para los microorganismos, la relación recomendada para lodos activados es de C: N: P de 100:5:1, y para un proceso anaerobio debe ser cercana a 100:1.75:0.25, por lo tanto, estas aguas residuales municipales presentan cantidades suficientes de nutrientes. También es importante mantener un pH en un intervalo de 6.5 a 7.5, para que funcione adecuadamente el sistema; de la misma manera, la temperatura interviene directamente en la actividad de las bacterias, así que el rango óptimo es de 25 a 32°C, y estos dos requerimientos se mantienen sin mayor problema.

Aclimatación del sistema.

El primero de septiembre se inoculó el sistema con licor mezclado de la PTAR IMTA, con una concentración de 1683mg/L de SST. Se presentaron importantes remociones de materia orgánica, nutrientes y sólidos, desde la primera etapa.

Debido a que la mayoría de los parámetros analizados presentaron variaciones menores a las mostradas anteriormente se consideró aclimatado el sistema, el día de operación número 55 se decidió agregar el clorhidrato de metformina y clorhidrato de ciprofloxacino al influente del sistema.

Comportamiento de los constituyentes del agua residual

Temperatura

Los reactores se mantuvieron a temperatura ambiente con un promedio de 25°C durante las 4 etapas. En los procesos anaerobios y anóxicos preferentemente la temperatura debe estar por encima de los 20°C, no obstante, la temperatura óptima es cerca de los 35 °C y en los procesos aerobios la temperatura deseable es a 25°C. Por lo que la temperatura no afectó los procesos, debido a que no hubo grandes variantes, es decir, no bajo de 20°C ni paso 37°C donde los organismos mueren (Figura 3.45).

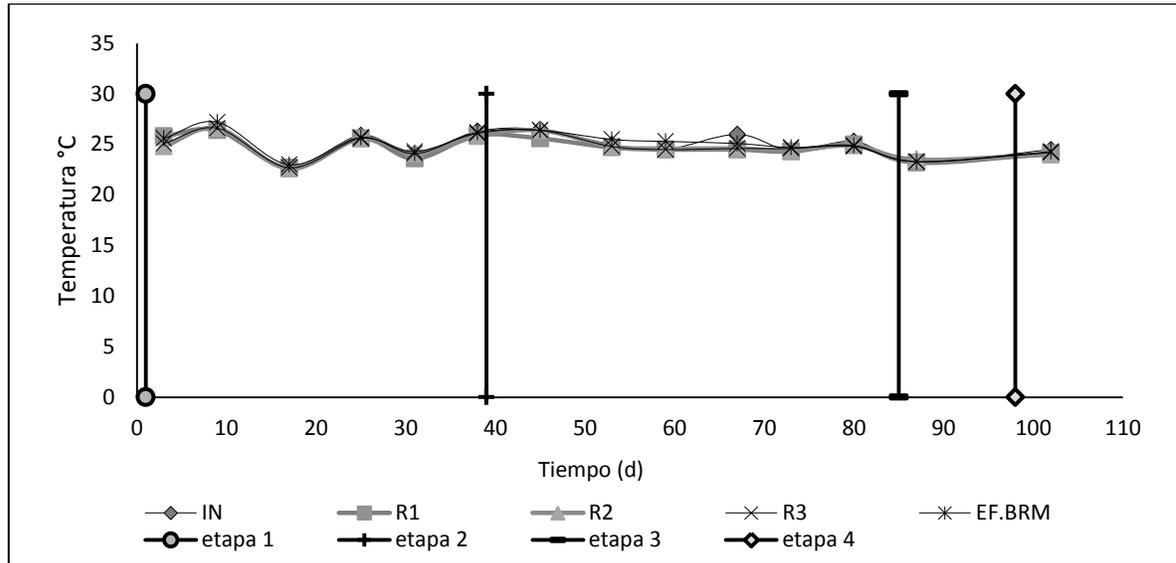


Figura 3.45 Comportamiento de la Temperatura durante el experimento.

A continuación se presenta la tabla 16 con los promedios de temperatura por etapa y por reactor durante el experimento.

Tabla 3.36 Cuadro comparativo de la temperatura durante el proceso experimental.

Temperatura °C				
Influente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM
Etapa 1				
25.2±1.46	25.0±1.48	24.9±1.42	25.1±1.41	25.3±1.51
Etapa 2				
25.3±0.83	24.8±0.47	25.0±0.73	25.0±0.72	25.3±0.60
Etapa 3				
23.2	23.2	23.5	23.3	23.3
Etapa 4				
24.5	24.1	24	24.2	24.3

Potencial hidrógeno (pH)

El pH óptimo para un tratamiento biológico comprende de 6 a 8 unidades para que no se inhiba el proceso, para la desnitrificación el pH se debe encontrar entre 7 y 8 unidades, ya que si los valores están por debajo de 6, se inhibe la enzima óxido nitroso reductasa y se acumula óxido nitroso. Cervantes-Carrillo et al. (2000). Por lo tanto el pH registrado entre 5.8 y 7.9, no impidió que se llevara a cabo el proceso biológico.

Como se puede observar en la Figura 3.46, en la etapa uno el pH se comportó en general ligeramente alcalino, de 6.9 hasta 8.3, siendo estos valores adecuados para el proceso biológico. Además en la fase anóxica mantuvo valores óptimos para efectuar la desnitrificación entre 7.2 y 8.1. Sin embargo, en la etapa dos presentó más oscilación, con un promedio 6.8 unidades, pero con picos cercanos a 4.7 y a 8.3. Esta variación puede deberse a que en esta etapa se agregó la metformina y el ciprofloxacino, generando un poco de inestabilidad. En la etapa 3 el pH fue de 6.5 promedio. Finalmente en la etapa 4 él pH fue de 6.3 unidades en promedio.

De manera que el pH de la etapa uno no tuvo problemas que afecten el proceso biológico, en consecuencia a los valores de la etapa dos, pudo inhibirse la desnitrificación sobre todo al final de la etapa. Mientras que a partir de la tercera etapa el pH se mantuvo arriba de 6 unidades, tornándose ligeramente ácido.

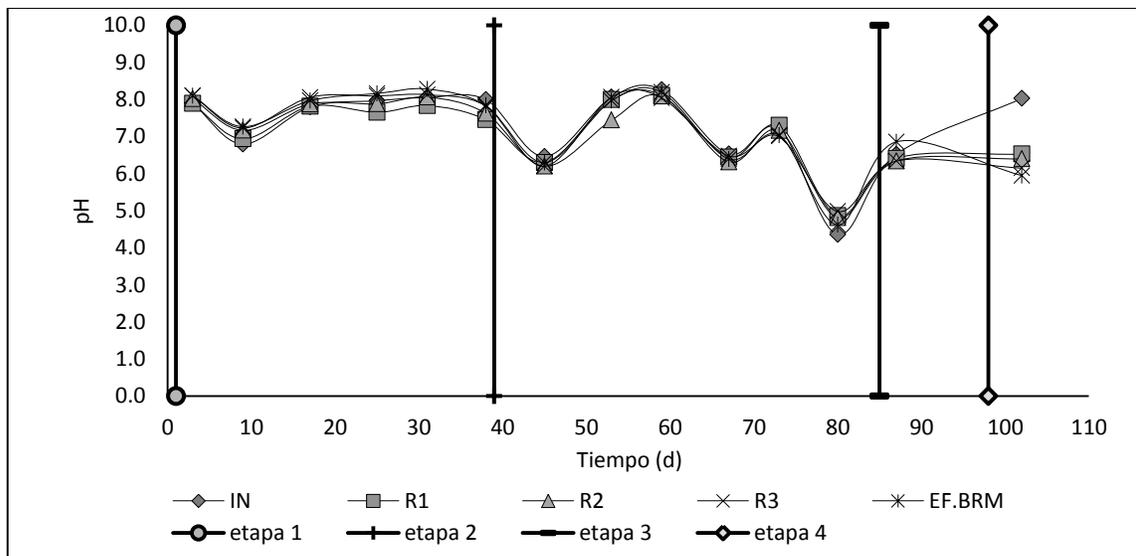


Figura 3.46 Comportamiento del pH durante el experimento.

A continuación se presenta en la Tabla 3.37 y la Tabla 3. los promedios y la desviación estándar de pH, en la etapa 3 y 4, no hay desviación estándar debido a que solo se registró un dato de cada una.

Tabla 3.37 Cuadro comparativo de la temperatura durante el proceso experimental.

Potencial hidrógeno				
Influyente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM
Etapas				
Etapas 1				
7.8±0.48	7.6±0.36	7.8±0.33	7.9±0.35	7.9±0.36
Etapas 2				
6.8±1.42	6.8±1.22	6.7±1.15	6.8±1.18	6.8±1.31
Etapas 3				
6.5	6.4	6.3	6.3	6.9
Etapas 4				
8	6.5	6.4	6.2	6

Tabla 3.38 Desviación estándar de pH.

DESVIACIÓN ESTANDAR DE PH					
ETAPA	IN	R1	R2	R3	EF-BRM
1	0.48	0.36	0.33	0.35	0.36
2	0.97	0.97	0.91	1.00	1.01
3	2.02	1.72	1.66	1.43	1.71

Conductividad eléctrica

El análisis de la conductividad da noción del grado de mineralización del agua residual, la electricidad puede pasar a través del agua, esto depende de la concentración de sales disueltas en está. Cuando una sal se disuelve en agua, una cantidad se disocia en iones positivos y otra en negativos. Los iones se conducen a los electrodos de carga opuesta a través de un campo eléctrico. La proporción de moléculas disociadas obedece a la concentración de la solución.

La conductividad del agua potable está entre 50 y 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La conductividad de aguas residuales municipales puede tener valores cercanos a las aguas potables, pero las descargas industriales llegan a valores de 10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Si el agua residual tratada quisiera usarse para riego la conductividad es un parámetro importante, en este proyecto se registró una conductividad máxima de 970 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y según la siguiente Tabla 3., esta agua es permisible para uso de riego agrícola.

Tabla 3.39 Clasificación de las aguas según la salinidad del agua de riego (James et al., 1982).

Clase de agua	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Excelente	250
Buena	250-750
Permisible	750-2000
Uso dudoso	2000-3000
Inapropiada	3000

En la Tabla 3.47, se puede observar que en la etapa 1 y principios de la etapa 2 la conductividad no varió considerablemente, se mantuvo en 600 a 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$, en la etapa 2 se anotó en el influente un pico de 424 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y en el R3 un pico de 970 $\mu\text{S}/\text{cm}$; sin embargo en la etapa 3 y 4 osciló entre 400 a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, esto se puede deber a que en la etapa 2 se inoculo nuevamente el sistema, por lo que aumento las sales contenidas en los sólidos.

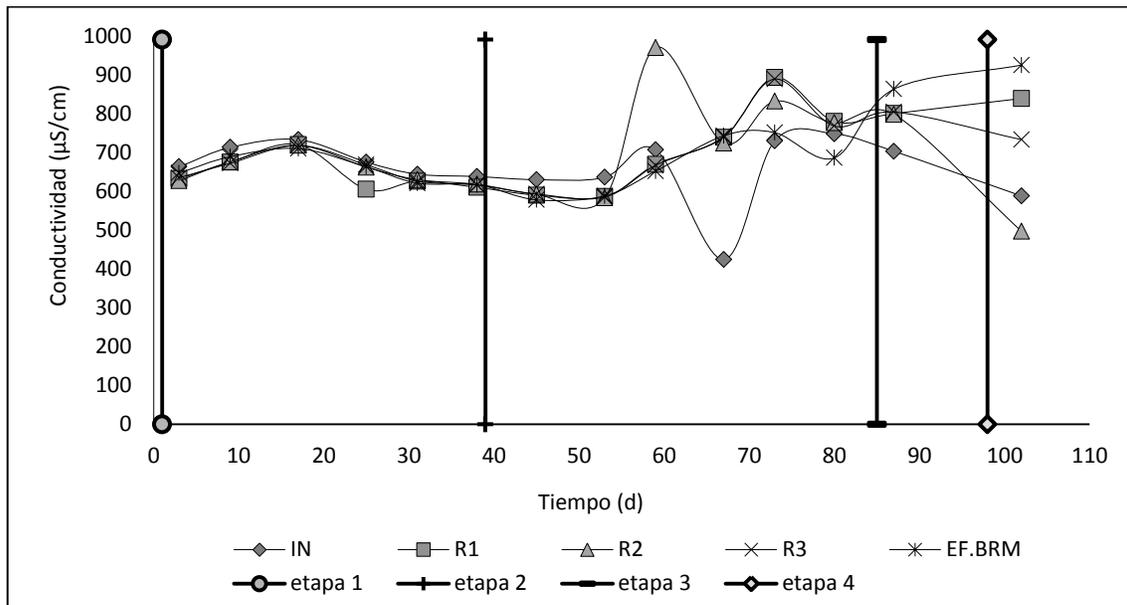


Figura 3.47 Comportamiento de la Conductividad durante el experimento.

A continuación se presenta la Tabla 3.40, con los promedios de conductividad por etapa y por reactor, así mismo, se muestra la desviación estándar de conductividad, en la etapa 3 y 4 no hubo desviación estándar ya que solo se registró 1 dato en cada una.

Tabla 3.40 Cuadro comparativo de la temperatura durante el proceso experimental.

Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)				
Influyente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM
Etapas				
Etapas 1				
678 \pm 38	645 \pm 44	655 \pm 38	38 \pm 0.35	658 \pm 37
Etapas 2				
646 \pm 119	710 \pm 119	746 \pm 148	707 \pm 116	666 \pm 74
Etapas 3				
703	800	798	804	863
Etapas 4				
588	839	497	733	925

Potencial redox

Para llevarse a cabo un proceso biológico anaerobio y anóxico se requiere atención en algunos parámetros, como la temperatura, el pH, el potencial redox; este último debe ser negativo, el valor óptimo es de -300mV, por otra parte en procesos aerobios el potencial redox debe ser positivo, esto se debe a que en un sistema que acepte electrones de un electrodo normal de hidrógeno es un potencial redox positivo. Al contrario cuando el sistema dona electrones al electrodo normal de hidrógeno es un potencial redox negativo.

En la Figura 3.8, se puede notar que se alcanzó un potencial redox negativo de hasta -70mV en el reactor anaerobio y anóxico y en el caso de los lodos activados y en el BRM un valor máximo de 90mV. Se presentaron variaciones durante todo el proceso, sin embargo, se cumple con el requerimiento de mantener los sistemas anaerobios y anóxicos con Eh negativo, y los sistemas aerobios con Eh positivo. Si bien, para tener mejores condiciones para operar el sistema, el Eh de la fase anaerobia y anóxica debe alcanzar valores cercanos a -300mV.

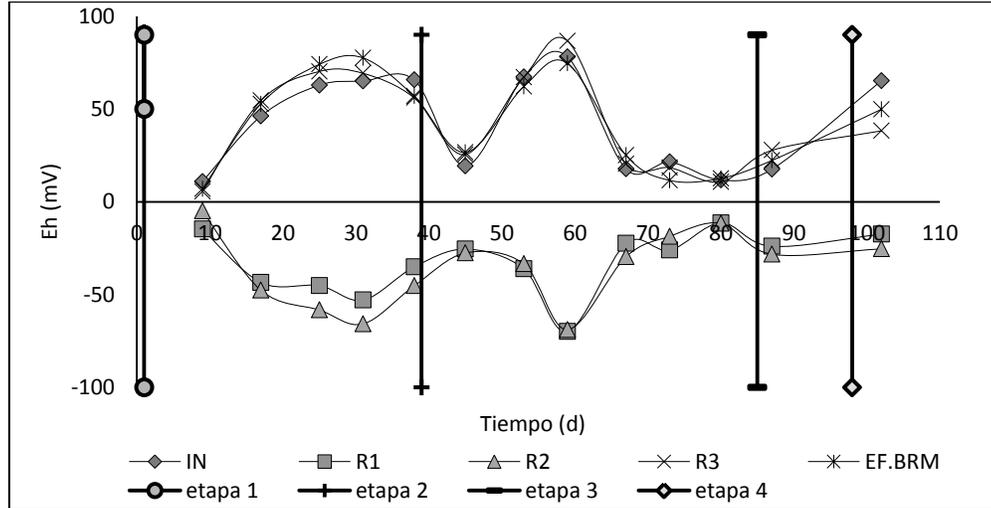


Figura 3.48 Comportamiento del Potencial Redox durante el experimento.

Ahora veamos la Tabla 3.41 con los valores promedios de potencial redox.

Tabla 3.41 Cuadro comparativo del potencial redox durante el proceso experimental.

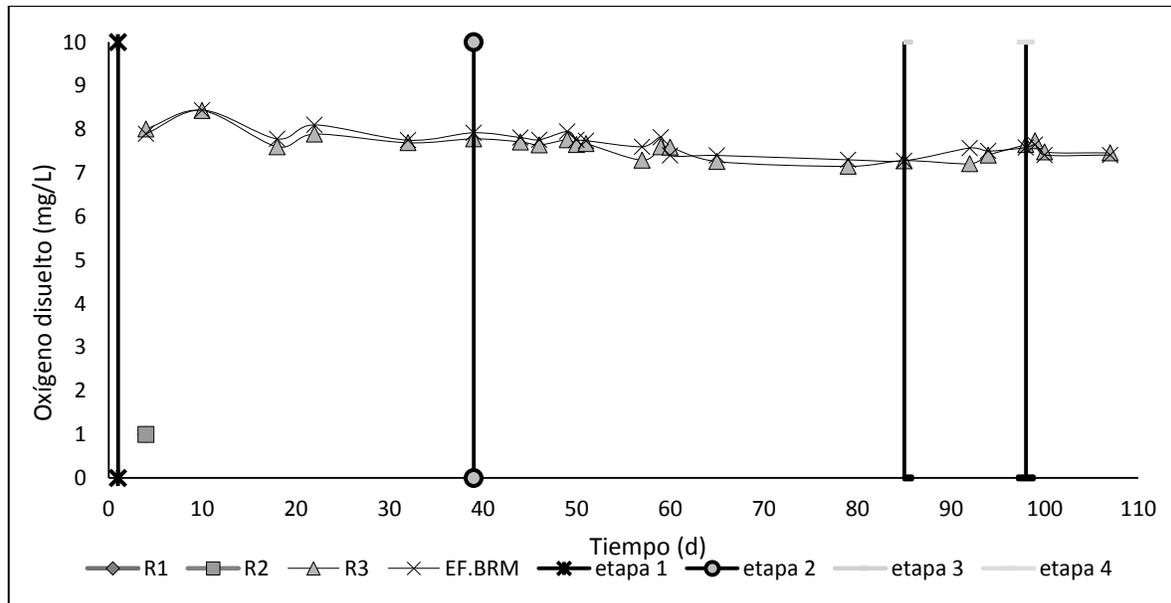
Potencial redox (mV)				
Influente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM
Etapa 1				
50±23	-38±15	-44±24	51±26	54±28
Etapa 2				
36±29	-32±20	-32±20	38±31	35±27
Etapa 3				
18	-24	-28	28	22
Etapa 4				
588	-17	-25	38	50

Oxígeno disuelto

El oxígeno disuelto es la cantidad de oxígeno disuelto en el agua. Es importante para los organismos acuáticos, ya que necesitan oxígeno para sobrevivir. El oxígeno disuelto es sustancial para que se lleve a cabo el proceso biológico de la nitrificación.

Disminuye su cantidad cuando hay material orgánico, ya que es utilizado para su descomposición, este puede variar en función en función de la temperatura y como consecuencia causar muerte de algunas especies.

En la Figura 3.49 se muestra el comportamiento de oxígeno disuelto de $7.61 \pm 0.29 \text{ mg/L}$ en el reactor aerobio y $7.69 \pm 0.28 \text{ mg/L}$ del BRM durante el experimento. El oxígeno disuelto contribuyo al proceso de nitrificación del sistema.



DESVIACIÓN ESTANDAR (NTU)					
ETAPA	IN	R1	R2	R3	EF-BRM
1	44.44	395.30	467.77	413.02	0.58
2	11.96	98.34	127.31	199.64	0.50
3	14.85	53.74	9.19	46.67	0.00
4	7.07	20.51	22.63	111.72	0.00

Figura 3.49 Comportamiento del Oxígeno disuelto durante el experimento.

En la Tabla 3. se muestra las concentraciones de oxígeno disuelto durante las cuatro etapas

Tabla 3.42 Cuadro comparativo del oxígeno disuelto durante el proceso experimental.

Oxígeno disuelto (mg/L)	
Fase aerobia	BRM
7.9 ± 0.33	8 ± 0.28
7.6 ± 0.22	7.8 ± 7.3
7.3 ± 0.10	7.3 ± 0.15
7.6 ± 0.14	7.5 ± 0.12

Demanda química de oxígeno (DQO)

El mecanismo más importante para remover materia orgánica es el metabolismo bacteriano, que consiste en que las bacterias utilizan la materia orgánica como fuente de energía y carbono para producir nuevas células, es decir, nueva biomasa. Esto se lleva a cabo mediante dos procesos simultáneos, el catabolismo y el anabolismo o síntesis, el primero es encargado de liberar energía, solo si hay existencia de población bacteriana y en el segundo consume energía, de manera que la materia orgánica la transforma en células nuevas (Figura 3.50).

En los procesos aerobios los microorganismos transforman la materia orgánica en material celular nuevo, en presencia de oxígeno, de tal suerte que emplea del 60 al 65% de la energía del sustrato para su propio crecimiento y reproducción.

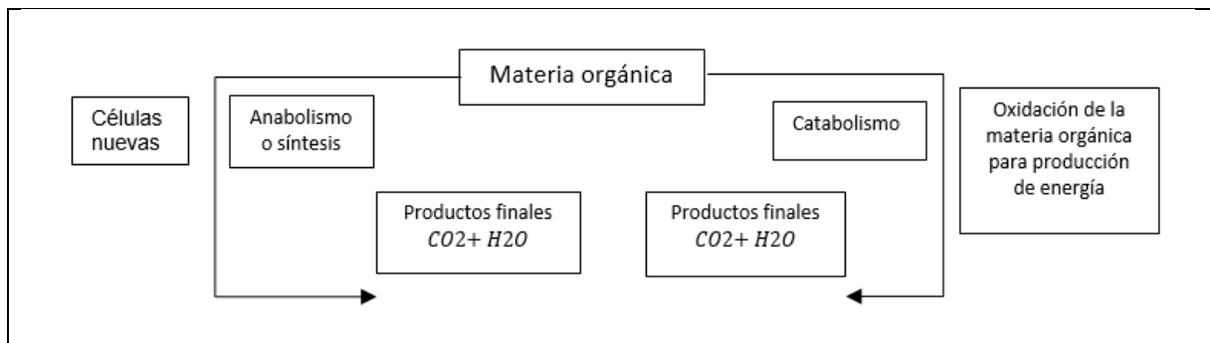


Figura 3.50 Mecanismos de degradación biológica aerobia.

En cambio en los procesos anaerobios la transformación ocurre en ausencia de oxígeno, el 10% de energía del sustrato es utilizado para la producción de nuevas reacciones metabólicas, y el 90% de energía para la producción de metano y CO₂. (Figura 3.51).

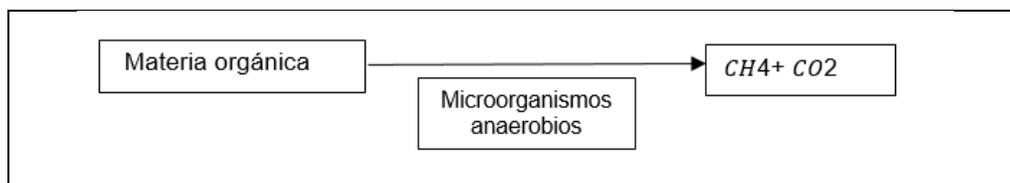


Figura 3.51 Degradación biológica anaerobia de la materia orgánica.

La DQO es de 155±55m/L en el influente. En la Tabla 3., se puede observar los valores obtenidos. En la etapa 1 se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de materia orgánica del 92%, con una concentración de 171 a 13mg/L en promedio, siendo el BRM el que más removió la DQO con un 73% bajo un TRH de 2.5h y un TRS de 5.1h, seguido del reactor anaerobio con un 61% con TRH y TRS de 1.5h cada uno, en la fase aerobia con 19% con TRH y TRS de 3.1h cada uno y en ambiente anóxico tan solo el 4%. Bajo un TRH de y TRS de 1.7h cada uno.

Ya en la segunda etapa, decreció la remoción a 78%, de 210 a 47mg/L el reactor anaerobio, el BRM, el anóxico, aerobio removieron 52, 41, 12 y 11% respectivamente. En cuanto al TRH y TRS, el aerobio y el BRM mantuvieron el mismo que la etapa uno, el anaerobio y anóxico aumento el TRH y TRS a 2h.

La etapa 3 aumento la remoción a 81%, paso de 221 a 42mg/L, nuevamente la fase anaerobia con mayor porcentaje 63%, seguida por el BRM con 44%, el anóxico y aerobio con 4 y 2% respectivamente. El TRH y TRS del anaerobio no cambio, el TRH del BRM aumento a 5.1h, y un TRS de cero, en esta etapa se apagó la bomba que recirculaba del BRM al anóxico. El anóxico aumento el TRH y TRS a 2.8h y el aerobio aumento a 4.6h.

Y en la etapa 4 nuevamente disminuyo la remoción al 70%, en la fase anaerobia, en el BRM, en el anóxico y en el aerobio las remociones fueron de, 52, 32, 5 y 1 respectivamente.

En la Figura 3.9 se puede observar el comportamiento de remoción de la DQO.

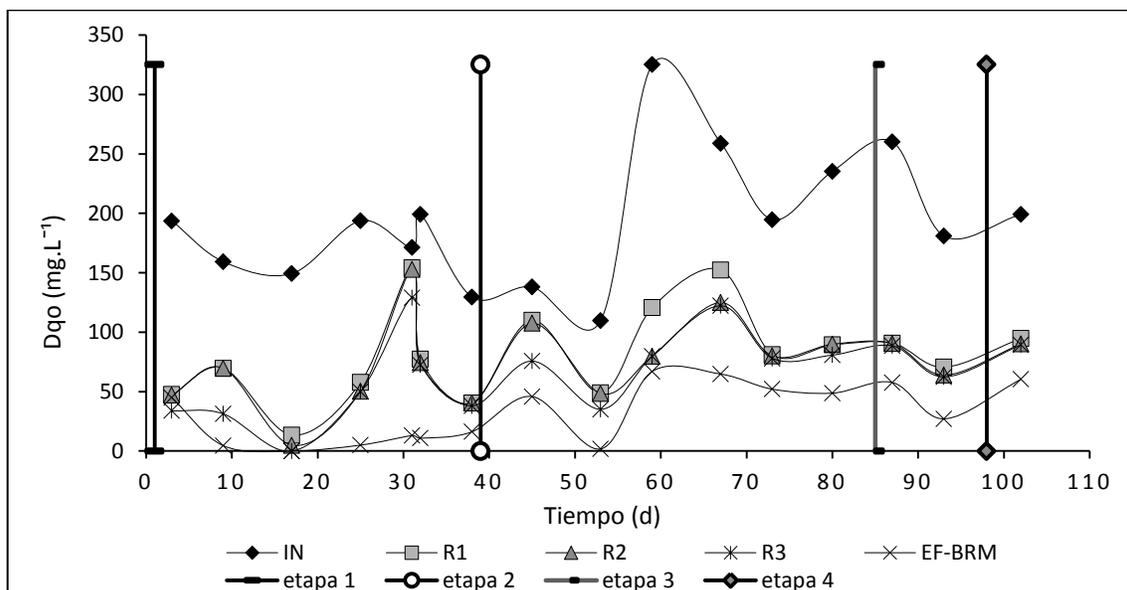


Figura 3.52 Comportamiento de la DQO durante el experimento.

Se obtuvieron altas remociones de materia orgánica durante el experimento del 70 al 92%, el hecho de que en la etapa uno se haya presentado mayor remoción, es directamente proporcional a la biomasa presente, debido a que estaba recientemente inoculada. El reactor anaerobio fue el que removió más durante el proceso con ayuda de los microorganismos anaerobios, incluso la presencia mínima de $N-NO_3^-$ en el influente de 2mg/L aportaron oxígeno al sistema, con el que pudo oxidarse la materia orgánica; con esto se supone alta producción CH_4 y CO_2 , ya que la mayor parte de sustrato metabolizado por las bacterias es transformado en estos gases. En segundo lugar el BRM oxidó la DQO con presencia de oxígeno.

Ya que se aclimato el sistema, después de la etapa dos, siguió removiendo DQO con la ayuda de que el TRH y TRS aumentaron en las siguientes etapas.

Tabla 3.43 Cuadro comparativo de la DQO durante el proceso experimental.

Demanda química de oxígeno (mg/L)					
Influente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM	Remoción de materia orgánica
Etapas					
Etapas 1					
171±26	66±44	63±46	51±41	13±15	92%
Etapas 2					
210±80	100±36	88±26	79±28	47±24	78%
Etapas 3					
221±56	81±14	77±19	75±18	42±22	81%
Etapas 4					
199	95	90	89	60	70%

DESVIACIÓN ESTANDAR DE DQO (mg/L)					
ETAPA	IN	R1	R2	R3	EF-BRM
1	26.31	44.24	45.72	40.83	14.91
2	101.39	43.27	33.45	35.61	30.24
3	28.72	5.70	6.93	1.92	2.36
4	56.00	14.26	18.75	18.45	21.61

Nitrógeno total

En la Figura 3.53, se puede notar que la remoción osciló de un 15 hasta un 38%. La etapa 1 con un TRH de 1.5h y un TRS de 1.5h, el pH de 7.8 y a una temperatura de 25°C presentó la mayor remoción de nitrógeno total del proceso del 38%, en los reactores anaerobio y anóxico, esto quiere decir, que se llevó a cabo el proceso biológico de la desnitrificación, esto se debe al ciclo de nitrógeno, en el influente del sistema, se encontró presencia de nitritos y nitratos, 2 y 7mg/L respectivamente, estos al entrar al sistema con ayuda de las bacterias heterótrofas, lo transforman a nitrógeno molecular que es liberado a la atmósfera en la fase anóxica. Por su parte el nitrógeno amoniacal al entrar a los siguientes sistemas aerobios, con la presencia de oxígeno lleva a cabo la nitrificación, esto se puede notar con el aumento de nitritos y nitratos y con la disminución de nitrógeno amoniacal. De manera que el las recirculaciones representan el ciclo del nitrógeno, ya que después de la nitrificación, al regresar a ambientes anaerobios vuelve a desnitrificar, y de esta fase anóxica se libera nuevamente nitrógeno molecular a la atmósfera.

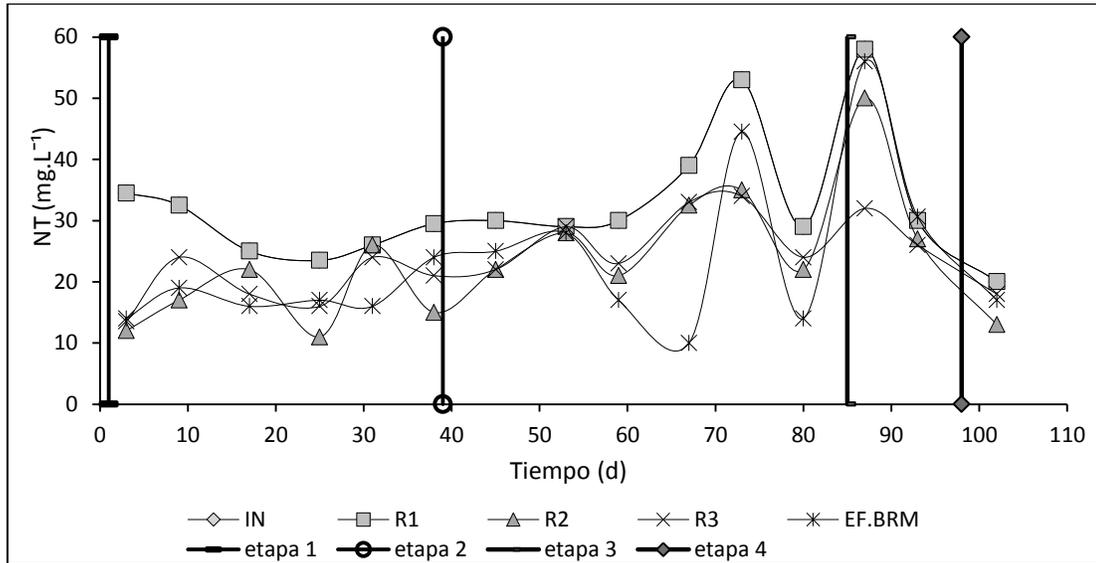


Figura 3.53 Comportamiento del nitrógeno total durante el experimento.

A partir del día 56 (etapa 2) se puede observar que el nitrógeno total aumento su concentración, esto se debe a la adición de los fármacos, lo que destabilizó el proceso biológico, y en la etapa 3 solo se removió el 2, ya en la etapa 4 la remoción aumento al 15%.

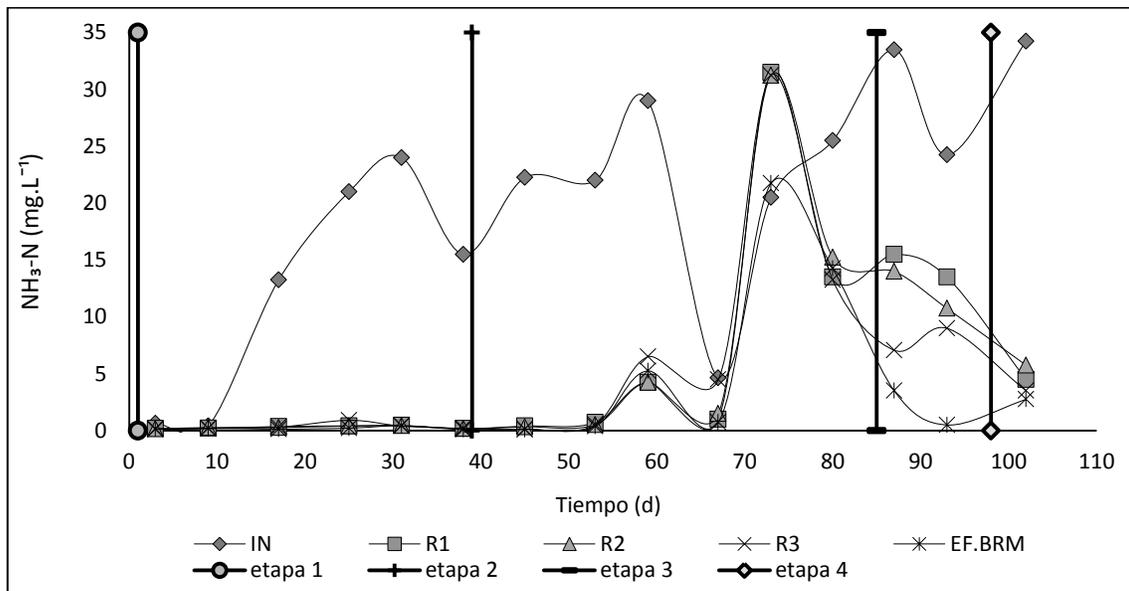
En la Tabla 3., se presentan las concentraciones promedio de cada reactor durante el experimento.

Tabla 3.44 Concentraciones promedio de nitrógeno total en cada reactor durante el experimento.

Nitrógeno total (mg/L)					Remoción de NT
Influyente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM	
Etapa 1					
29±4	22±7	17±6	19±4	17±4	38%
Etapa 2					
35±10	35±10	27±6	28±5	23±12	34%
Etapa 3					
44±20	37±19	39±16	29±4	43±18	2%
Etapa 4					
20	15	13	18	17	15%

Nitrógeno amoniacal

El $\text{NH}_3\text{-N}$ es el 60 al 70% del nitrógeno total, por lo tanto, del total de la remoción de NT, 60 al 70 % fue de $\text{NH}_3\text{-N}$. En la Figura 3.54 se observa una tasa alta de remoción, que osciló del 66 al 98%. Obsérvese, en la primera etapa se efectuó la mayor remoción del 98%, y al igual que en el NT se presenta mayor variación en la concentración a partir de la adición de la metformina y el ciprofloxacino (Figura 3.54).



PROMEDIO DE CONDUCTIVIDAD ($\mu\text{S/cm}$)					
ETAPA	IN	R1	R2	R3	EF-BRM
1	677.7	644.7	655.2	655.8	657.8
2	599.3	646.0	717.3	646.3	640.3
3	739.0	836.5	804.0	828.5	718.5
4	703.0	800.0	798.0	804.0	863.0

Figura 3.54 Comportamiento del nitrógeno amoniacal durante el experimento.

La mayor remoción de nitrógeno amoniacal se llevó a cabo en el reactor anaerobio, recordemos que el $\text{NH}_3\text{-N}$ cuando entra en contacto con oxígeno, se transforma en nitrito por las bacterias nitrosomonas, después los nitritos son convertidos a nitratos por las bacterias nitrobacter, es decir, en el reactor anaerobio también se presentó una nitrificación parcial del nitrógeno, pudo deberse a la aportación de oxígeno por parte de las recirculaciones de 1.08L/h, del reactor aerobio y el BRM a las fases anaerobia y anóxica.

La fase aerobia y la fase BRM, oxidaron la materia orgánica en un 39 y 21% respectivamente, proceso de nitrificación con temperatura de 25°C y pH de 7.8.

En la Tabla 3.45, se puede observar las remociones de $\text{NH}_3\text{-N}$ obtenidas durante el experimento.

Tabla 3.45 Cuadro comparativo del NH₃-N durante el proceso experimental.

Nitrógeno amoniacal (mg/L)					
Influente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM	Remoción de NH ₃ -N
Etapas 1					
12±10	0.30±0.13	0.29±0.11	0.35±0.29	0.21±0.12	98%
Etapas 2					
21±8	9±12	9±12	9±11	7±9	66%
Etapas 3					
29±7	15±1	12±2	8±1	2±2	93%
Etapas 4					
34	5	6	4	3	92%

Nitritos

El nitrógeno en forma de nitritos es importante en el ciclo del nitrógeno para que el nitrógeno llegue a la atmosfera en forma de nitrógeno molecular. En el influente se registró 7±2 mg/L de N-NO₂⁻.

Figura 29. En la etapa 1 en el influente había 9±6mg/L de nitritos, en el reactor anaerobio 7±3, en el anóxico, aerobio y BRM permanecieron en 9 ±6 mg/L,

En la etapa 2 en el influente se registró 6±1mg/L, y aumentaron a 9±6, 10±4, 10±3, 9±3 en el anaerobio, anóxico, aerobio y BRM respectivamente.

En la etapa 3 se presentó 5±4 mg/L en el influente, en el anaerobio, anóxico, aerobio y BRM, 24±25, 26±22, 29±21, 43±10 respectivamente.

Y finalmente, en la etapa 4 el influente fue de 1mg/L en el influente, y aumento considerablemente, en las fases, anaerobia, anóxica, aerobia y BRM fueron de 66, 82, 64 y 66mg/L respectivamente.

En el presente trabajo, los nitritos aumentaron durante el proceso, esto significa que el nitrógeno amoniacal fue oxidado para convertirse en nitritos, es decir que se llevó a cabo la nitrificación. En la Figura 3.55 se puede observar el comportamiento de los nitritos durante el proceso biológico, durante la etapa 3 y 5 se presentó mayor nitrificación que en las etapas anteriores, esto puede ser efecto del aumento de TRH y TRS, ya que en la etapa 4 el TRH y TRS fueron de 4.6h en el reactor aerobio y en el BRM un TRH de 5.1h, en la etapa 5 fueron de 3.1h para el aerobio y un TRH de 2.5h y un TRS de 5.1h para el BRM.

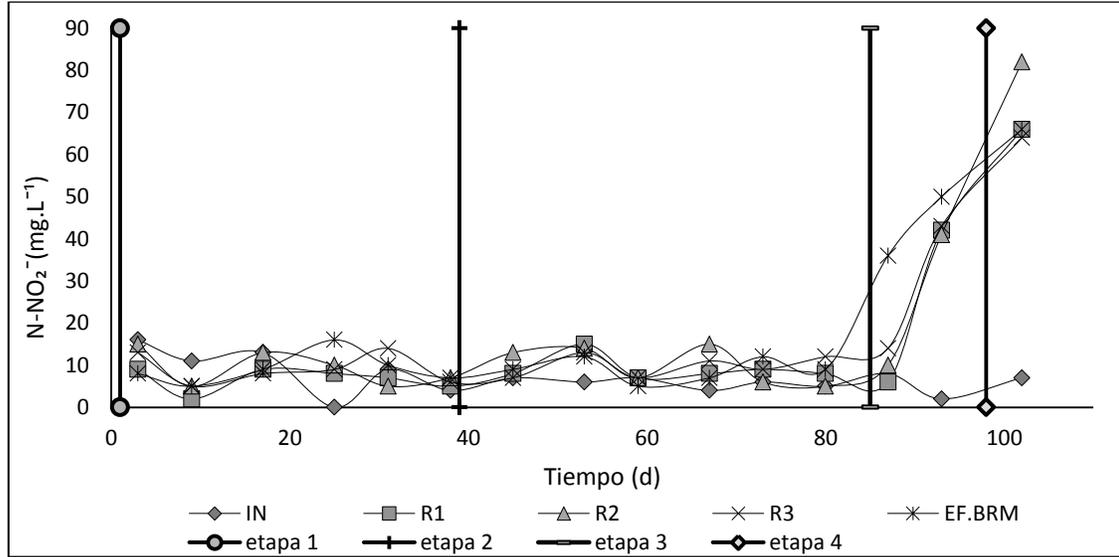


Figura 3.55 Comportamiento de los nitritos durante el experimento.

Nitratos

Los nitratos forman parte de la naturaleza, en las plantas son importantes porque funcionan como nutrientes, las plantas lo convierten en nitrógeno orgánico. En las aguas residuales se pueden encontrar, por la descomposición de compuestos nitrogenados como la urea o las proteínas. En presencia de oxígeno al nitrógeno amoniacal es oxidado por las bacterias nitrosomonas, y es transformado a nitratos, la forma más oxidada del nitrógeno.

En la Figura 3.56 se puede observar el comportamiento de los nitratos en el sistema. Siendo este semejante al comportamiento de los nitritos.

De manera que, las bacterias nitrobacter oxidaron a los nitritos, para convertirlos a nitratos, se puede su aumento, que en la etapa 3 se presenta una mayor degradación de los nitritos.

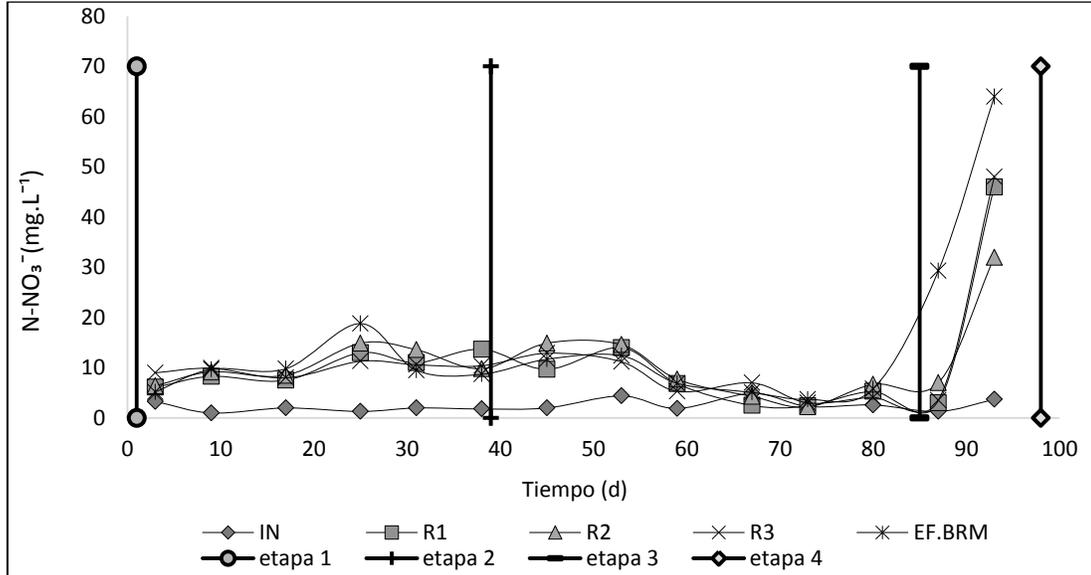


Figura 3.56 Comportamiento de los nitratos durante el experimento.

En la etapa 1 el influente los nitratos fueron de 2 ± 0.79 mg/L, y aumentaron en el reactor anaerobio, anóxico, aerobio y BRM a 9.9 ± 3 , 10 ± 3 , 9.8 ± 1 , 10.2 ± 4.5 mg/L respectivamente.

Se registró 3 ± 1 mg/L de nitratos en el influente, en el reactor anaerobio fue de 6.7 ± 4.4 , en el anóxico de 8.4 ± 5 , en el aerobio 7.2 ± 3.9 y en el BRM fue de 7.6 ± 3.6 .

En la etapa 3 el influente fue de 2.5 ± 1.7 , se registró un aumento en esta etapa de 25 ± 30 , 20 ± 18 , 26 ± 31 y 47 ± 25 en la fase anaerobia, anóxica, aerobia y BRM respectivamente.

En la etapa 4 no se realizaron análisis de nitratos.

Fósforo

El fósforo es esencial para la vida, participa en ácidos nucleicos y en los fosfolípidos, proviene de actividades industriales, detergentes, productos de uso doméstico abonos agrícolas. Se encuentra en las aguas residuales debido del 50 al 65% proviene de la materia fecal humana y del 30-50% compuestos de fosfato inorgánico que se encuentran en detergentes y productos de limpieza y de los residuos alimenticios.

El PT se encuentra en los ecosistemas acuáticos, como en los lagos, donde más del 90% del fósforo está unido a la materia orgánica formando fosfatos orgánico y constituyentes asociados a materiales inorgánicos y a materia orgánica particulada muerta, que en grandes cantidades favorecen al proceso de eutrofización. En la Tabla 3.46, se puede determinar el nivel de productividad del fosforo para la generación de la eutrofización, por tanto, los 12 mg/L de PT en las aguas residuales, lo posicionan en un nivel hiper-eutrófico, por lo que es de suma importancia el tratamiento del PT para evitar este tipo de problema en cuerpos de agua (Tabla 3.46).

Tabla 3.46 Niveles de productividad para la eutrofización. Adaptado de Wetzel (1992).

NIVEL DE PRODUCTIVIDAD	FOSFORO TOTAL (µg/L)
Ultra - oligotrófico	< 5
Oligo mesotrófico	5 - 10
Meso - eutrófico	10 - 30
Eutrófico	30 - 100
Híper - eutrófico	> 100

Es favorable pasar las recirculaciones de los lodos activados por un reactor anaerobio que permita el desprendimiento del fósforo, y después, por un reactor aerobio que permita su precipitación o degradación por las bacterias.

En la Figura 3.57 se puede observar cómo se comportó la remoción de PT.

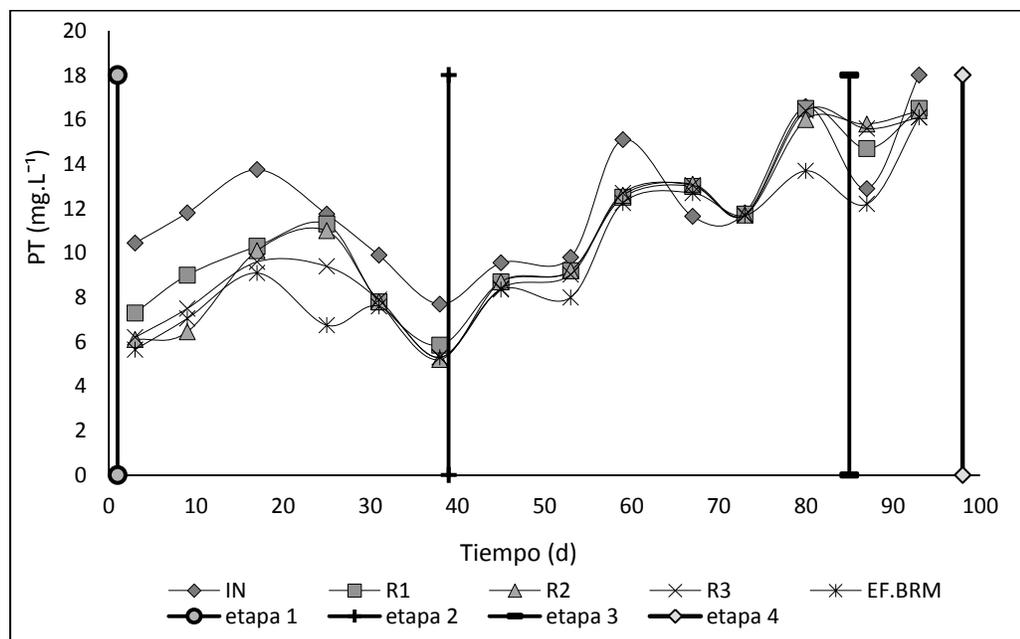


Figura 3.57 Comportamiento del fósforo total durante el experimento.

En la Tabla 3., se encuentran las concentraciones presentadas durante el proceso, así como su remoción. El fósforo en el influente fue de $12 \pm 3 \text{ mg/L}$, en la primera etapa se presentó la mayor remoción con un 37%, la degradación fue decreciendo, en la etapa 2 fue de 10% y en la etapa 3 del 8%. No se analizó el fósforo en la etapa 4.

El TRH y TRS de la primera etapa fue igual de 1.5h en el reactor anaerobio, de 1.7h en el reactor anóxico, de 3.1 en el reactor aerobio y en el BRM el TRH de 2.5h y TRS de 5.1h.

En la zona anaerobia empezó con el desprendimiento del fósforo, disminuyendo un 4 a 21% el PT, después, en las siguientes etapas aerobias ocurre la degradación por las bacterias acumuladoras de polifosfatos, principalmente el BRM removió del 6 al 11%. Estas bacterias acumulan el polifosfato en su interior celular.

Tabla 3.47 Cuadro comparativo de la PT durante el proceso experimental.

Fósforo total (mg/L)					Remoción de PT
Influente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM	
Etapas 1					
11±2	9±2	8±2	8±2	7±1	37%
Etapas 2					
12±8	12±3	12±3	11±3	11±2	10%
Etapas 3					
15±4	16±1	16±0.4	16±0.35	14±3	8%

Ortofosfatos

El fósforo se puede encontrar en forma orgánica e inorgánica, entre el fósforo inorgánico el ortofosfato es el más importante, y en menor cantidad los polifosfatos.

A continuación se presenta en la Figura 3.58 se muestra el comportamiento que tuvieron los $P-PO_4^{-3}$ durante el experimento. Tómese en cuenta que entre la remoción de fósforo total, gran parte son ortofosfatos.

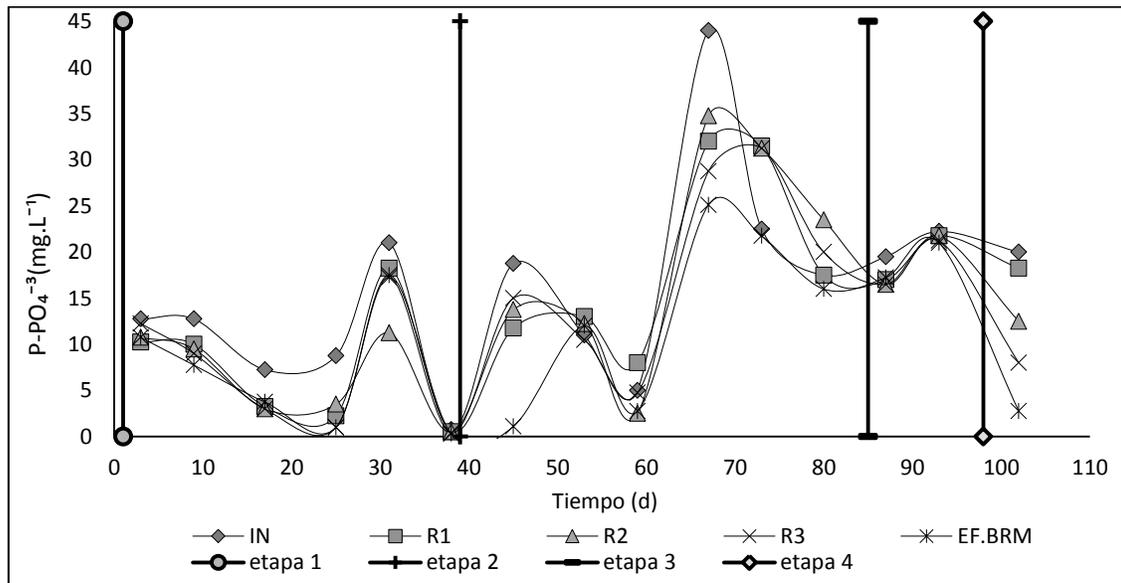


Figura 3.58 Comportamiento del $P-PO_4^{-3}$ durante el experimento.

En la Tabla 3.48, se encuentran los cambios en la concentración del $P-PO_4^{-3}$ durante el tratamiento, así mismo, la remoción obtenida en cada etapa.

En el influente se encontraron $16 \pm 10 \text{ mg/L}$ de $P-PO_4^{-3}$; la etapa 4 hubo una alta remoción del 86%, se puede ver en la Tabla 3.48, como los 20 mg/L en el influente, se fueron degradando paulatinamente en las fases anaerobia, anóxica, aerobia y BRM, la concentración fue de 18, 13, 8 y 3 mg/L , respectivamente. El BRM con un TRH de 2.5h y un TRS de 5.1h con el 66% fue donde se degrado más el ortofosfato.

En la etapa 1 y 2, la remoción fue de 35 y 34%, respectivamente, y la etapa 3 se obtuvo una remoción del 8%.

Debido a la composición variada del agua residual cruda, varió la concentración del influente de $P-PO_4^{-3}$, con un pico de 44 mg/L , en la etapa 2.

Tabla 3.48 Cuadro comparativo de los $P-PO_4^{-3}$ durante el proceso experimental.

Ortofosfatos (mg/L)					
Influente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM	Remoción de $P-PO_4^{-3}$
Etapas 1					
10 ± 7	7 ± 6	6.42 ± 5	7 ± 6	7 ± 6	35%
Etapas 2					
19.7 ± 13	18.9 ± 10	19.6 ± 12	18 ± 12	13 ± 10	34%
Etapas 3					
21 ± 2	19 ± 3	19 ± 4	18 ± 3	19 ± 2	8%
Etapas 4					
20	18	13	8	3	86%

Remoción de contaminantes emergentes

La inclusión de contaminantes emergentes al medio ambiente, provenientes de efluentes de plantas de tratamiento de agua residual, desafían en la actualidad al humanidad, dado que, las PTAR convencionales no son capaces de remover estos contaminantes, es por eso, que es una necesidad real incorporar nuevas tecnologías o modificar las existentes, de tal suerte que remuevan eficazmente estos residuos consecuencia del ser humano.

Los mecanismos más importantes para remover los productos farmacéuticos, son la degradación biológica como lodos activados, lechos bacterianos, oxidación prolongada incluso biodiscos, por otro lado la sorción; que interviene en la osmosis inversa.

La osmosis inversa es un fluido que es transportado bajo presión a través de poros capilares. La solución está en contacto con una membrana porosa, la superficie de la membrana tiene una sorción preferencial hacia el agua y una repulsión preferencial hacia el soluto. Por un flujo bajo presión se efectúa una separación continua de agua interfacial preferentemente absorbida a través de los capilares de la membrana (Sette Ramalho *et al.*, 2003).

Clorhidrato de metformina

De acuerdo con las propiedades de resorción individuales en el intestino, hasta el 90% del fármaco (metformina) inalterado se eliminan por la orina dentro de las 12 horas, mientras que el resto no reabsorbido se excreta a través de las heces (Bailey y Turner, 1996).

En Alemania la metformina se prescribió más de 830 toneladas en el 2007 de acuerdo al centro colaborador de la OMS para la metodología de estadísticas sobre las drogas (OMS, 2011).

La metformina es el fármaco con la mayor concentración en las aguas residuales de 64-98 mg / L (L. ter Laak *et al.*, 2013).

La curva de calibración para el clorhidrato de metformina se muestra en la Figura 3. donde se obtuvo una R^2 de 0.9394, en la Tabla 3. con un LDD de 2mg/L y un LDC de 100mg/L.

Tabla 3.49 LDD y LDC de la metformina.

Metformina	
Límite de detección (LDD):	2 mg/L
Límite de cuantificación (LDC):	100 mg/L

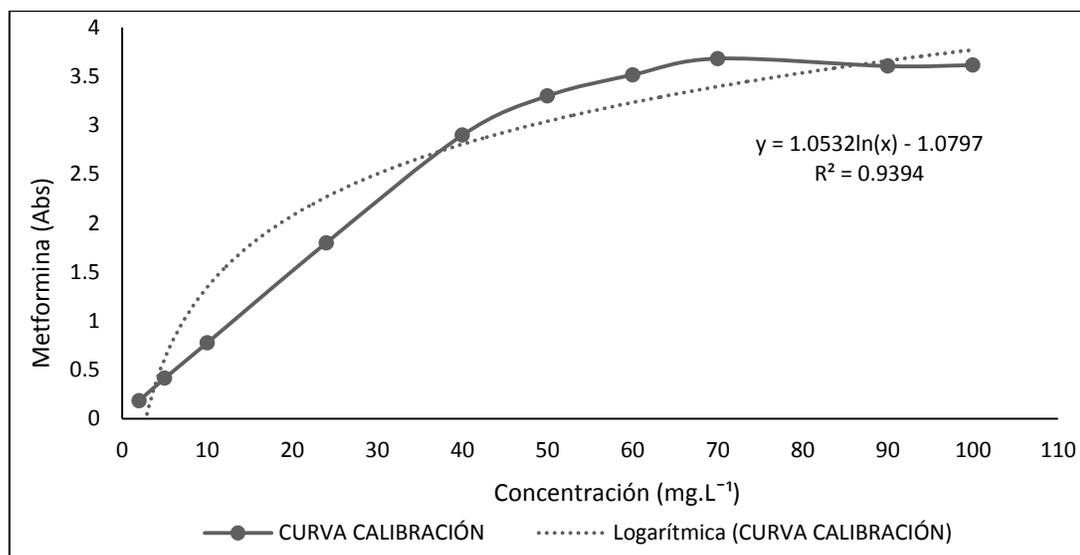


Figura 3.59 Curva de calibración de la metformina.

El clorhidrato de metformina con una concentración de 100mg/L, se introdujo al proceso el día 55 de operación, es decir, en la segunda etapa. Se obtuvo la mayor remoción en la tercera etapa, del 81%, seguida por la cuarta etapa con el 71% y después la segunda etapa

con el 66%, de tal suerte que, la zona anaerobia fue la que contribuyo mayormente con la remoción durante las 3 etapas en la que estuvo presente el fármaco, con TRH de 2 h y TRS de 2h, a 25°C, pH 6.4. Por lo tanto, la remoción más importante fue la degradación biológica, producida por las bacterias heterótrofas resistentes a la metformina.

Se presentó en el reactor anóxico y aerobio la menor remoción de metformina durante todo el proceso, y en el BRM si hubo remoción especialmente en la cuarta etapa con el 54%. De tal manera que la BRM contribuyo separando continuamente el soluto del sovente.

La metformina es fácilmente biodegradable en lodos activados, pero es, sin embargo, detectado en altas concentraciones en las aguas efluentes y de superficie debido a su alta carga en el influente (L. ter Laak *et al.*, 2013).

En un BRM, con un TRH de 19h a 8°C se removió el 97% de la metformina y a 17°C el 98% (L. ter Laak *et al.*, 2013). A diferencia de este trabajo, se removió el 54% en el BRM en la etapa cuatro, con un TRH de 2.5h y un TRS de 5.1h a 24°C. Sin embargo se alcanzó hasta un 81% de remoción en la tercera etapa.

En la Figura 3.60 , se puede notar el comportamiento que tuvo la metformina durante el proceso de experimentación, tanto en la concentración, como en el porcentaje de remoción.

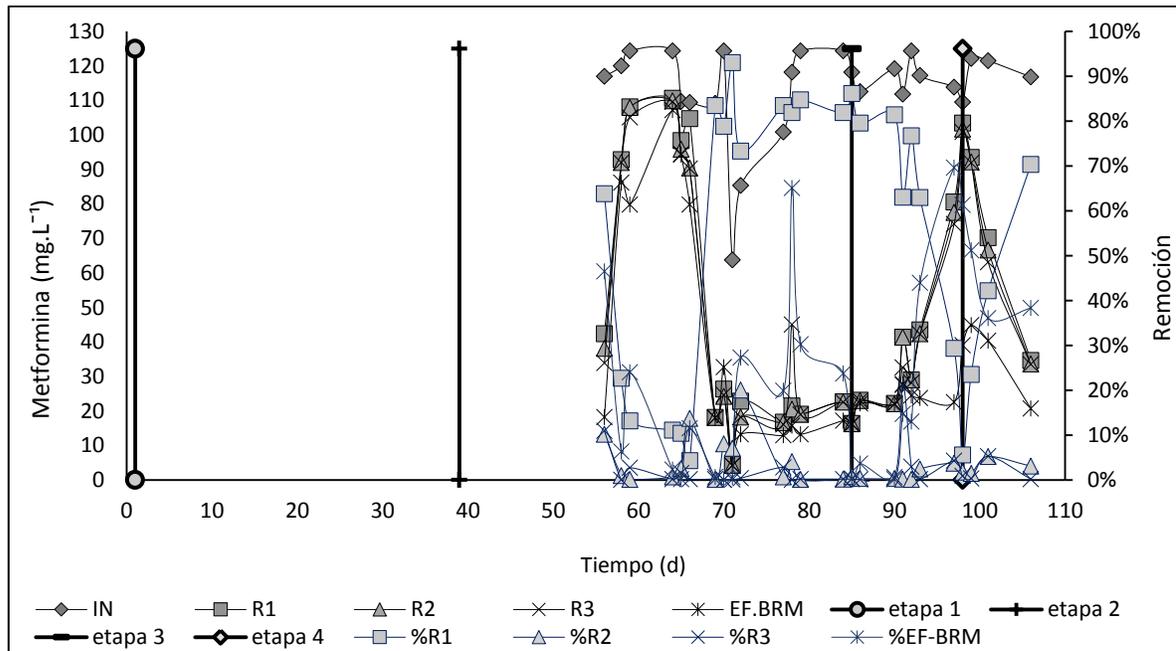


Figura 3.60 Comportamiento de la metformina durante el experimento.

En la Tabla 3.50, se puede examinar los cambios en las concentraciones de metformina, así como el porcentaje de remoción por etapa.

Tabla 3.50 Cuadro comparativo de la metformina durante el proceso experimental.

Metformina (mg/L)					
Influente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM	Remoción de Metformina
Etapas 2					
110±18	53±42	50±41	52±40	44±38	60%
Etapas 3					
118±5	28±10	28±10	27±9	21±4	81%
Etapas 4					
117±5	76±27	74±26	73±26	33±11	71%

Clorhidrato de ciprofloxacino

La curva de calibración para el clorhidrato de ciprofloxacino se muestra en la Figura 3.61, donde se obtuvo una R^2 de 0.9993. y en la Tabla 3.51 con un LDD de 1mg/L y un LDC de 30mg/L.

Tabla 3.51 LDD y LDC del ciprofloxacino.

Ciprofloxacino	
Límite de detección (LDD):	1 mg/L
Límite de cuantificación (LDC):	30 mg/L

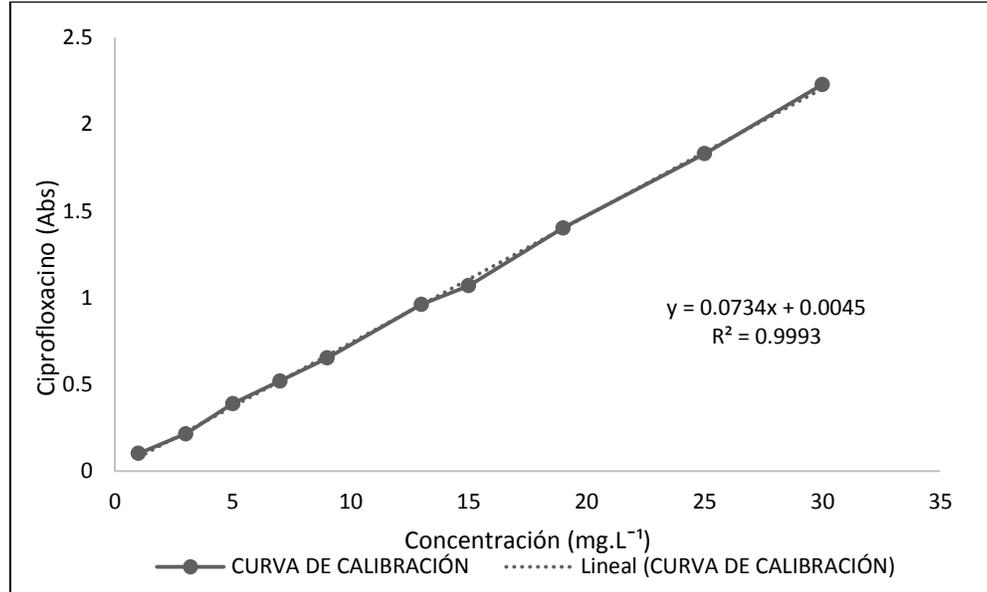


Figura 3.61. Curva de calibración del ciprofloxacino.

El día 55 (etapa 2) se adiciono clorhidrato de ciprofloxacino al sistema, con una concentración de 20mg/L. la remoción más importante, como se puede observar en la Figura 3.62, fue en la cuarta etapa con el 80%, en segundo lugar la etapa 2 con el 76% y en tercer lugar la etapa 3 con el 72%.

La mayor remoción, similar a la de la metformina, fue en el tanque anaerobio, durante las 3 etapas en las que estuvo presente el fármaco, siendo el 74% lo removido en la cuarta etapa con el TRH de 2h y el TRS de 3h, a 24°C, el pH de 6.5. En la parte anóxica y aerobia, si hubo remoción, pero fue baja, no más del 3%. Y en segundo lugar en importancia de remoción fue el BRM, en la etapa 3, con el 39%.

Dicho lo anterior, podemos decir que el principio de remoción tanto de ciprofloxacino como de la metformina, fue degradación biológica en primer lugar 35-76% y en segundo lugar el BRM.

A diferencia de un estudio realizado en Portugal donde analizaron la resistencia del ciprofloxacino en aguas residuales domésticas. Concluyeron que la degradación puede que no sea el principal proceso de eliminación de estos compuestos y de ahí la importancia de la sorción. De hecho, observaron que las plantas con más corto tiempo de retención hidráulica presentaron cargas más altas de bacterias heterótrofas y enterobacterias encargadas de la degradación en el efluente tratado, lo que quiere decir metabolizaron estos compuestos; dichos organismos representaron alrededor de 2-4% de las bacterias heterótrofas totales en las aguas residuales crudas. Mencionaron que el tratamiento biológico (lodos activados) toma alrededor 8 h en degradar, mientras, el paso a través de la filtro percolador puede tardar menos de la mitad de una hora. (M. Manaia *et al.*, 2010).

En el tratamiento biológico se han obtenido eliminaciones para distintos fármacos entre 30-75% para el caso de antiinflamatorios y antibióticos. (Carballa, 2004). Se demostró una

resistencia significativa de *Escherichia coli* al ciprofloxacino, aislado a partir de la efluente tratado. (Ferreira da Silva et al. 2007). Parece ser que entre el grupo de los antibióticos, las penicilinas se hidrolizan fácilmente en el agua y las tetraciclinas precipitan fácilmente con cationes como el calcio acumulándose en los lodos (Daughton y Ternes, 1999). Es importante adicionar al final del tratamiento de agua residual una etapa de desinfección, para la total eliminación de los organismos bacteriológicos, antes de su liberación al medio ambiente.

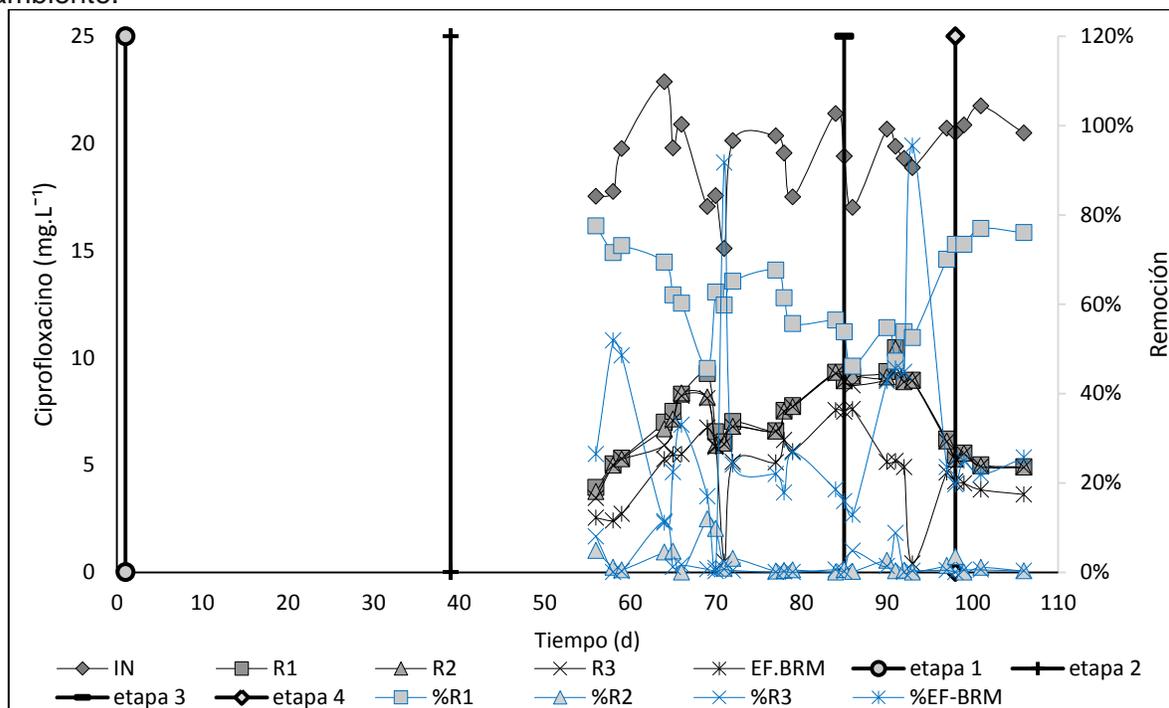


Figura 3.62 Comportamiento del ciprofloxacino durante el experimento.

Mírese en la Tabla 3.52 la variación que tuvo la concentración del ciprofloxacino en el tratamiento biológico, de igual modo, el porcentaje de remoción del fármaco.

Tabla 3.52 Cuadro comparativo del ciprofloxacino durante el proceso experimental.

Ciprofloxacino (mg/L)					Remoción de Ciprofloxacino
Influyente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM	
Etapa 2					
19±2	7±1	7±1	6±1	5±2	76%
Etapa 3					
20±1	9.31±0.5	9.25±0.5	9.03±0.28	5±3	72%
Etapa 4					
21±0.5	5±0.5	5.36±0.5	5.34±0.4	4±0.39	80%

Sólidos suspendidos totales

Los sólidos son materia suspendida o disuelta en un medio acuoso. (NMX-AA-034-SCFI-2001). Proviene de diferentes actividades comerciales, industriales y domésticas. Los sólidos se catalogan en suspendidos, disueltos y totales; estos últimos incluyen todos los sólidos existentes en el agua residual, del 50 a 80% son orgánicos (carbohidratos, grasas, proteínas), de manera que, son susceptibles a degradación biológica, en cambio del 20 al 50% son inorgánicos (arenas, gravas, arcillas, metales), que tienen que ser removidos tanto física como mecánicamente.

Los sólidos suspendidos totales están constituidos por sólidos sedimentables, sólidos y materia orgánica en suspensión y sólidos coloidales, pueden retenerse en un elemento filtrante. Este tipo de sólidos pueden ser visibles, porque se encuentran flotando, entre estos se encuentran residuos fecales, de papel, comida, basura y arcilla. Para la remoción de sólidos suspendidos basta con un proceso de microfiltración, ya que separa sólidos de 100 a 1000nm.

En la Figura 3.63 se puede observar los cambios de los SST que se presentaron durante el experimento. En el influente se encontró $191 \pm 88 \text{ mg/L}$ y en el efluente general 0% de SST. La tasa de remoción de los SST fue total, es decir, se removió el 100% de los SST presentes en el agua residual municipal, durante las cuatro etapas; debido a la efectividad del BRM.

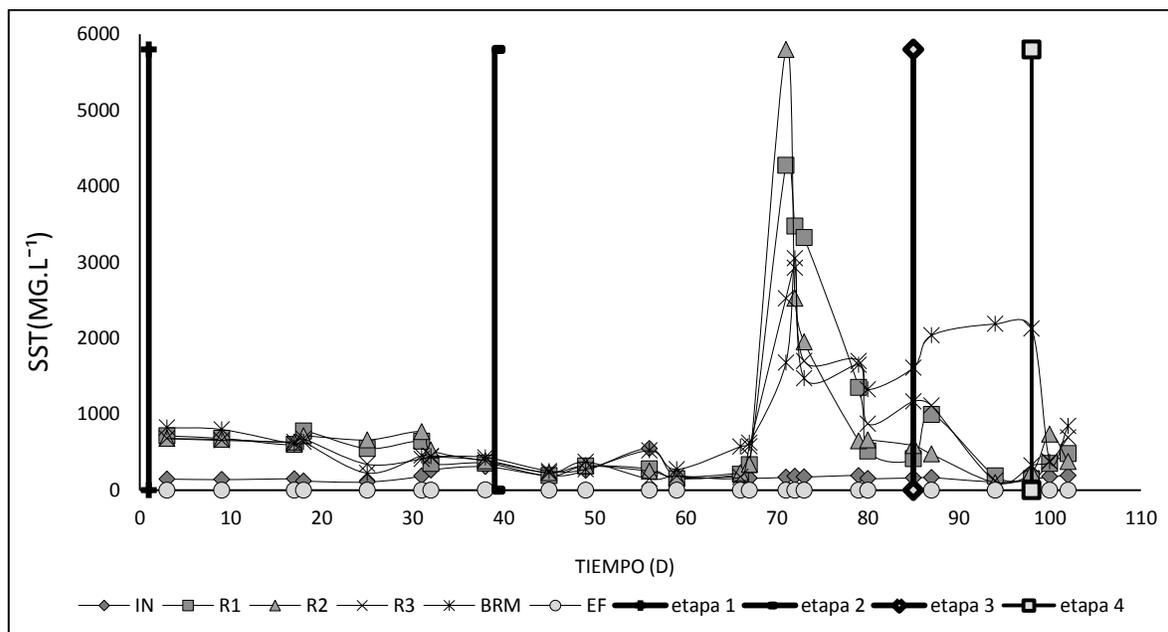


Figura 3.63 Comportamiento del SST durante el experimento.

El sistema de filtración de la membrana separa la biomasa y los sólidos suspendidos y coloidales, ya que funciona como una barrera selectiva, donde el material fue transportado a través de la membrana, debido a fuerzas como gradientes de presión, de temperatura, de concentración que forzan a ciertas moléculas a pasar a través de las membranas junto con el permeado que es recuperado como producto final. Además, complementando a la filtración,

el proceso de degradación biológica en el BRM, donde los microorganismos aprovechan los sólidos orgánicos para su crecimiento y reproducción.

En la primera etapa se inoculó el sistema con licor mezclado, con una concentración de 1683mg/L de SST y en la etapa 3 se inoculó el reactor anaerobio y el anóxico, por pérdida de biomasa, con una concentración de 6713mg/L de SST anaerobios, de la PTAR IMTA.

En la etapa dos se observa un pico de 5800mg/L de SST en el reactor anóxico, esto es a causa de la inoculación hecha en esta etapa, debido a la pérdida de biomasa presentada. Y es notable como en la etapa tres. Se presenta la remoción en el BRM.

A continuación obsérvese en la Figura 3.53 los cambios registrados de SST durante el proceso de investigación.

Tabla 3.53 Cuadro comparativo de los SST durante el proceso experimental.

Sólidos suspendidos totales (mg/L)					
Influyente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM	Remoción de SST
Etapa 1					
179±72	585±158	630±122	529±145	553±202	100%
Etapa 2					
218±113	1311±1580	1194±1715	1037±1012	1063±868	100%
Etapa 3					
146±31	532±417	387±255	802±587	1946±298	100%
Etapa 4					
172±26	326±166	450±258	465±201	1115±906	100%

Turbiedad (NTU)

La turbiedad en el agua residual se debe a la presencia de partículas disueltas y suspendidas como la materia orgánica e inorgánica, arcilla, minerales o cualquier material proveniente de desechos industriales y domésticos, esto ocasiona, una reducción en la intensidad de la luz que pasa a través de esta agua turbia.

En este trabajo experimental se removió el 100% de la turbiedad durante las cuatro etapas, igual que los SST, en el BRM; debido al proceso filtración de la membrana y a la degradación por parte de las bacterias aerobias.

En el influente hubo una turbiedad del 67± 31NTU y en el efluente general de 1±0.44 NTU. En la Figura 3.64 se puede ver que en la primera etapa se presentan altos niveles de turbiedad, en el reactor anaerobio, anóxico, aerobio, esto se debe a la inoculación del sistema en la primera etapa; después hubo pérdida de biomasa, y esto se refleja en las bajas concentraciones de turbiedad a finales de la primera etapa y en gran parte de la segunda etapa, donde volvió a aumentar la turbiedad a causa de la nueva inoculación adicionada al sistema.

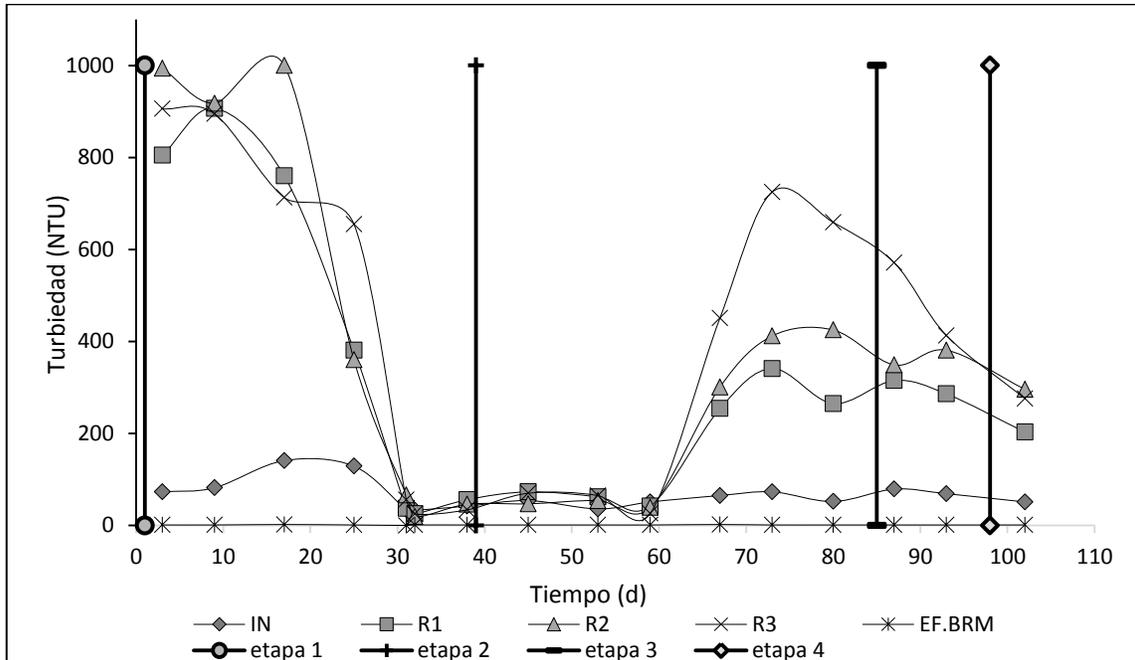


Figura 3.64 Comportamiento del Turbiedad durante el experimento.

En la Tabla 3.54 se muestra el desarrollo de la turbiedad en las cuatro etapas del proceso experimental y su remoción.

Tabla 3.54. Cuadro comparativo de la turbiedad durante el proceso experimental.

Turbiedad (NTU)					Remoción de turbiedad
Influente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM	
Etapas 1					
76±44	424±395	486±468	469±413	1±0.58	100%
Etapas 2					
55±13	172±129	213±187	333±319	1.17±0.41	100%
Etapas 3					
74±7	300±21	365±23	492±112	1±0	100%
Etapas 4					
51	203	296	276	1	100%

Color

El color es una característica organoléptica que a simple vista se puede detectar presencia de materia orgánica, y así estimar la condición del agua residual. Se clasifica en color real y color aparente, donde el aparente involucra la turbiedad y el real se establece filtrando la muestra.

En la Figura 3.6 se presenta los cambios de color aparente efectuados durante las cuatro etapas experimentales. En el influente se registró el color aparente de 606PtCo y 19PtCo en el efluente general.

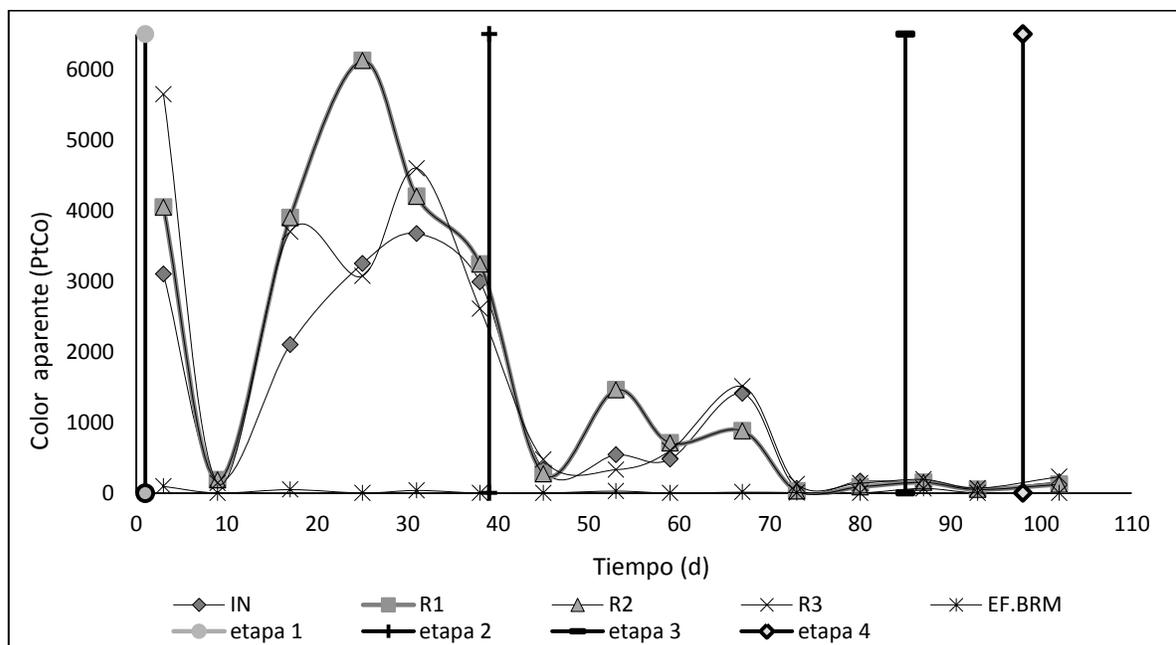


Figura 3.65 Comportamiento de color aparente durante el experimento.

Durante las cuatro etapas la remoción de color fue en el BRM, de igual manera que la remoción de SST y turbiedad, ya que estos tres parámetros van de la mano y son causados por los mismos residuos de la materia orgánica e inorgánica.

Se removió en la etapa cuatro el 100% de color aparente, en la etapa dos el 99%, en la etapa uno el 95% y por último, la etapa tres con el 78%. Esto se puede observar en la Tabla 3.55, así como los valores del color aparente que se presentaron en el proceso experimental.

Tabla 3.55 Cuadro comparativo del color aparente durante el proceso experimental.

Color aparente (PtCo)					
Influyente	Fase anaerobia	Fase anóxica	Fase aerobia	Efluente general BRM	Remoción del color
Etapas 1					
556±400	2549±1269	3616±1940	3296±1890	29±37	95%
Etapas 2					
895±1228	497±482	572±552	530±514	7.5±10	99%
Etapas 3					
146±111	102±63	99±71	130±86	32±45	78%
Etapas 4					
97	157	122	231	0	100%

Presión transmembrana

Es la fuerza impulsora para transportar material a través de la membrana, separando la biomasa y los sólidos suspendidos y coloidales.

La presión transmembrana no presentó problemas, fue de 24 ± 2.67 cmHg durante el proceso biológico (Figura 3.10), No se hubo dificultad de ensuciamiento de la membrana, debido al retrolavado.

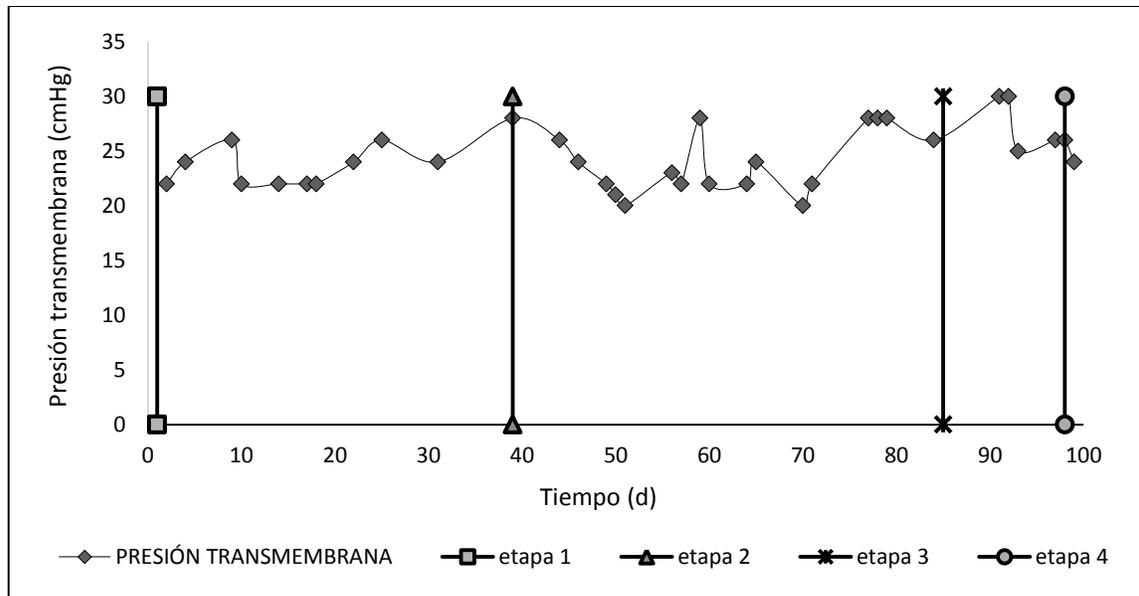


Figura 3.66 Comportamiento de la presión transmembrana durante el experimento.

En la Tabla 3.56 se puede ver la presión transmembrana durante las cuatro etapas experimentales.

Tabla 3.56 Presión transmembrana durante el proceso experimental.

Presión transmembrana (cmHg)
Etapa 1
23.4±1.65
Etapa 2
24±3
Etapa 3
28±3
Etapa 4
25±1.15

Caudal de salida

El caudal de salida fue de 4 ± 1.4 , durante la primera etapa estuvo cercano a los 3ml/min, en la etapa dos y tres oscilo de 1 hasta 9ml/min. (Figura 3.6).

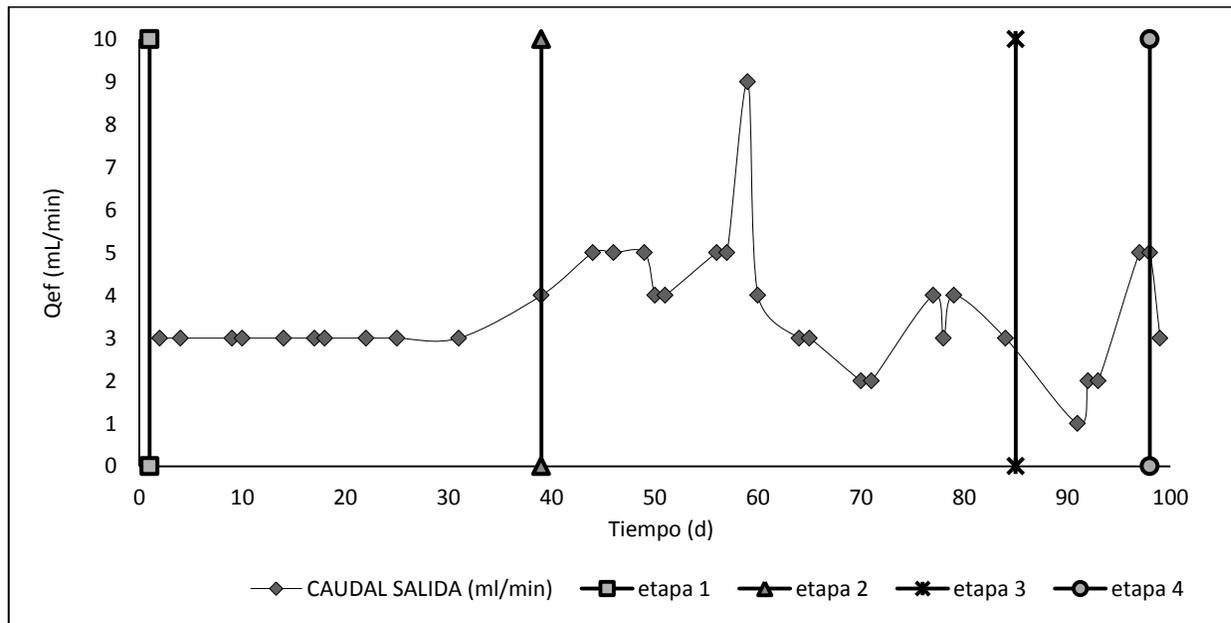


Figura 3.67 Comportamiento del caudal de salida durante el experimento.

En la Tabla 3.57 se muestran los caudales de salida del proceso biológico.

Tabla 3.57 Caudal de salida del sistema durante el proceso experimental.

Caudal salida (ml/min)
Etapa 1
3±0
Etapa 2
4.11±2
Etapa 3
2±0.82
Etapa 4
4±1

3.1.5 Oxidación avanzada utilizando H₂O₂, ácido peracético y ClO₂ y catalizada con luz UV.

Medición de metformina

Se realizó una curva de calibración para determinar la concentración de metformina por medio de absorbancia, que podemos observar en la Figura 3.68. Así mismo vemos la tendencia lineal de la concentración de la metformina en mg/mL con absorbancias del 0.1 a 3.5, se observa que a partir de 60 mg/mL hasta 100 mg/mL no hay cambios significativos en la absorbancia obtenida. De modo que es fácilmente rastreable la cantidad de metformina en el caudal en las tres diferentes cámaras que componen el reactor.

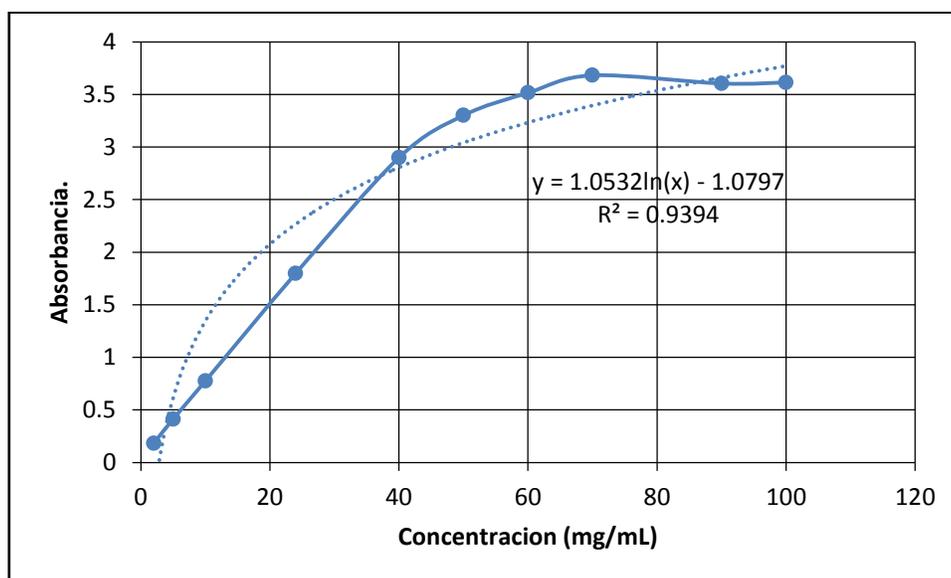


Figura 3.68 Curva de calibración de la Metformina.

Isotermas de adsorción

En la Figura 3.69, en la Figura 3.70 y en la Figura 3.71, se observan las isotermas de adsorción que se obtuvieron de los 3 tipos de carbón activado impregnado y sin impregnar de nitrato de plata. Se establecieron los parámetros de acuerdo a la siguiente fórmula para determinar el valor de las constantes de adsorción de la isoterma de Freundlich.

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

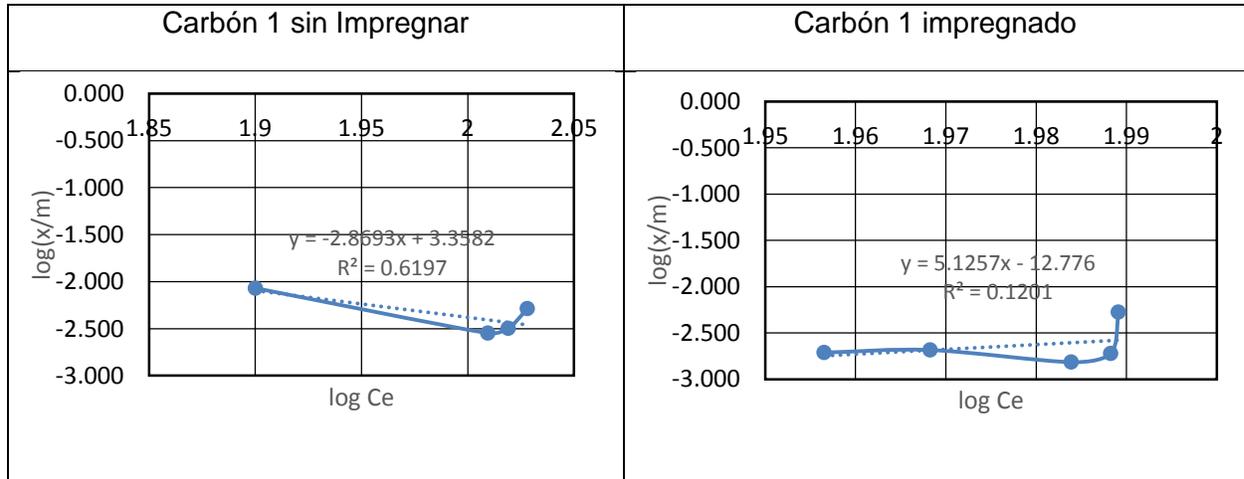


Figura 3.69 Carbón 1 impregnado y sin impregnar.

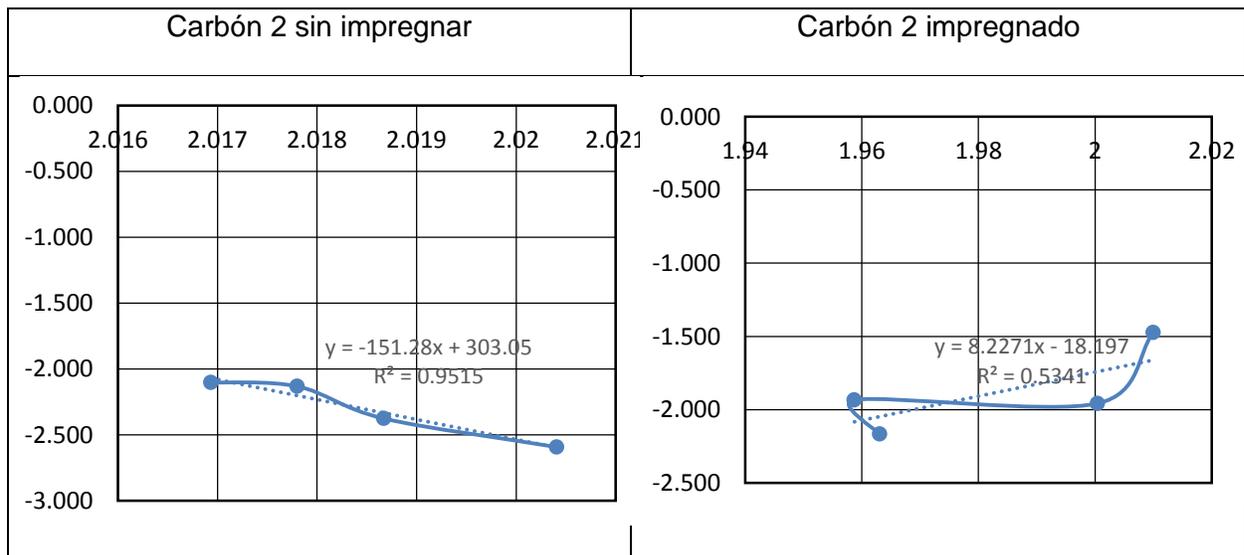
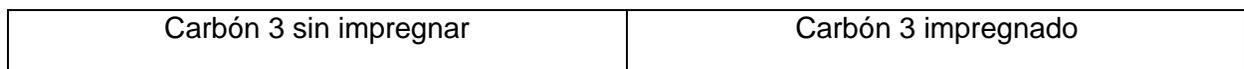


Figura 3.70 Carbón 2 impregnado y sin impregnar.



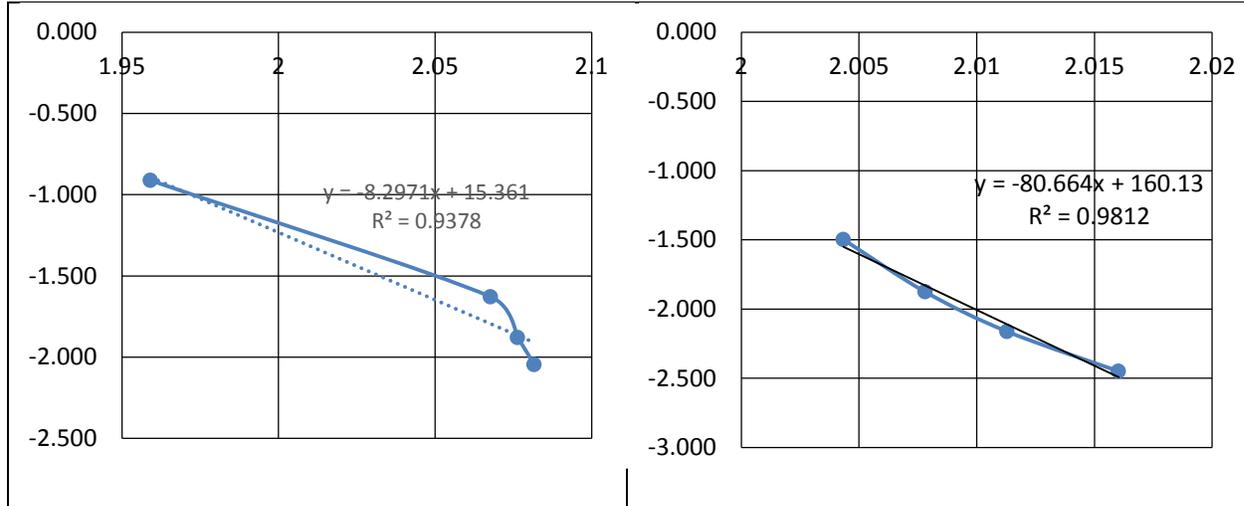


Figura 3.71 Carbón 3 impregnado y sin impregnar.

De los tres tipos de carbón activado en las versiones impregnadas con nitrato de plata y sin impregnar, los carbones 1 y 2 presentan una baja adsorción de, aún una vez sido impregnados con nitrato de plata. En comparación con ellos el carbón tipo 3 presenta una mejor adsorción de la metformina y mejora aún más una vez impregnada con nitrato de plata, presenta el mejor coeficiente de correlación alcanzando $r=0.9812$ (un valor muy cercano a 1) que se observa en el carbón activado tipo 3 impregnado con nitrato de plata (Figura 3.71), se determinó su uso para servir como adsorbente a lo largo del experimento. En la Tabla 3.58, observamos los valores de adsorción que presentan los seis tipos de carbón activado granular.

Tabla 3.58 Valores de adsorción.

1/n	Carbón 1	Carbón 2	Carbón 3
sin impregnar	-0,34851688	-0,00661026	-0,12052375
impregnado	0,1950959	0,1215502	-0,01239718

Como se observa en la Tabla 3.58 los valores de la constante que representa la velocidad de saturación del adsorbato ($1/n$) para cada uno de los tipos de carbón activado granular representan si la adsorción es favorable si estos valores se encuentran entre los rangos de $0 < 1/n < 1$ indican una adsorción favorable, como se aprecia claramente en los valores del carbón 3 impregnado y sin impregnar con nitrato de plata.

Remociones por cada proceso de oxidación

De acuerdo al diseño de experimentos mencionado anteriormente se realizaron 12 corridas experimentales, con las diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno (50, 133, 217, 300 mg/L) y diferentes condiciones de pH (3, 5 y 7), en la cual se obtuvieron las diferentes

remociones de acuerdo a la Figura 3.72. Se puede observar que este agente oxidante no remueve una cantidad importante de metformina. Sin embargo en las corridas 1, 4, 5 y 9 presentan una remoción del 30%, el mayor porcentaje de remoción obtenido con peróxido de hidrógeno. El porcentaje promedio de remoción bajo peróxido de hidrógeno como agente oxidante es de 20%.

En la cámara de contacto (barra azul) se observa la mayor remoción en comparación con las cámaras de fotólisis (barra roja) y adsorción (barra gris), debido a que no hay incrementos significativos en la remoción presente con esos métodos.

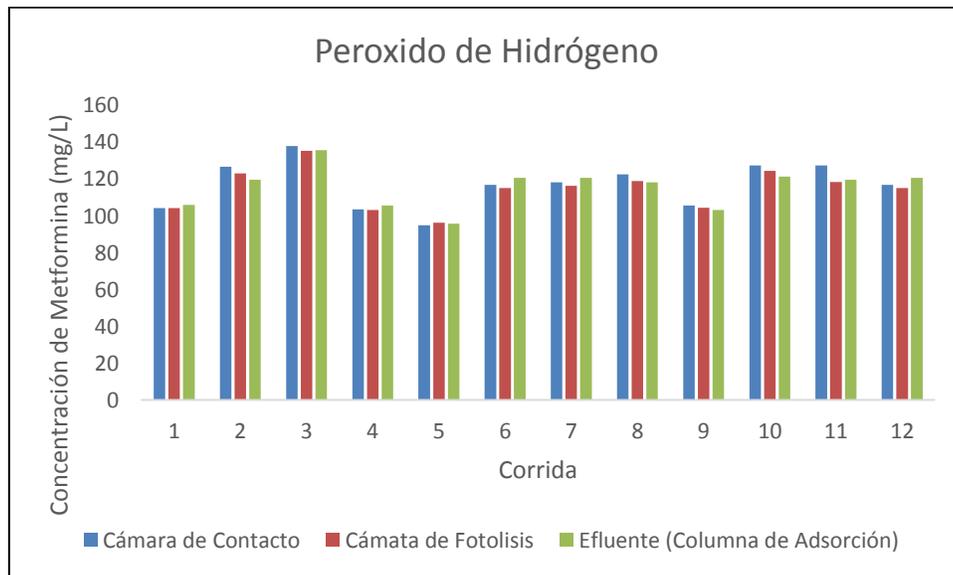


Figura 3.72 Remociones globales de metformina con peróxido de hidrógeno.

En el caso de las 12 corridas de ácido peracético se puede observar que en cuanto se le agrega la concentración del agente oxidante se presenta una disminución inmediata de metformina hasta 50 mg/L, siendo la corrida 12 en la cual se llega a una remoción de 70% (Figura 3.73). Es importante mencionar que el tratamiento con este agente oxidante es el que brinda el mayor porcentaje de remoción de metformina, en comparación con el peróxido de hidrógeno y dióxido de cloro.

Además se observó que la cámara de contacto, es claramente la cámara con mayor porcentaje de remoción de metformina en la corrida 6. A pesar de que con este agente oxidante se presenta la mayor remoción de metformina el porcentaje promedio de la remoción es de 40%.

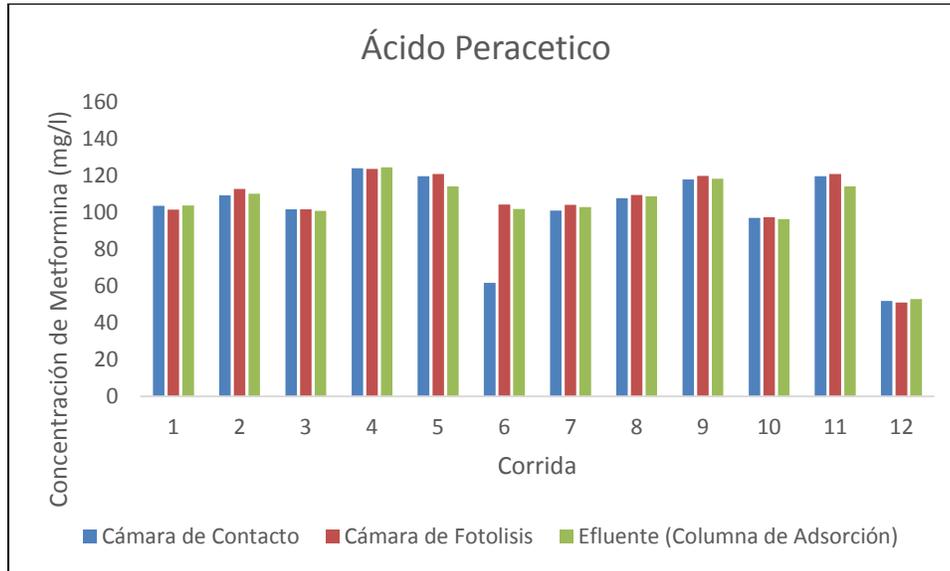


Figura 3.73 Remociones globales de metformina con ácido peracético

Las corridas con dióxido de cloro como agente oxidante, mostraron un 30% de remoción de metformina inmediatamente al agregarse la concentración del agente oxidante. En la Figura 3.74 podemos ver que la mayoría de las condiciones de las corridas nos dan el porcentaje de remoción de alrededor del 30% sin embargo este porcentaje de remoción es la mitad del 70% de remoción de metformina que se alcanzó con ácido peracético como agente oxidante, además se observa que el 30% de remoción es el mínimo que se obtiene en cualquiera de las 3 cámaras (contacto, de fotolisis y de adsorción).

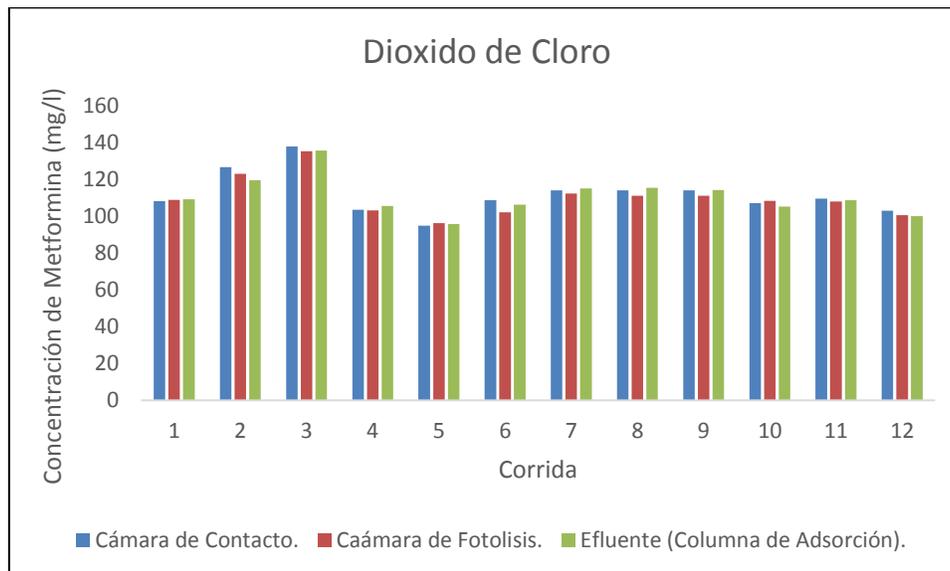


Figura 3.74. Remociones globales de metformina con ácido peracético

Superficie de respuesta

La superficie de respuesta obtenida en las diferentes corridas de los experimentos realizados con peróxido de hidrógeno, ácido peracético y dióxido de cloro como agentes oxidantes, además de las variaciones de pH de 3, 5 y 7 se muestra en la Figura 3.7. De acuerdo a la Figura 3.7, el ácido peracético fue el mejor agente oxidante para la remoción de metformina que se obtuvo de los experimentos, fue la del ácido peracético cuyo porcentaje de remoción de metformina alcanzó valores de hasta 70% con pH 3 y una concentración del agente oxidante de 50 mg/L, este porcentaje de remoción es el doble de remoción que se alcanzó con peróxido de hidrógeno y dióxido de cloro. Hay algunas variables que afectan la superficie de respuesta como el tamaño de las moléculas de metformina que no se adsorbían con el carbón activado granular y la temperatura que no se establecieron como variables de alto impacto.

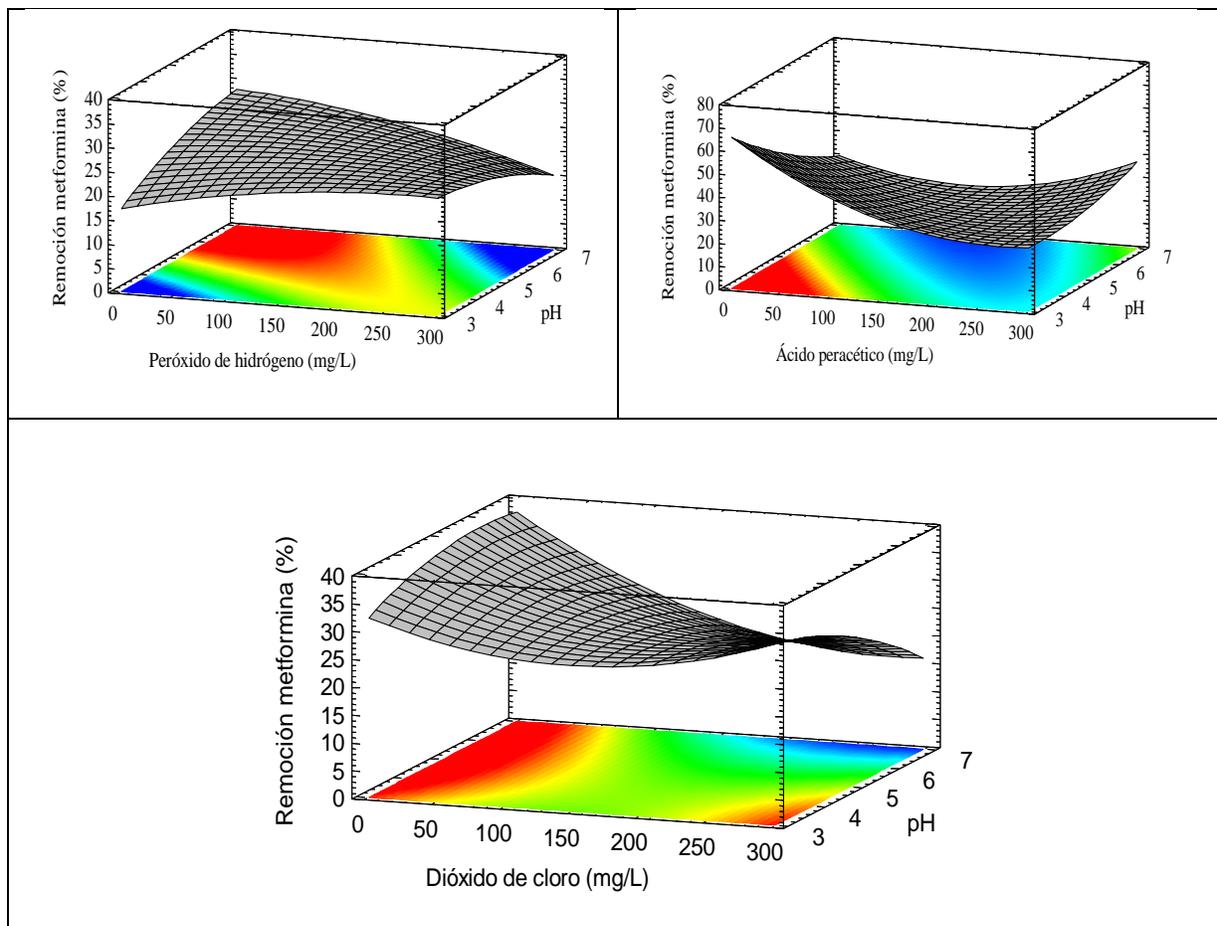


Figura 3.75 Superficie de respuesta para la remoción de metformina.

Remociones globales

En la Tabla 3.59, en la Tabla 3.60 y en la Tabla 3.61 se muestran las remociones globales en porcentaje de las 3 diferentes cámaras (tanque de contacto, cámara de fotólisis y columna de adsorción). Siendo la primer cámara donde se presenta el mayor porcentaje de remoción.

Tabla 3.59 Remociones globales por cámara (tanque de contacto, fotólisis y columna de adsorción.), con peróxido de hidrógeno.

Peróxido de Hidrógeno.			
CORRIDA	Tanque de contacto (% Remoción)	Cámara fotólisis (% Remoción)	Efluente(Columna adsorción) (%Remoción)
1	30,5	0,1	1,7
2	15,6	2,9	2,8
3	8,0	1,9	0,3
4	31,0	0,2	2,3
5	36,7	1,4	0,6
6	22,0	1,6	4,8
7	21,1	1,7	3,8
8	18,2	2,9	0,5
9	29,6	1,1	1,1
10	14,9	2,4	2,4
11	14,9	7,0	1,0
12	22,0	1,6	4,8

El mayor porcentaje de remoción de metformina alcanzado con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, en la cámara de contacto fue de 39% como puede observarse en la corrida 5, alcanzando un porcentaje de 36% solo en la primer cámara de contacto y un porcentaje mínimo de 8% (Tabla 3.59).

Además el porcentaje máximo alcanzado en la cámara de fotólisis es de 7% que se observa en la corrida 12 y el porcentaje de remoción mínimo en esta cámara fue de 0.1% en la corrida 1. Para la última cámara (columna de adsorción) el mayor porcentaje de remoción fue de 4.8% que se muestra en las corridas 6 y 12, el menor porcentaje de remoción fue de 0.3% en la corrida 3.

Tabla 3.60 Remociones globales por cámara (tanque de contacto, fotólisis y columna de adsorción), con ácido peracético.

Ácido peracético			
CORRIDA	Tanque de contacto (% Remoción)	Cámara fotólisis (% Remoción)	Efluente(Columna adsorción) (%Remoción)
1	30,9	2,1	2,2
2	27,1	3,0	2,2
3	32,1	0,0	0,9
4	17,3	0,2	0,6
5	20,2	1,0	5,6
6	58,7	8,5	2,3
7	32,6	3,0	1,2
8	28,1	1,6	0,6
9	21,3	1,6	1,3
10	35,3	0,3	0,9
11	20,2	1,0	5,6
12	65,3	1,9	3,8

En la Tabla 3.60 podemos observar los porcentajes De remoción de metformina utilizando como agente oxidante al ácido peracético, el porcentaje más alto de remoción es el de la corrida 12 de 71% que además es el mayor porcentaje alcanzado con los tres diferentes agentes oxidantes (ácido peracético, dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno). Además alcanzo un porcentaje mínimo de 17% en la corrida 4.

El mayor porcentaje de remoción alcanzado en la cámara de fotólisis fue de 8% en la corrida 6 y no hubo remoción de metformina en la corrida 3. En la última cámara (columna de adsorción) el mayor porcentaje de remoción fue de 5.6% en las corridas 5 y 11, el menor porcentaje fue de 0.5% en la corrida 8.

Tabla 3.61 Remociones globales por cámara (tanque de contacto, fotolisis y columna de adsorción), con dióxido de cloro.

Dióxido de cloro			
CORRIDA	Tanque de contacto (% Remoción)	Cámara fotolisis (% Remoción)	Efluente(Columna adsorción) (%Remoción)
1	27,8	0,6	0,4
2	15,5	2,9	2,8
3	8,0	1,9	0,3
4	30,9	0,2	2,3
5	36,6	1,4	0,6
6	27,4	6,1	4,1
7	23,9	1,5	2,5
8	23,9	2,5	3,9
9	23,9	2,5	2,8
10	28,5	1,1	2,7
11	26,9	1,4	0,6
12	31,3	2,3	0,6

El mayor porcentaje de remoción alcanzado con dióxido de cloro como agente oxidante que se observa en la Tabla 3.61 es de 38.7% que se logró obtener en la corrida 5. En esta tabla también se observa que el porcentaje máximo en la cámara de contacto es de 36% con un porcentaje mínimo de 8%. El mayor porcentaje de remoción alcanzado en la cámara de fotolisis es de 6.1% en la corrida 6 y el menor de 0.2% en la corrida 4. Y en mayor porcentaje de remoción alcanzado en la tercera cámara fue de 4% alcanzado en la corrida 6 y el menor de 0.3% en la corrida 3.

En los procesos de oxidación avanzada, se involucran especies altamente oxidantes como lo es el ácido peracético, dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno, que son los que degradan fácilmente la materia orgánica. Formando principalmente radicales hidroxilo, estos radicales oxidan la materia orgánica mediante la extracción de hidrógeno. Es por esa razón que en el tanque de contacto, se puede observar que al agregar los oxidantes se degrada la mayor cantidad de metformina, principalmente en el caso de ácido peracético (Tabla 3.60). Cabe mencionar que la velocidad de oxidación de los contaminantes depende de la concentración

del agente oxidante, la concentración de oxígeno y la concentración del contaminante. Así como muchos factores pueden afectar el desempeño del radical como el pH, la temperatura, la presencia de iones además de la naturaleza del contaminante a degradar (Parsons, 2004).

En la cámara de adsorción, la remoción de metformina no es efectiva, debido que la capacidad del carbón activado es baja por los diferentes factores como lo son el peso molecular de la metformina, su alta solubilidad, la concentración utilizada así como el pH.

En las Figuras 3.76 a 3.82 se muestran las relaciones de la concentración de metformina removida durante los últimos 5 minutos de cada corrida experimental.

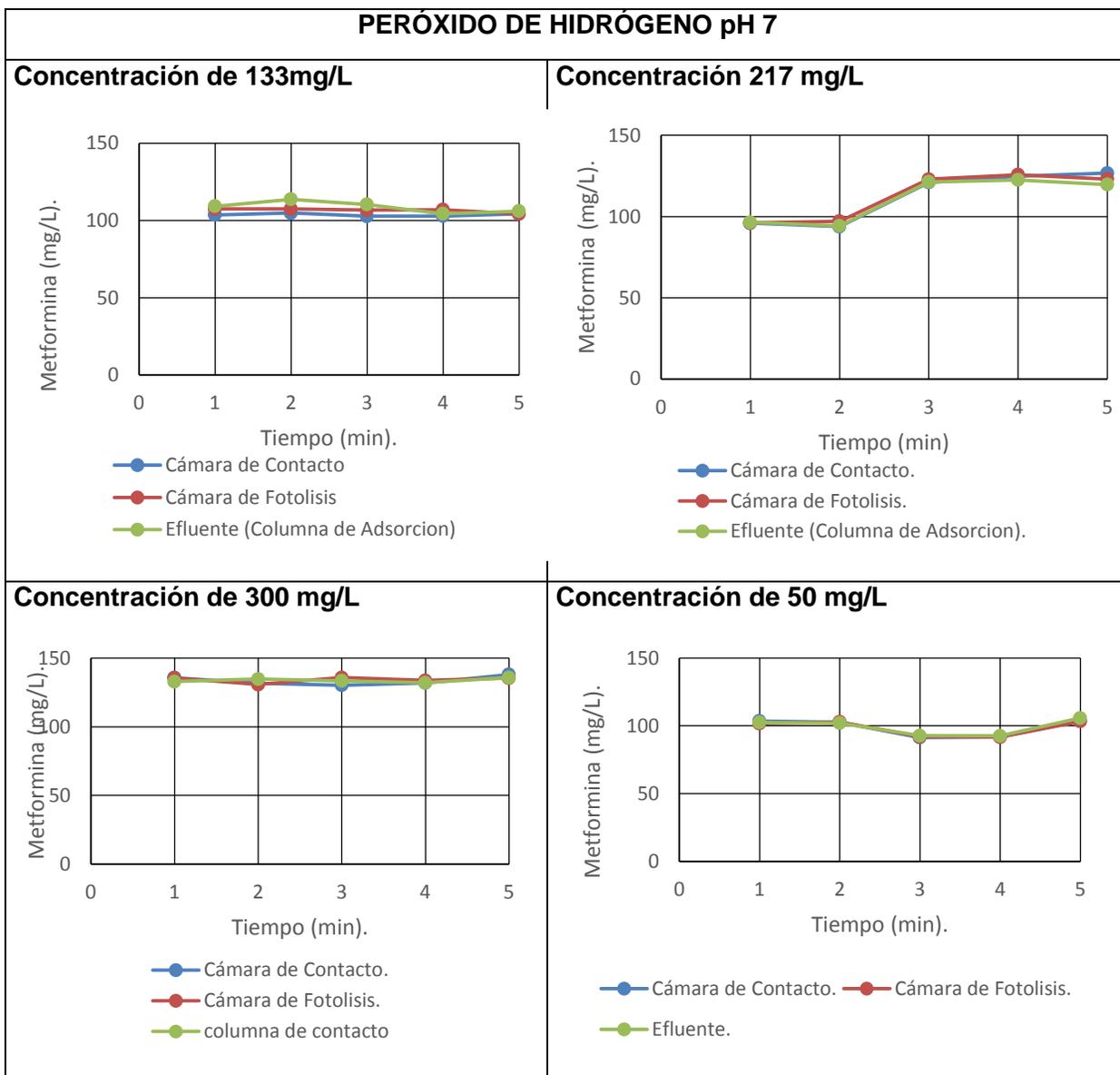


Figura 3.76 Remoción de metformina con peróxido de hidrógeno en los últimos 5 minutos, con un pH de 7.

En la Figura 3.76 podemos observar en las gráficas la remoción de la metformina que se obtiene a partir de las condiciones específicas de tratar el proceso con el agente oxidante fue el peróxido de hidrógeno así como la condición de pH neutro de 7 y el muestreo cada minuto durante los últimos 5 minutos.

Se observa que no hay remoción significativa de metformina entre cada corrida ya que el valor de la concentración de metformina oscila entre 110 y 140 mg/L. Se observa el mismo comportamiento en cada una de las 3 cámaras de remoción de metformina.

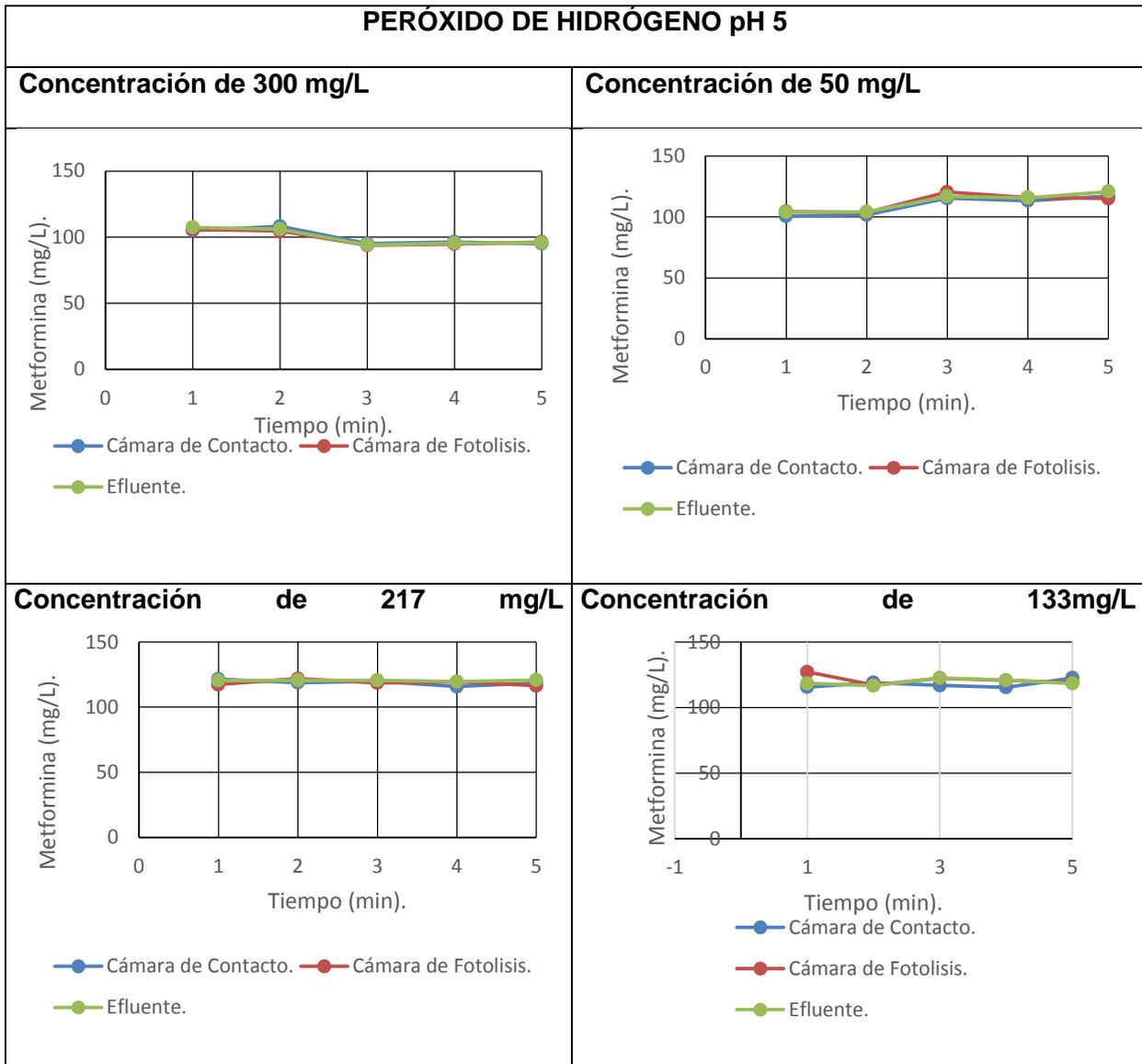


Figura 3.77 Remoción de metformina con peróxido de hidrógeno en los últimos 5 minutos, con un pH de 5.

En la Figura 3. podemos observar que durante los últimos 5 minutos tomando una muestra cada minuto y removiendo con peróxido de hidrógeno como agente oxidante y con un pH de 5, ligeramente ácido no hay un nivel de remoción significativo ya que los valores de la concentración de metformina se encuentran dentro del rango de 115 y 130 mg/L de metformina. Así mismo podemos ver que no ay cambios al cambiar de cámara de contacto a la cámara de fotolisis y de esta al efluente.

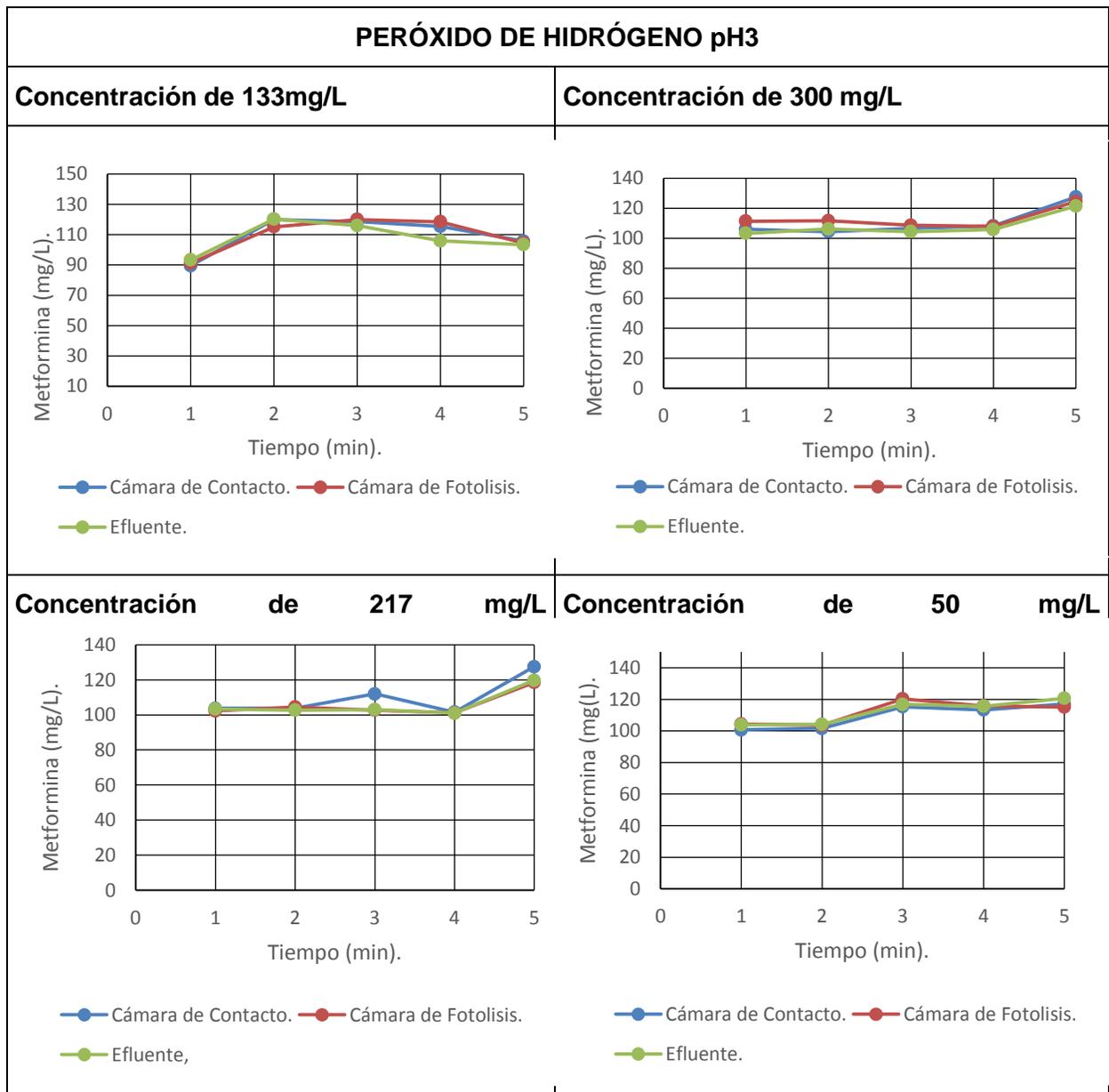


Figura 3.78 Remoción de metformina con peróxido de hidrógeno en los últimos 5 minutos, con un pH de 3.

En la Figura 3.78, se aprecia en pH de 3 un pH ácido, y con peróxido de hidrógeno como agente oxidante que la remoción de metformina es la mayor alcanzada con este agente oxidante disminuyendo de 110 a 90 mg/L de metformina, sin embargo sigue siendo un

resultado no significativo en cuanto a los porcentajes de retención de metformina no muestra cambios al cambiar de cámara ya sea en la primera o al final.

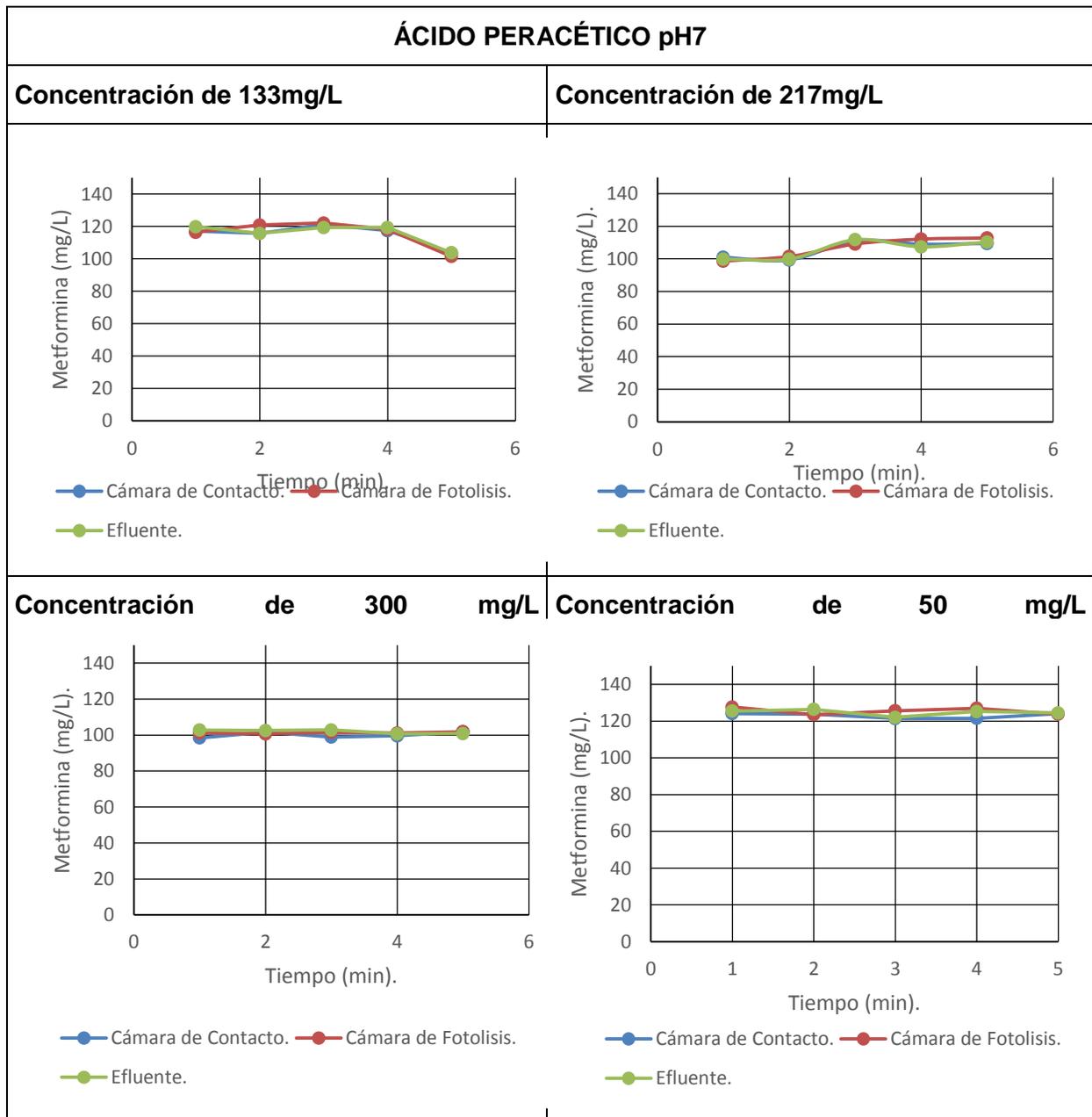


Figura 29 Remoción de metformina con ácido peracético en los últimos 5 minutos, con un pH de 7.

En la Figura 29, se observa la remoción de la metformina a un pH de 7, con ácido peracético como agente oxidante. En los puntos tomados cada minuto durante los últimos 5 minutos en estas condiciones no se observa un cambio en significativo en la remoción de metformina ni

entre corridas ni en la misma en las diferentes cámaras del reactor ya que se observa la misma tendencia.

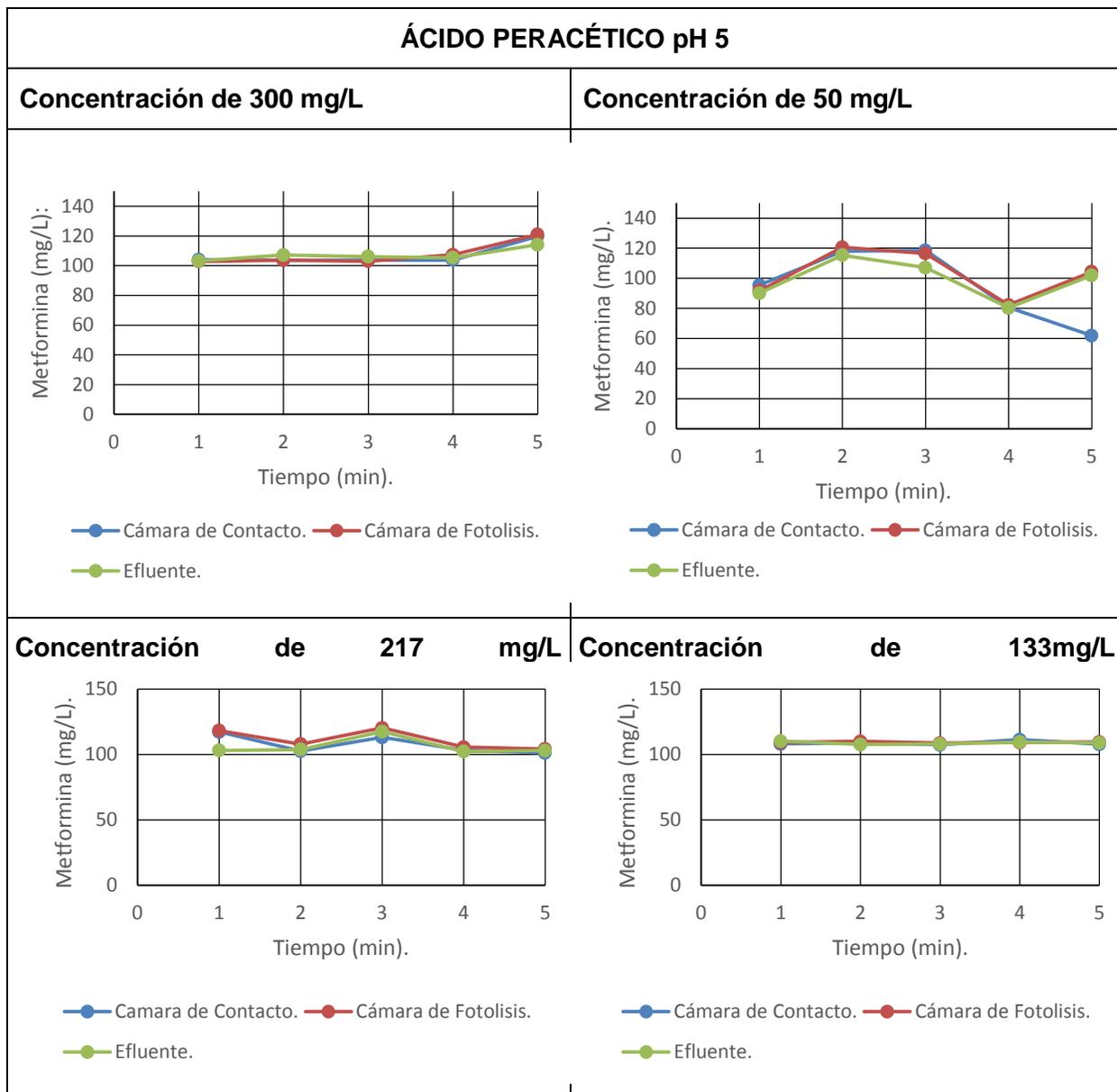


Figura 3.80 Remoción de metformina con ácido peracético en los últimos 5 minutos, con un pH de 5.

En la Figura 3.80, se muestran los resultados de la remoción de la metformina con muestras cada minuto durante los últimos 5 minutos y usando ácido peracético en un pH de 5. El comportamiento de la remoción no presenta un cambio significativo en la mayoría de las corridas, sin embargo en el panel superior derecho se observa una concentración de metformina de 60 mg/L además también se observa una diferencia entre la primer cámara (de contacto) y las cámaras posteriores.

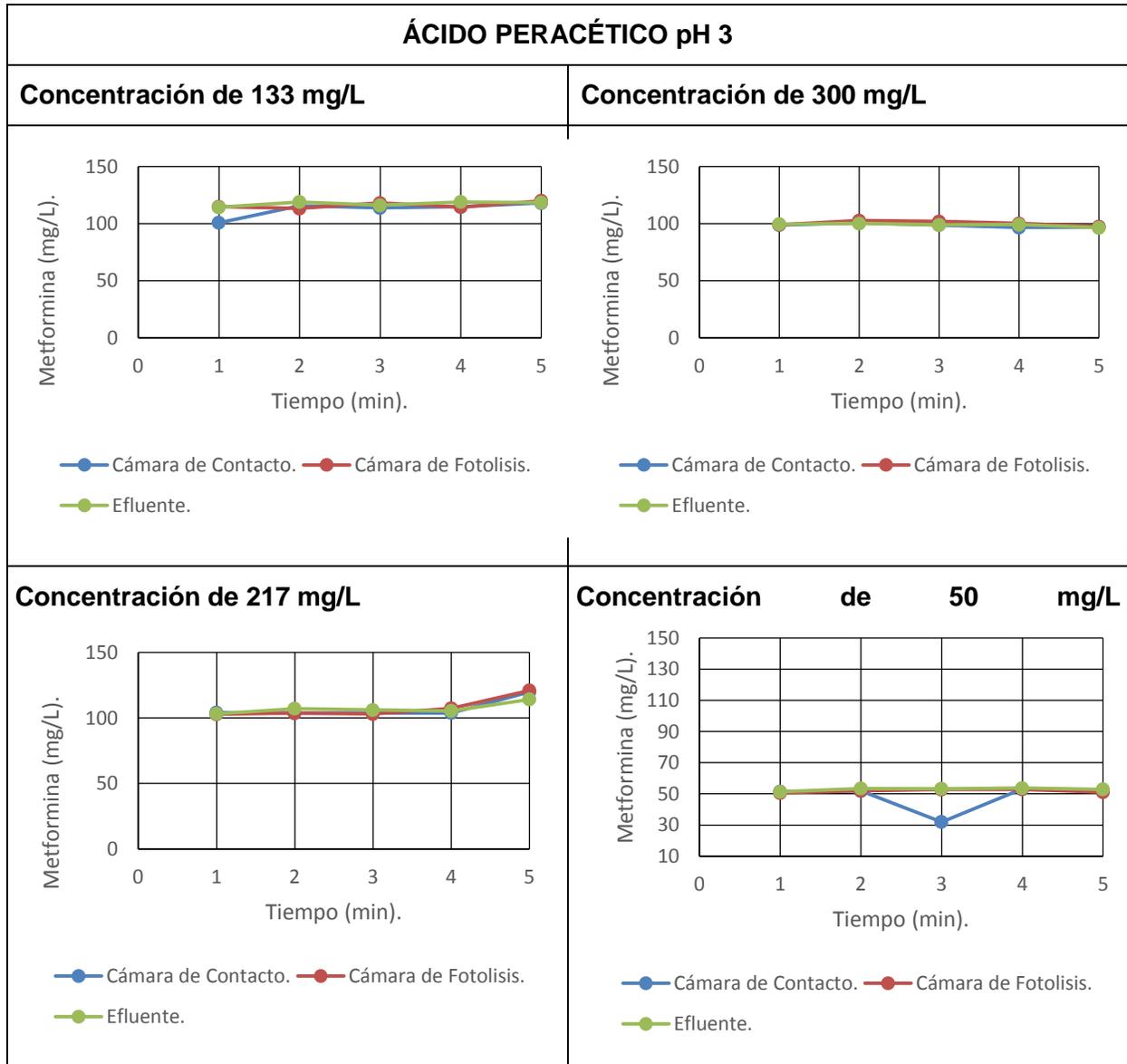


Figura 3.81 Remoción de metformina con ácido peracético en los últimos 5 minutos, con un pH de 3.

En la Figura 3.8 se muestran los resultados de remoción obtenidas de las corridas con ácido peracético como agente oxidante a un pH de 3, con muestras tomadas cada minuto durante los últimos 5 minutos. En las que la única con una remoción alta es la corrida del panel inferior derecho que alcanza una concentración de metformina de 30 mg/L, además de mostrar una diferencia entre la cámara de contacto con la de fotolisis y la columna de adsorción presente en el efluente.

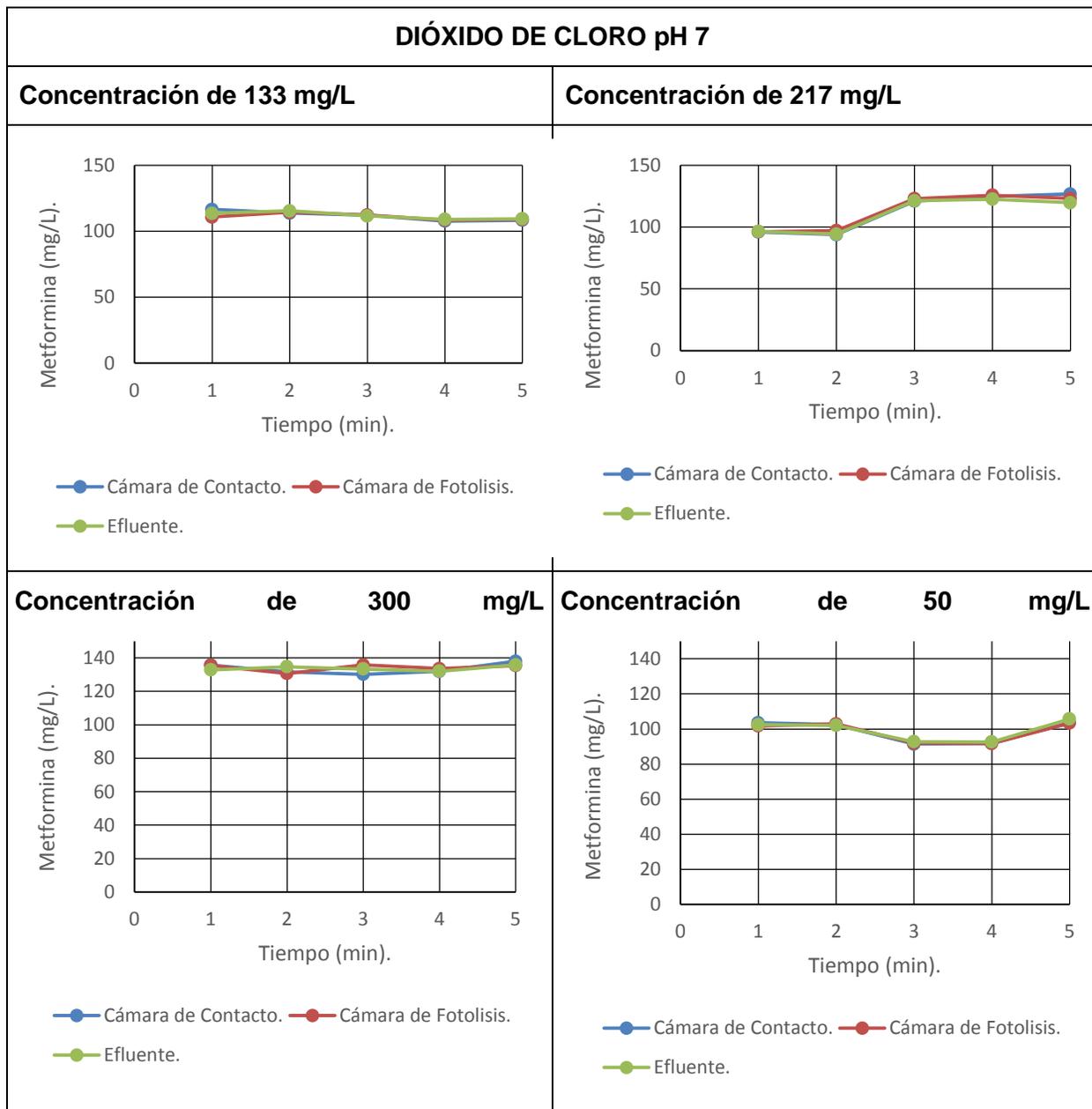


Figura 3.82 Remoción de metformina con dióxido de cloro en los últimos 5 minutos, con un pH de 7.

La remoción de metformina en las diferentes corridas usando dióxido de cloro y un pH de 7, y tomando una muestra cada minuto durante los últimos 5 minutos como se observa en la Figura 3.8, no muestran diferencias significativas ya que el comportamiento es similar entre corridas y entre las diferentes cámaras del reactor oscilando una concentración de metformina cercana a los 120 mg/L.

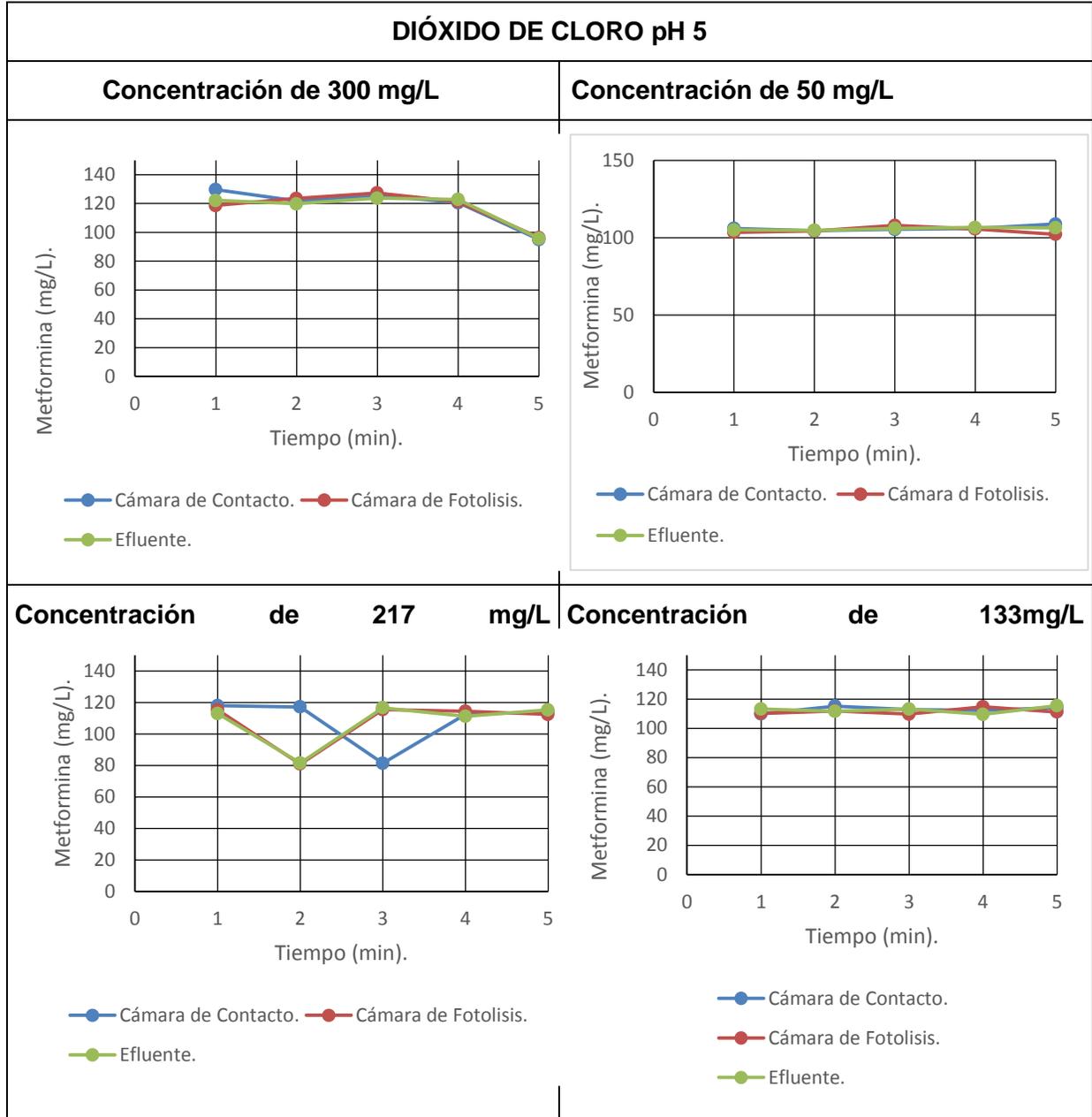


Figura 3.83 Remoción de metformina con dióxido de cloro en los últimos 5 minutos, con un pH de 5.

En condiciones de pH 5 ligeramente ácido, y usando como agente oxidante dióxido de cloro, tomando muestras cada minuto durante los últimos 5 minutos como se observa en la Figura 3.8, solo en el panel inferior izquierdo parecen observarse cambios de remoción significativos ya que se logra alcanzar una concentración de metformina de 80 mg/L y no solo en la macara de contacto sino también en la cámara de fotolisis.

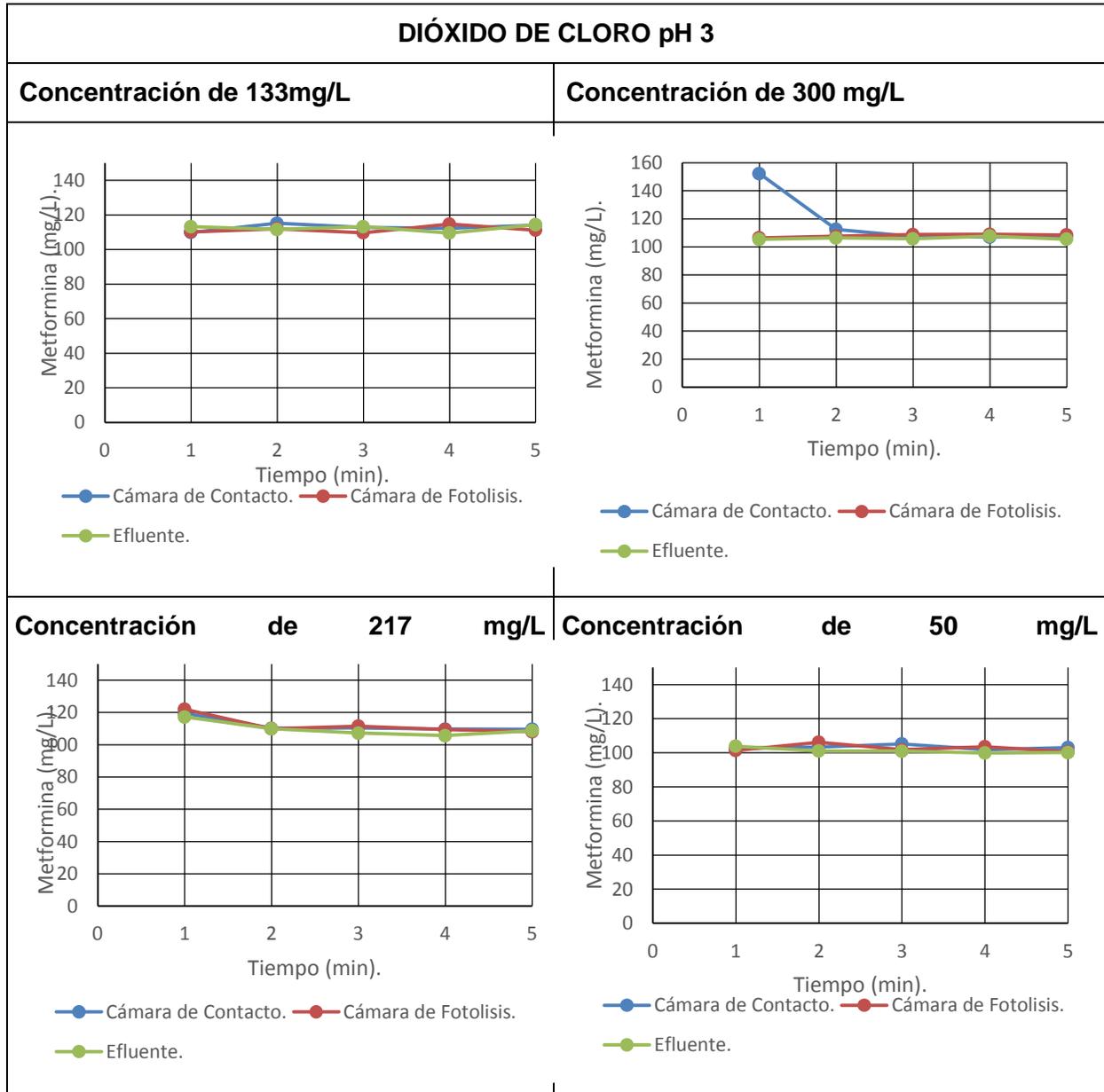


Figura 3.84 Remoción de metformina con dióxido de cloro en los últimos 5 minutos, con un pH de 3.

La remoción de la metformina usando como agente oxidante dióxido de cloro con un pH ácido de 3, tomando muestra cada minuto durante los últimos 5 minutos se observa en la Figura 3.85. En la cual no se observa diferencias en la concentración de metformina entre las corridas ni tampoco se observan diferencias significativas entre las tres diferentes cámaras del reactor, ya que los valores oscilan entre los 100 mg/L de metformina.

Concentraciones de peróxido de hidrógeno, ácido peracético y dióxido de cloro

Se realizaron ensayos de cuantificación de los diferentes compuestos oxidantes para conocer su concentración en las diferentes cámaras.

Como se puede observar en la Tabla 3.62, en la Tabla 3.63 y en la Tabla 3.64 la concentración de los agentes oxidantes en mg/L, disminuyen conforme avanzan a las siguientes cámaras, esto debido a que los radicales OH se encuentran interaccionando con la molécula de metformina descomponiéndola en moléculas pequeñas con residuos nitrogenados. La mayor concentración de peróxido de hidrógeno se obtuvo fue de 150 mg/L en la cámara uno (tanque de contacto), de 120 mg/L en la cámara de fotólisis y de 105 mg/L en la última cámara (columna de adsorción). Por otro lado las máximas concentraciones se obtuvieron utilizando como agente oxidante al ácido de peracético, en la cámara de contacto fue de 722 mg/L, en la segunda cámara (fotólisis) se alcanzó una concentración de 684 mg/L y en la tercer cámara (columna de adsorción) se alcanzó 646 mg/L. al utilizar como agente oxidante al dióxido de cloro se alcanzó en la cámara de contacto 389 mg/L, en la segunda cámara (fotólisis) se alcanzó 283 mg/L y en la columna adsorción se alcanzó 248 mg/L. Sin embargo estas concentraciones en su mayoría son alcanzadas al administrar 133 mg/L, y en las corridas con 50 mg/L la acumulación es del dos a siete veces en comparación con las altas concentraciones que son del doble o triple.

En la Tabla 3.65 podemos observar la concentración de los contaminantes nitrogenados removidos como lo son el Nitrógeno amoniacal, los nitratos y los nitritos a lo largo de las diferentes corridas utilizando como agente oxidante al peróxido de hidrógeno y con una variación de pH de 7, 5 y 3. Se observa que las mayores concentraciones de remoción se dan en las corridas con una alta concentración de peróxido de hidrógeno, por ejemplo las de 217 mg/L, en donde se alcanzan sumas de 20 a 37 mg/L. Sin embargo en donde se alcanzan mejores remociones al igual en el caso de la metformina es a bajas concentraciones 50 mg/L en donde se alcanzan también valores de alrededor de 20 mg/L. Usando peróxido de hidrógeno la mejor corrida se dio con 50 mg/L a pH 7, donde la remoción en las diferentes cámaras también fue similar como se ve en la primer cámara (de contacto) se alcanzó 19.2 mg/L, en la segunda cámara (fotólisis) fue de 14.5 mg/L y en la tercer cámara (columna de adsorción) 23.8 mg/L, y pueden observar que los nitratos son los más removidos.

Se observa en la Tabla 3.66, la concentración de los contaminantes nitrogenados removidos, el Nitrógeno amoniacal, los nitratos y los nitritos a lo largo de las diferentes corridas utilizando como agente oxidante al ácido peracético en concentraciones variadas y con un pH de 7, 5 y 3. Se observa que las mayores concentraciones de remoción se dan en las corridas con una alta concentración de ácido peracético, por ejemplo las de 300 y 217 mg/L, en donde se alcanzan sumas de 80 a 100 mg/L. Sin embargo en donde alcanzamos mejores remociones al igual que caso de la metformina es a bajas concentraciones 50mg/L en donde se alcanzan valores de alrededor de 20 mg/L que es la relación obtenida en las concentraciones altas, a pesar de que difiere el pH. Usando ácido peracético la mejor corrida se dio con 50 mg/L a pH 7, en donde la remoción en las diferentes cámaras también fue similar como pueden ver en la primer cámara (de contacto) se alcanzó 24 mg/L, en la segunda cámara (fotólisis) fue de 19.4 mg/L y en la tercer cámara (columna de adsorción) 19.2 mg/L, y pueden observar que los nitratos son los más removidos.

Tabla 3.62 Concentración de peróxido de hidrógeno.

Concentración de peróxido de hidrógeno (mg/L)			
Concentración	Tanque de contacto	Cámara de Fotolisis	Efluente (columna de adsorción)
133	75	50	25
217	135	120	105
300	125	110	95
50	15	5	0
300	150	115	95
50	20	10	5
217	115	90	75
133	85	65	60
133	85	65	60
300	105	85	65
217	85	65	45
50	20	10	5

En el caso del uso de dióxido de cloro como agente oxidante (Tabla 3.67) para la remoción de contaminantes nitrogenados Nitrógeno amoniacal, los nitratos y los nitritos a lo largo de las diferentes corridas variando la concentración de dióxido de cloro además del pH de 7, 5 y 3. Se observa que las mayores concentraciones de remoción se dan en las corridas con una alta concentración de ácido peracético, por ejemplo las de 300 mg/L en donde se alcanzan sumas de 110 y 178 mg/L. Sin embargo en donde alcanzamos mejores remociones al igual que caso de la metformina es a bajas concentraciones 50mg/L en donde se alcanzan valores de alrededor de 80 mg/L que es la relación obtenida en las concentraciones altas a pesar de que difiere el pH. La mejor corrida se dio con 50 mg/L alcanzando 88.8 mg/L en la primer cámara, 48.95 mg/L en la segunda y 58.75 mg/L en la tercera.

Tabla 3.63 Concentración de ácido peracético.

Concentración de ácido peracético (mg/L)			
Concentración	Tanque de contacto	Cámara de Fotólisis	Efluente (columna de adsorción)
133	418	304	266
217	494	380	304
300	608	456	380
50	190	114	76
300	646	494	418
50	418	380	380
217	646	532	570
133	456	380	342
133	723	684	646
300	646	570	570
217	494	380	304
50	380	380	304

Tabla 3.64 Concentración de dióxido de cloro.

Concentración de dióxido de cloro (mg/L)			
Concentración	Tanque de contacto	Cámara de Fotólisis	Efluente (columna de adsorción)
133	380	284	248
217	71	35	35
300	106	71	35
50	71	35	35
300	71	35	35
50	35	35	35
217	106	71	35
133	213	71	35
133	106	71	35
300	106	71	35
217	71	71	35
50	71	71	35

Tabla 3.65 Concentración de contaminantes nitrogenados de la reacción de peróxido de hidrógeno.

Peróxido													
Concentración		Tanque de contacto (mg/L)				Cámara fotólisis (mg/L)				Efluente (Columna adsorción) (mg/L)			
mg/L	pH	N. Amoniacal	Nitritos	Nitratos	Suma	N. Amoniacal	Nitritos	Nitratos	Suma	N. Amoniacal	Nitritos	Nitratos	Suma
133	7	1,3	5	7,8	14,1	1,8	1	4,6	7,4	2,1	8	4,1	14,2
217	7	1,2	4	4,2	9,4	0,9	5	7,6	13,5	0,9	6	30,4	37,3
300	7	0,1	4	4,2	8,3	0,1	5	7,6	12,6	0,2	6	8	14,2
50	7	2,3	0	16,9	19,2	2,4	4	8,1	14,5	3,2	12	8,7	23,9
300	5	1,6	0	2,9	4,5	2,2	4	4,1	10,3	1,3	5	5	11,3
50	5	1,1	1	5,9	8,1	2,3	10	4,3	16,6	0,6	3	3,6	7,2
217	5	1,4	5	20,7	27,1	1,6	6	15,9	23,5	1,1	7	4,1	12,1
133	5	1,3	4	11	16,3	1,5	5	7,5	14,0	1,1	5	4,1	10,2
133	3	1,2	5	4,1	10,3	2	3	5,4	10,4	1,8	3	4,6	9,4
300	3	1	3	5,2	9,2	0,6	3	5,6	9,2	0,8	7	6,8	14,6
217	3	3,5	2	3,9	9,4	2,6	8	5,3	15,9	3,2	7	3,6	13,8
50	3	1,1	1	5,7	7,7	2,5	10	4,6	17,1	0,6	3	4,4	8,0

Tabla 3.66 Concentración de contaminantes nitrogenados de la reacción de ácido peracético.

Ácido Peracético													
Concentración		Tanque de contacto (mg/L)				Cámara fotólisis (mg/L)				Efluente (Columna adsorción) (mg/L)			
mg/L	pH	N. Amoniacal	Nitritos	Nitratos	Suma	N. Amoniacal	Nitritos	Nitratos	Suma	N. Amoniacal	Nitritos	Nitratos	Suma
133	7	1,4	3	27	31,4	1,7	3	18,9	23,6	2,7	3	4,1	9,8
217	7	1,7	6	38	45,7	2	2	37,8	41,8	1,6	4	60	65,6
300	7	1,5	3	102	106,5	2,3	0	72,5	74,8	1,8	1	77,5	80,3
50	7	1,9	5	17,1	24	1,5	1	16,9	19,4	2,2	2	15	19,2
300	5	1,7	2	49	52,7	2,7	4	39	45,7	1,7	2	55,5	59,2
50	5	0,6	5	10,6	16,2	0,9	5	7,6	13,5	1	5	10,2	16,2
217	5	0,6	4	92	96,6	1,1	2	107	110,1	1,2	2	54,5	57,7
133	5	0,7	4	18,4	23,1	1,1	6	21,4	28,5	1,6	6	10,9	18,5
133	3	0,6	1	14	15,6	1,4	2	9,8	13,2	0,9	2	11,2	14,1
300	3	0,7	1	81	82,7	1,2	3	91	95,2	1,9	1	5	7,9
217	3	0,7	2	19,5	22,2	1,1	8	26,5	35,6	1,6	7	18	26,6
50	3	1,6	5	13	19,6	1,5	2	7,7	11,3	1,7	4	14,5	20,2

Tabla 3.67 Concentración de contaminantes nitrogenados de la reacción de dióxido de cloro.

Dióxido de Cloro													
Concentración		Tanque de contacto (mg/L)				Cámara fotólisis (mg/L)				Efluente (Columna adsorción) (mg/L)			
mg/L	pH	N. Amoniacal	Nitritos	Nitratos	Suma	N. Amoniacal	Nitritos	Nitratos	Suma.	N. Amoniacal	Nitritos	Nitratos	Suma
133	7	2	3	75,5	80,5	2,1	2	74	78,1	2,4	2	79,5	83,9
217	7	1,2	4	21	26,2	0,9	5	62,5	68,4	0,9	0	67,5	68,4
300	7	0,1	4	21	25,1	0,1	5	38	43,1	0,2	6	40	46,2
50	7	2,3	0	84,5	86,8	2,4	4	40,5	46,9	3,2	12	43,5	58,7
300	5	2,3	0	175,5	177,8	2,2	1	173	176,2	2,3	2	174,5	178,8
50	5	2,7	12	55,5	70,2	2,4	4	41	47,4	2,8	5	54	61,8
217	5	0,1	4	82,5	86,6	0,3	2	81	83,3	1,1	2	83	86,1
133	5	1,3	4	48	53,3	1,2	3	50	54,2	1,5	2	50	53,5
133	3	3,1	5	53	61,1	2,7	3	81,5	87,2	2,3	10	52	64,3
300	3	1,2	8	163	172,2	1,5	1	110,5	113,1	2,6	9	52	63,6
217	3	2,1	3	83	88,1	0,8	2	86	88,8	0,8	4	59	63,8
50	3	1,1	3	46	50,1	1,4	3	59	63,4	1	1	37	39

En base a las mejores concentraciones de remoción de metformina se tomaron las mejores condiciones a pesar de que los compuestos nitrogenados presentaban mejor remoción a pH 7 y no a pH ácido de 3 como en caso de la metformina.

Tabla 3.68 Mejores condiciones de operación.

Contaminante	Influyente	Mejor condición de operación		
		TRH = 60 min		
		H2O2 = 50mg/L pH 3		
		Ácido peracético = 50 mg/L pH= 3		
		Dióxido de cloro =50 mg/L pH=3		
		Efluente		
		Peróxido+UV+A dsorción	Ácido peracético+UV +adsorción	Dióxido de cloro+UV+adsorción
Metformina (mg/L)	150			
Remoción		19	65	33
Nitrógeno amoniacoal (mg/L)	0,52	0,6	1,7	2
Nitritos (mg/L)	1	3	4	1
Nitratos (mg/L)	10	4,4	14,5	37

En la Tabla 3.68, se presentan las condiciones en las que se obtuvieron los mejores porcentajes de remoción para los diferentes contaminantes, con el tratamiento de los 3 diferentes tipos de técnicas de remoción oxidación avanzada, fotocatalisis y adsorción.

La remoción de la metformina en las diferentes cámaras en las que se probaron procesos de oxidación avanzada, fotocatalisis y adsorción nos brindaron primeramente un parámetro general para la eliminación de la metformina en un caudal de agua, esto es representado en las tablas de remoción total, en las que ve representado el nivel de remoción siendo el proceso de oxidación avanzada el de mayor impacto ya que los

valores de remoción van desde el 30 al 70%, en comparación con los procesos de fotocátalisis (UV) y adsorción (carbón activado), en cuyo caso se alcanzaron valores máximos de remoción del 8%. A pesar de no obtener un 100% de remoción de metformina por medio de una técnica de oxidación avanzada, fotocátalisis (UV) y adsorción (carbón activado) como se planteó en la hipótesis, se alcanza un nivel de remoción aceptable con lo que confirmamos que este tipo de contaminantes puede ser tratado por este medio, en las aguas municipales, para reducir los efectos causados en los cuerpos de agua limpios (mantos acuíferos, etc.). Una de las razones por la que todos los resultados obtenidos de este trabajo son de alto interés es que no se ha reportado hasta el día de hoy un estudio enfocado a la remoción de la metformina como contaminante potencial presente en aguas residuales. De acuerdo a los resultados anteriormente mostrados, se pueden apreciar las remociones de metformina en las diferentes cámaras del reactor en las cuales los mayores porcentajes de remoción se llevan a cabo en la primer cámara que es aquella en donde se administra el agente oxidante ya sea peróxido de hidrógeno, ácido peracético o dióxido de cloro, siendo el segundo el oxidante con mayor porcentaje de remoción alcanzando el 70% que es el doble de la remoción de metformina presente con los otros oxidantes, peróxido de hidrógeno y dióxido de cloro (Figura 8-10). Además es altamente notorio que el proceso de adsorción con carbón activado no muestra un alto porcentaje de remoción de la metformina debido a varios factores entre los cuales los principales son el peso molecular de la metformina, el pH, la concentración del carbón activado, como se ha mencionado con anterioridad. Este resultado concuerda con que los valores de remoción de metformina en las cámaras de fotólisis y adsorción sean muy similares entre si y entre las diferentes condiciones de agente oxidante (De la Cruz, N., et al., 2013), como en el caso del tratamiento con uv + peróxido de hidrógeno y uv + peróxido de hidrógeno + Fe en donde se alcanzó 53% y 63% respectivamente. Sin embargo comparado con otros estudios realizados con técnicas de oxidación avanzada en combinación con fotólisis y adsorción, el porcentaje de remoción se encuentra abajo, debido a que en muchos de los análisis se alcanza hasta 98% de remoción de contaminantes emergentes (fármacos) por ejemplo ibuprofeno. Justamente en las Figuras de la Figura 3.7 a la Figura 3.8 en las que es presentada la remoción de la metformina en las diferentes condiciones de pH y la concentración de los agentes oxidantes en sus diferentes concentraciones se observa que el mejor agente oxidante para la remoción de la metformina es el ácido peracético en un pH ácido de 3 y una baja concentración del oxidante de 50mg/L (Figura 19), en la que se ve como el nivel de remoción es tal, que la cantidad de metformina es de 80 mg/L siendo esta concentración el 30% de metformina no removida. Sin embargo en el caso de los contaminantes nitrogenados, como el nitrógeno amoniacal, nitritos y nitratos, presentan una tendencia similar a ser removidos en proporciones equiparables, sin necesidad de un alto impacto impartido por las condiciones de pH, concentración y tipo de agente oxidante tal como se puede observar en la Tabla 3.65, en la Tabla 3.66 y en la Tabla 3.67. Es importante mencionar que el contaminante que presento una mayor remoción fueron los nitratos, en las tres cámaras y con los tres tipos de agentes oxidantes.

3.2 Selección del sistema de tratamiento de lodos residuales (sistemas anaerobios y aerobios, composteo y vermicomposteo) que presente la mejor eficiencia de remoción de compuestos emergentes para su evaluación a escala piloto

3.2.1 Caracterización del agua y lodo residual de la planta de tratamiento

Las características promedio del influente y efluente de la planta de tratamiento aparecen en la Tabla 3.69. El agua residual o influente a la planta tiene un flujo promedio de 277 L/s, un pH de 7.41 unidades, un color de 331 unidades Pt-co y una conductividad de 326 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Puede clasificarse como un agua residual débil por su concentración de materia orgánica, DBO de sólo 97.24 mg/L, nitrógeno total de 15.6 mg/L y fósforo total de 3.54 mg/L. Durante el proceso de tratamiento se remueven todos los contaminantes cumpliendo satisfactoriamente con la NOM-001-Semarnat- 1996

Características del lodo generado en la planta de tratamiento

En la planta de tratamiento se tiene una purga de lodo primario de 6261 m^3/d y una purga de lodo secundario de 1131 m^3/d . El lodo secundario pasa un espesador de bandas para incrementar la concentración de sólidos y posteriormente se une al flujo del sedimentador primario para ingresar al digester anaerobio de lodos. En la Tabla 3.70 , se muestran las concentraciones de sólidos en los lodos

Posteriormente la mezcla de lodo entra al digester el cual opera con las condiciones que se muestran en la Tabla 3.71. Se observa la concentración de sólidos suspendidos volátiles y totales con que opera el reactor y la relación SSV/SST es baja, la cual indica que el lodo sale de la planta parcialmente estabilizado, el pH es de 6.9 y la producción de biogás es de 333 m^3/d .

Tabla 3.69 Características físicas del influente y efluente del agua residual.

Flujo	Temperatura		Valor pH		Color		Conductividad		DBO ₅		DQO		N-Total		N-NH ₃		N-NO ₃	P-Total	
	(°C)		(Unidades)		(Pt/Co)		(µS/cm)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)		(mg/L)	(mg/L)	
Promedio diario	INF	EFL	INF	EFL	INF	EFL	INF	EFL	INF	EFL	INF	EFL	INF	EFL	INF	EFL	EFL	INF	EFL
277.75	22.30	23.08	7.41	7.29	331.38	64.3	326.0	295.4	97.24	6.27	191.15	19.69	15.47	4.26	9.67	1.02	6.64	3.53	2.28

Tabla 3.70 Características de los lodos generados en la planta de tratamiento.

Lodo	pH	T	SST	SSV	Purga de lodos
	(U. pH)	(°C)	(mg/L)	(mg/L)	(m ³ /d)
Lodo primario	6.9	22.2	35810.2	18217.89	6261.5
Lodo secundario	6.8	23	1820	1167	1131
Lodo espesado al digestor	6.8	23	184752.9	76813.30	

Tabla 3.71 Parámetros de operación y producción de biogás en el digestor.

Control Digestores						
SST	SSV	SSV/SST	pH	Alcalinidad		BIOGÁS
(mg/L)			U.pH	meq/L	meq/L	(m ³ /dia)
23053.5	10539.5	0.45	6.9	8.12	2.7	30394.75
						333.8

3.2.2 Contenido de compuestos emergentes en los lodos residuales.

Para conocer el contenido de los compuestos emergentes en el lodo se realizó la caracterización del lodo residual generado en el sedimentador primario, sedimentador secundario y a la salida del digestor anaerobio que ya es el lodo estabilizado. Se caracterizó tanto la parte sólida como el sobrenadante de cada muestra. La concentración de los fármacos analizados se muestra a continuación:

Hormonas

En la Tabla 3.72, se muestra la concentración de las hormonas determinadas en el sedimento o parte sólida y en el sobrenadante. De acuerdo con los resultados obtenidos, en el lodo primario no se encontraron hormonas en concentraciones mayores al límite de cuantificación de la muestra. En el lodo secundario se encontró estrona en concentraciones de 18.45 µg/kg y estradiol con 6.9 µg/kg. En el sobrenadante del lodo secundario no se detectaron estas hormonas. Las hormonas quedaron adsorbidas sobre las partículas sólidas del lodo.

Tabla 3.72 Concentraciones de hormonas en el lodo residual crudo y estabilizado.

Fracción analizada	Tipo de lodo			
Sólida		Estrona µg/kg	Estradiol µg/kg	17-ALFA-Etinil estradiol µg/kg
	Lodo primario	<1.66	< 1.66	<1.66
	Lodo secundario	18.45	6.9	<1.67
	Lodo estabilizado anaerobio	<1.66	<1.66	<1.68
Sobrenadante		Estrona µg/L	Estradiol µg/L	17-ALFA-Etinil estradiol µg/L
	Lodo secundario	<0.01	<0.01	<0.01
	Lodo estabilizado anaerobio	0.12	0.0167	<0.01

Los análisis indican que el lodo estabilizado anaerobio no contiene hormonas en la parte sólida de la muestra por tal motivo hubo una remoción de 100% durante la estabilización anaerobia y en el sobrenadante aparece la estrona y el estradiol en bajas concentraciones por tal motivo se decidió no dar seguimiento a estos compuestos en la etapa experimental del proyecto.

Fármacos ácidos

En la Tabla 3.73 y en la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. aparecen las concentraciones de los fármacos ácidos estudiados en el lodo crudo y estabilizado. Se observa que estos aparecen en la parte sólida del lodo primario y del lodo secundario. El fármaco que se encontró en mayores concentraciones fue el gemfibrozil en concentraciones de 83.2 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ en el lodo primario y de 90.3 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ en el lodo secundario. Otros compuestos que se encuentran presentes son el ibuprofeno, fenofibrato, naproxeno, diclofenaco y la indometacina. El ácido clofíbrico se reporta en concentraciones menores al límite de cuantificación. En el sobrenadante del lodo secundario se detectaron fenoprofeno, naproxeno, fenofibrato e indometacina en concentraciones menores que las reportadas para la fracción sólida.

Durante la estabilización anaerobia hubo remoción de algunos de estos compuestos siendo el diclofenaco el que tuvo mayor remoción con 83.64%, ibuprofeno 59.22%, naproxeno 57.22%, fenofibrato 46.67% y gemfibrozil 28.2%. No se produjo remoción de indometacina y en el sobrenadante se encontró una concentración 0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$. Todos los fármacos estudiados se detectaron en el sobrenadante del digestor anaerobio. La Figura 3.86 muestra el porcentaje de remoción de fármacos ácidos.

Tabla 3.73 Concentración de fármacos ácidos en lodos crudos y estabilizados anaeróbicamente.

Fracción analizada	Tipo de lodo	Fármacos ácidos							
		Ácido clofibrico	Ibuprofeno	Gemfibrozil	Fenoprofeno	Naproxeno	Fenofibrato	Diclofenaco	Indometacina
Sedimento (µg/kg)	L.P.	<1.66	26.6	83.2	<1.66	4.9	10.9	15.8	3.3
	L.S	<1.66	2.7	90.3	<1.67	3.2	45.6	7.5	1.6
	L.E	<1.66	5	62.8	<1.68	<1.66	16.6	1.77	2.9
	Sobrenadante (µg/L)	L.P	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.02	<0.01
	L.S	<0.01	0.6	0.53	0.01	0.02	0.02	0.25	0.3

L.P.= lodo primario; L.S.=lodo secundario; L.E.=lodo estabilizado.

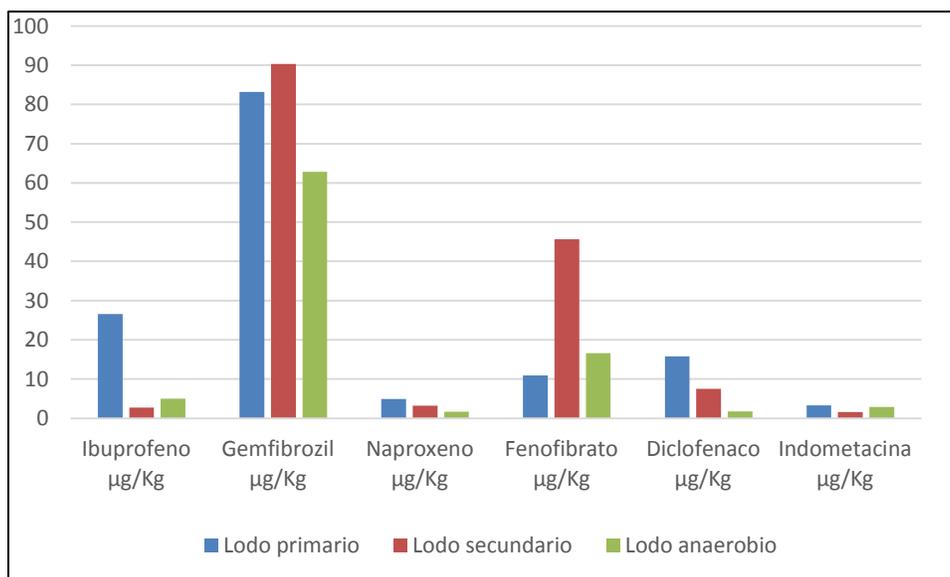


Figura 3.85 Presencia de fármacos ácidos en lodo crudo y estabilizado anaerobio.

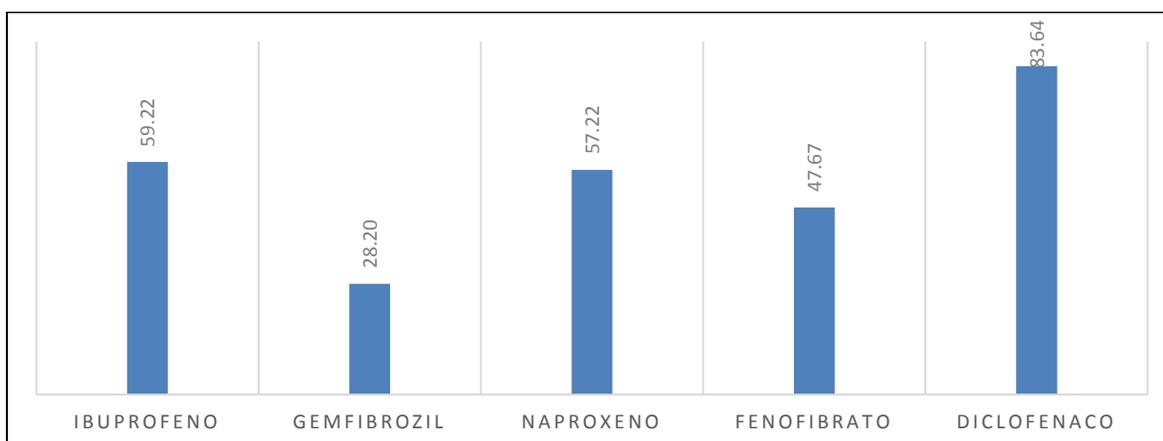


Figura 3.86 Remoción de fármacos ácidos durante la estabilización anaerobia de lodos.

Fármacos neutros

Los fármacos neutros estudiados se muestran en la Tabla 3.74. Los tres fármacos analizados se encontraron en altas concentraciones tanto en el lodo primario como en el lodo secundario. Las mayores concentraciones se presentaron en el lodo primario.

Tabla 3.74 Fármacos neutros en lodo crudo y estabilizado.

	Fluoxetina µg/kg	Metoprolol µg/kg	Ácido Mefenámico µg/kg
Lodo primario	420.8	152.67	166.4
Lodo secundario	257.6	25.8	41.9
Lodo anaerobio	1381.2	143.6	257.6

El lodo estabilizado por digestión anaerobia no muestra degradación de estos compuestos. La concentración de fluoxetina y de metoprolol encontrados en los lodo estabilizados de la planta se consideran altamente tóxicas para algas, invertebrados y vertebrados. Bergmann et al., 2011.

De acuerdo a las investigaciones relacionadas sobre la degradación de estos fármacos en la estabilización anaerobia se reportan remociones parciales de ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco y ácido clofíbrico (Carballa et al., 2007). El ácido clofíbrico se degradó por debajo del límite de cuantificación de acuerdo a los resultados obtenidos por Martin et al., 2005. La indometacina se acumuló en el lodo estabilizado de acuerdo a lo reportado por Sun et al., 2016. Los fármacos neutros se han removido parcialmente en los reactores anaerobios, Narumiya et al., 2013. La fluoxetina se acumuló en el lodo estabilizado de acuerdo a los resultados de Malmberg et al., 2015. Como se muestra en la Tabla 3.75. Este último resultado está de acuerdo con los obtenidos en el lodo estabilizado anaerobio de la planta de tratamiento.

Tabla 3.75 Remoción de fármacos ácidos y neutros durante la estabilización anaerobia, otros estudios.

Compuesto	Concentración (µg/kg)	% Remoción	Referencia
Ibuprofeno	20	30-60	Carballa et al., 2007
Gemfibrozil			
Naproxeno	20	80-99	Carballa et al., 2007
Fenofibrato			
Diclofenaco	20	80%	Carballa et al., 2007
Ácido cloríbrico	3.94	<LOD	Martín et al., 2015
Indometacina	11000	-200	Sun et al., 2016
Fenoprofeno	9400	64%	Suanon et al., 2017
Fármacos neutros			
Ácido mefenámico	350	<50%	Narumiya et al., 2013
Metoprolol	10	< LOD	Narumiya et al., 2013
Fluxetina	19	-122	Malmborg et al., 2015

3.2.3 Análisis de muestras de lodos residuales deshidratados

Se analizaron muestras de lodo residual que se tomaron a la salida de un filtro banda de una planta de tratamiento de agua residual municipal, para los siguientes parámetros: sólidos totales volátiles, nitrógeno amoniacal, fósforo total, nitritos, nitratos y compuestos emergentes.

Sólidos Totales

El contenido de sólidos totales del lodo en la muestra 1 fue de 218 735 mg/kg (21.87%); en la muestra 2 el lodo tuvo 222 257 mg/kg (22.22%), en la muestra 3 el lodo presentó una concentración de 232 815 mg/kg (23.28%); y finalmente la muestra 4 se obtuvo 248 260 (24.83%). El promedio de los valores de las cuatro muestras fue de 230 515.75 mg/kg (23.1%). en todos los casos la concentración de sólidos totales del lodo es apropiada para el proceso de composteo y vermicomposteo.

Sólidos totales volátiles

La concentración de sólidos totales volátiles STV en la muestra 1 fue de 112 909 (11.29%); para la muestra 2 fue de 120 708 (12.1%); en la muestra 3, fue de 123 964 (12.4%). En promedio la concentración de STV fue de 119 193.7 (11.9%), lo que significa que el material orgánico volátil ya ha sido reducido por un proceso anaerobio en el que hubo una reducción significativa de STV, por lo que hay que adicionar material orgánico sólido sobre todo en el composteo ya que es un proceso energético que demanda de materiales frescos.

Nutrientes

El nitrógeno total en la muestra 1 fue de 36 969 (3.6%); la muestra 2 fue de 41 117 (4.11%). El promedio de estas dos muestras fue de 39 043 mg/kg (3.9%).

El fósforo se analizó como fosfatos totales en una de las muestras tomadas y el resultado fue de 3 368 mg/kg (0.34%). En otra muestra se analizó el fósforo total y el resultado fue de 6 653 (0.67%).

El lodo residual tuvo un contenido de potasio de 990.49 mg/kg (0.0991 %).

Clasificación del lodo residual de acuerdo a la NOM-004-SEMARNAT- 2002

Para efectos de la Norma Oficial Mexicana el lodo se clasifica en tipo: excelente y bueno en función de su contenido de metales pesados; y en clase: A, B y C en función de su contenido de patógenos y parásitos.

Metales pesados

Los lodos se analizaron en su contenido de metales pesados y los valores obtenidos se compararon con los límites máximos permisibles para metales pesados de la NOM-004-SEMARNAT-2002. Los resultados se presentan en la Tabla 3.76.

Tabla 3.76 Límites máximos permisibles para metales pesados en lodos residuales.

Contaminante (determinados en forma total)	Excelentes mg/kg en base seca	Buenos mg/kg en base seca	Lodo residual
Arsénico	41	75	1.65
Cadmio	39	85	<3
Cromo	1 200	3 000	65.37
Cobre	1 500	4 300	221.37
Plomo	300	840	72.29
Mercurio	17	57	14.13
Níquel	420	420	39.22
Zinc	2 800	7 500	821.12

De acuerdo a los resultados obtenidos los lodos residuales analizados se clasificaron en **Excelentes**.

Coliformes fecales y patógenos

Los lodos también se analizaron en su contenido de coliformes fecales y patógenos. Los coliformes fecales en la muestra de lodo 1, fueron de 3.0×10^2 NMP/g ST; en la muestra 2 se obtuvo 9.30×10^3 NMP/g ST; en la muestra 3, se tuvo 7.50×10^3 NMP/g ST. La media geométrica fue de: 2.8×10^3 NMP/g ST. Como se puede observar la concentración de coliformes fecales es baja con respecto a la concentración que puede encontrarse en un lodo municipal, que puede ser hasta de ocho logaritmos. En el lodo hubo presencia de *Salmonella*, sp. También hubo presencia de huevos de helminto (2 HH/2 g ST), más específicamente se obtuvieron 1 huevo de *Ascaris*, sp. Y 1 huevo de *Hymenolepis diminuta*, en dos gramos de sólidos totales. La clasificación del lodo de acuerdo a los límites máximos permisibles para patógenos y parásitos establecida en la NOM-004-SEMARNAT-2002, fue por su contenido de coliformes fecales, presencia de *Salmonella*, sp., y contenido de parásitos como un **biosólido de Clase C**. Tabla 3.77

Tabla 3.77 Límites máximos permisibles para patógenos y parásitos en lodos y biosólidos.

Clase	Indicador bacteriológico de contaminación	Patógenos	Parásitos
	Coliformes fecales NMP/g en base seca	<i>Salmonella spp.</i> NMP/g en base seca	Huevos de helmintos/g en base seca
A	Menor de 1 000	Menor de 3	Menor de 1(a)
B	Menor de 1 000	Menor de 3	Menor de 10
C	Menor de 2 000 000	Menor de 300	Menor de 35
Lodo residual	2.8×10^3 NMP/g ST.	Presente	1 HH/g

(a) Huevos de helmintos viables. NMP número más probable

Compuestos emergentes en lodo residual deshidratado

En la Tabla 3.78, se observan los compuestos emergentes que se hallaron en el lodo residual.

Tabla 3.78 Compuestos emergentes en lodo residual deshidratado.

Compuesto emergente	Lodo deshidratado					Promedio
	µg/kg					
Fluoxetina	2.3966	<0.50	<0.50	0.5277	0.4082	1.1108
Metoprolol	21.5075	<0.50	<0.50	<0.50	1.5962	11.5519
Ácido mefenámico	21.6232	<4.00	6.4933	9.5551	4.345	10.5042

3.2.4 Estabilización anaerobia

La estabilización anaerobia operó en diferentes etapas con el objetivo de ver el efecto de la estabilización bajo diferentes condiciones experimentales, como se muestra en la Tabla 2.9. Durante la operación de los reactores siempre se presentaron fallas en el sistema de mezclado, en el cuarto caliente y por lo tanto dificultades para mantener una temperatura constante. Además fallas en el equipo de medición de biogás y en el cromatógrafo donde se analizaban los fármacos a los que les daba seguimiento.

Los principales resultados obtenidos en las diferentes etapas de la estabilización anaerobia se presentan a continuación

Estabilización

La etapa de estabilización comprende el período entre el montaje de los reactores y los primeros resultados de reducción de sólidos suspendidos volátiles y producción de biogás estables. Esta etapa tuvo una duración de aproximadamente tres meses. En este período también se hicieron ajustes y modificaciones a las instalaciones experimentales para tratar de obtener un mejor mezclado y se pudiera trabajar con cargas típicas de digestores anaerobios de lodos de aguas residuales domésticas. Durante la etapa se realizaron tres corridas experimentales.

El lodo residual alimentado durante la aclimatación tuvo las siguientes características promedio: pH de 7.2, conductividad eléctrica de 2.2 mS/cm, SST 52800 mg/L, SSV 23500 mg/L. La DQO soluble de 437 mg/L, alcalinidad 2950 mg/L de CaCO₃, fósforo total 1600 mg/L y nitrógeno total de 290 mg/L.

El comportamiento del cada reactor al final de la etapa de estabilización se muestra en la Tabla 3.79.

Se observó una baja destrucción de SSV durante el experimento, sin embargo la producción de biogás se puede considerar adecuada para esta etapa. El reactor R4 (TRS 15 días), presentó un mejor desempeño en cuanto a degradación de SSV, en

comparación con los otros reactores experimentales. Asimismo, se obtuvo un 15, 12 y 12% de remoción de sólidos suspendidos volátiles (SSV) para R4, R1 (TRS 20 días) y R3 (TRS 30 días) respectivamente, siendo estos los de mayor remoción. Por otra parte R2 (TRS 20 días) presentó una menor remoción de SSV con un 08%; a pesar de que dicho reactor contaba con el mismo TRS que R1.

Los parámetros de campo se mantuvieron dentro del rango adecuado para el desarrollo del proceso. Así mismo, las concentraciones de nutrientes se asemejan entre cada reactor, los cuales tuvieron concentraciones de 2,000-2,170 mg/L para fósforo total, de 2,200-2,550 para nitrógeno total y de 750-870 mg/L para nitrógeno amoniacal.

La mayor producción de biogás y porcentaje de metano se obtuvo en el reactor con un tiempo de retención celular de 15 días.

Se concluye que el reactor R4 (TRS 15 días) tuvo una mayor eficiencia, proporcionando una mayor degradación de SSV (en promedio 4% más, en comparación con R1, R2 y R3), mayor producción de biogás (70% más que el promedio de R1, R2 y R3), y una mejor calidad del mismo (43% de metano más que el promedio de R1, R2 y R3).

Es importante la fase de estabilización de un reactor, para continuar el estudio y obtener los mejores resultados del proceso. La aplicación de campo magnético como pretratamiento al lodo alimentado al reactor R1, fue benéfico para una rápida estabilización del reactor y una alta producción de biogás

Tabla 3.79 Características del biosólido y biogás resultante de la digestión anaerobia de cada reactor.

	PARÁMETRO.						
	% Remoción de SSV	Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	DQOs (mg/L)	PT (mg/L)	NT /NH ₃ (mg/L)	Producción biogás (mL/min)	% max. de metano en el biogás
R1	12	6 312.63	753.56	2 160.9	2 444.9 / 766.8	3.60	47
R2	8	7 129.97	825.74	2 045.6	2 538.5 / 823.9	2.02	18
R3	12	5 822.77	778.84	2 101.2	2 396.2 / 863.5	1.08	42
R4	15	5 423.08	648.34	2 009.1	2 217.9 / 826.7	3.86	51

Etapa 1

En esta etapa la alimentación se controló entre 30,000-34000 mg/L SSV y las siguientes cargas orgánicas: **1.12** kg SSV/ m³ d en R1; **1.17** en R2; **1.54** en R3 y **0.84** en R4. R1 recibió pretratamiento magnético, durante una hora se sometió a una intensidad de campo magnético de 5000 Gauss (0.5T). El comportamiento de los diferentes parámetros dentro de esta etapa fueron los siguientes:

El pH inicial promedio fue de 6.4 y los pH promedios para los reactores R1, R2, R3 y R4 fueron de 7.29, 7.27, 7.28 y 7.29 respectivamente, los cuales son adecuados para la realización del proceso anaerobio. La temperatura promedio estuvo alrededor de 31.7°C.

La producción de biogás se estimó mediante desplazamiento obteniendo el mayor desplazamiento en el R2 con 5.2 mL/min y el reactor más lento R4 con un promedio de 2.84 mL/min. En esta etapa no se cuantificó la concentración de metano.

La remoción de SSV fue máxima en el reactor R1 llegando a 22000 mg/L y presentando un comportamiento estable. Su remoción fue de 36% y la menor remoción la presentó R4 con 23% en promedio.

La DQO en los reactores al final de la etapa fue alrededor de 4000 mg/L. Los ácidos grasos volátiles tuvieron un promedio de 830 mg/L, la alcalinidad en la alimentación fue de 4000 mg/L y en los reactores aumentó a 6000 mg/L. El Nitrógeno amoniacal igual que el NT aumentó durante el proceso de digestión. El nitrógeno amoniacal aumentó de 686 mg/L en la alimentación a 1300 mg/L como promedio en el lodo estabilizado. El fósforo disminuyó de valores promedio de 3000 mg/L a 2000 mg/L en el lodo estabilizado.

Etapa 2

La etapa 2 es una repetición de la primera etapa ya que sus condiciones de operación son similares en cuanto a la concentración de carga orgánica. La diferencia más importante es que en esta etapa se pudo trabajar con una mayor temperatura y fue más constante. La etapa se desarrolló con una concentración de 37,000 y 38000 mg/L SSV en la alimentación y cargas orgánicas de **1.29**, **1.36**, **1.79** y **0.89** kg SSV/ m³ d para los reactores de R1 a R4 respectivamente.

En esta etapa hubo un pequeño aumento en la temperatura de los reactores con un promedio de 34°C. El reactor R2 tuvo el mayor desplazamiento de 5.8 mL/min y el más lento fue R3 con 3.26 mL/min.

En cuanto a la destrucción sólidos suspendidos volátiles R1 presentó la mayor remoción con un promedio de 32%, seguido de R4, R3 y por último R2 con una remoción de 28%. La DQO en esta etapa varió de 6500 mg/L en la alimentación a valores alrededor de 5000 mg/L en el lodo estabilizado. Las concentraciones de ácidos grasos volátiles estuvieron alrededor de 1100 mg/L en todos los reactores y la alcalinidad en los reactores estuvo entre 8000 y 9000 mg/L. Los valores de nitrógeno y fósforo son similares a los del experimento anterior.

La composición del biogás en esta etapa se midió con la columna HP PLOT Q que cuantifica metano y el CO₂. Las cantidades de metano y CO₂ y otros gases medidas para cada reactor aparecen en la Tabla 3.80

Tabla 3.80 Composición del biogás.

Reactor	CH ₄ (mg/mL)	% CH ₄	CO ₂ y otros gases (mg/mL)	%CO ₂
R1	1.048	38.2	1.69	61.7
R2	1.044	40.1	1.55	59.8
R3	1.051	41.9	1.46	58.1
R4	1.0	38.9	1.57	61.0

Como se observa en la tabla la concentración de metano en el biogás se encuentra alrededor del 40%. La composición de CO₂ y otros gases constituyen el 60% restante. Dentro de otros gases se encuentra el hidrógeno con concentración promedio de 3%.

De acuerdo a los resultados obtenidos en estas etapas trabajando con cargas orgánicas **1.79 a 0.89** kg SSV/m³ d, se obtiene una reducción de sólidos volátiles alrededor de 35% y un 38% de metano en el biogás. Aunque esta cantidad de metano es inferior a lo que generalmente se puede obtener de la estabilización anaerobia se puede considerar aceptable por la baja relación de SSV en la alimentación que es alrededor al 40%. El reactor que alcanza mayor estabilización de lodos es el reactor R1 con TRH de 20 días y pretratamiento magnético.

Etapa 3

Esta etapa se desarrolló con menores cargas orgánicas de **0.58** kg SSV/m³ d, **0.626**, **0.671** y **0.367** para los reactores de R1 a R4 respectivamente. Son cargas orgánicas menores a las anteriores y con una composición de sólidos diferente. 20% de lodo primario y 80% de lodo secundario. Esta variación en el porcentaje de la composición de lodo se hizo con el fin de trabajar con cargas menores para lograr mantener el reactor completamente mezclado ya que con las cargas mayores era más difícil mantener el reactor mezclado formándose zonas muertas y sedimentación de sólidos que disminuyen la eficiencia del tratamiento.

Los reactores trabajaron con un pH de 7.4 unidades y una temperatura alrededor de 35°C. Al trabajar con menores cargas, un pH óptimo de 7.4 y una temperatura estable de 35°C se obtiene una mayor producción de biogás, como se observa en la Figura 3.8. Y el desplazamiento promedio del biogás en la Tabla 3.81.

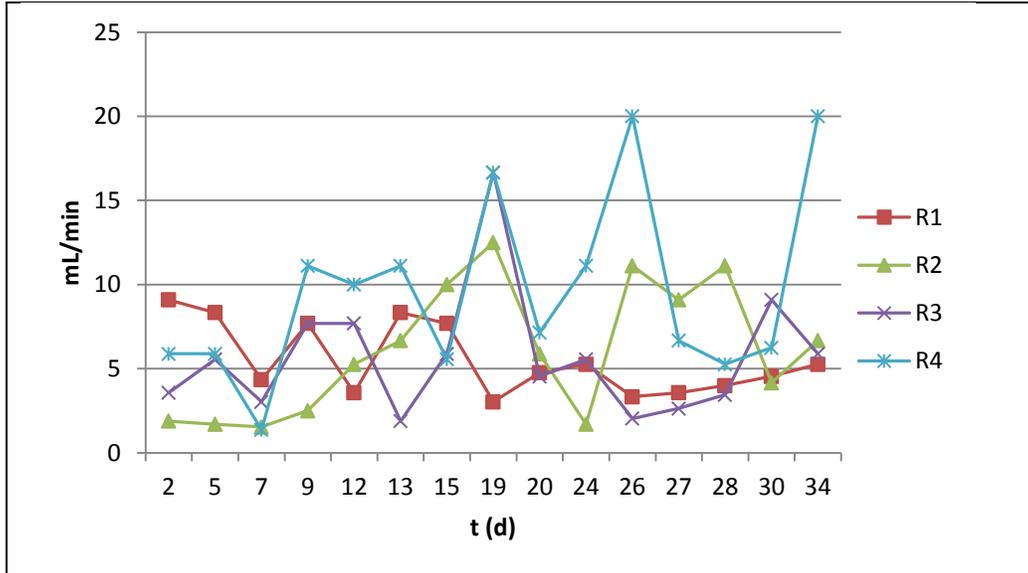


Figura 3.87 Desplazamiento del biogás en la etapa 3.

Tabla 3.81 Producción promedio de biogás y metano en la etapa 3.

Reactor	mL/min biogás	mL CH ₄ /min
R1	5.52	3.76
R2	6.19	4.37
R3	5.68	4.47
R4	9.60	7.24

La reducción de sólidos volátiles durante la etapa se encuentra en la Figura 3.88.

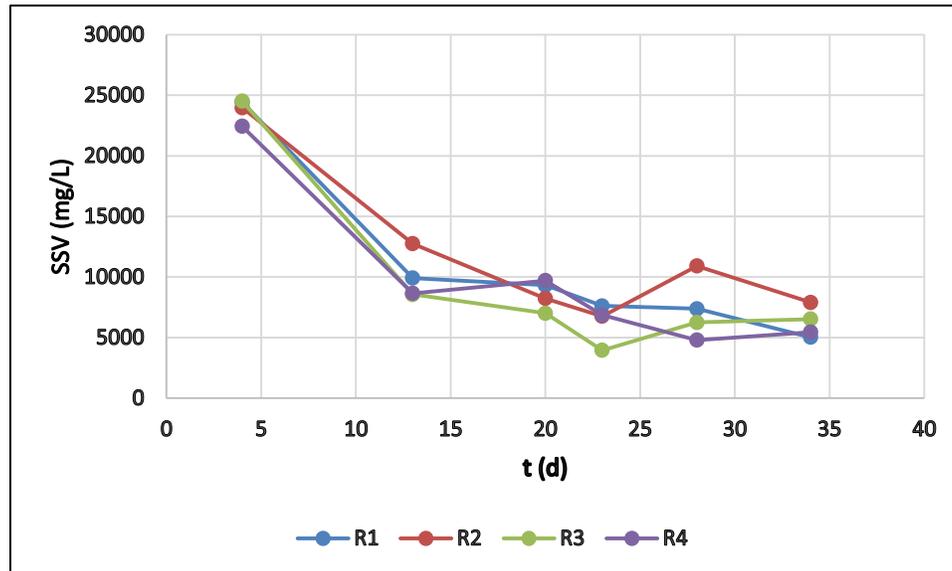


Figura 3.88 Reducción de sólidos volátiles durante la etapa 3.

Durante esta etapa se obtiene una reducción constante de sólidos suspendidos volátiles durante el período de experimentación. Los porcentajes de remoción fueron de 52.8% para R1, 25.8% para R2, 38.7% para R3 y 48.8% para R4.

El mayor porcentaje de remoción se obtuvo en R1, el cual es el que cuenta con la aplicación de pre tratamiento magnético. En el reactor dos, se observa un bajo porcentaje de remoción, esto es equivalente a su baja tasa de producción de biogás, se desconoce el motivo de estos resultados, ya que las condiciones de operación son las mismas en todos los reactores. Los valores de pH y temperatura son adecuados para la operación óptima del sistema, sin embargo, no se observó buen desempeño al inicio de la etapa, pero es importante mencionar que fue teniendo mejores resultados en las últimas semanas de la etapa, al bajar la carga de sólidos para un mejor funcionamiento.

Durante esta etapa la concentración de DQO en el lodo estabilizado fue de 10,000 mg/L, la concentración de fósforo total menor a 1000 mg/L y el nitrógeno total alrededor de 1400 mg/L. Como se observa en la Figura 3.89 y en la Figura 3.49 hubo consumo de estos nutrientes durante el proceso de estabilización.

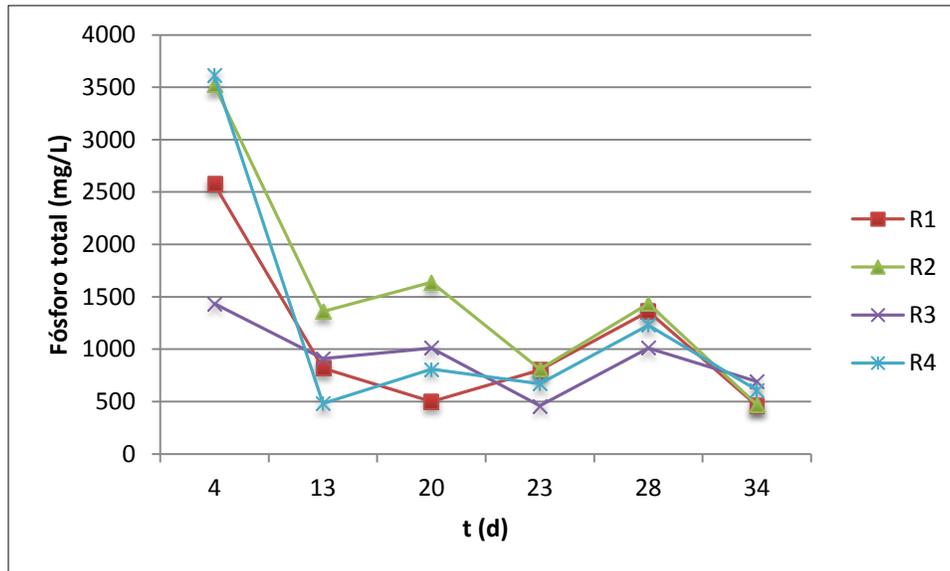


Figura 3.89. Comportamiento del fósforo total durante la etapa tres

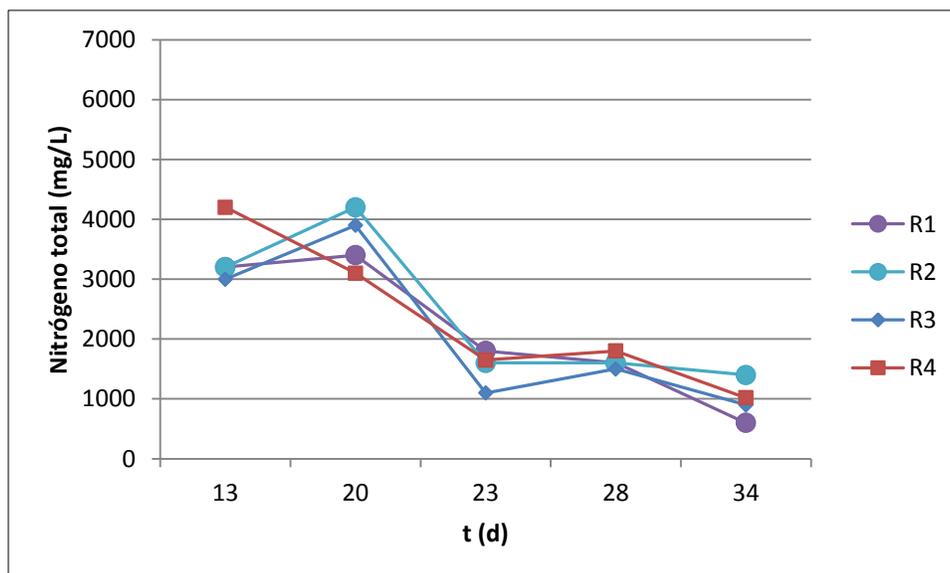


Figura 3.90. Comportamiento del nitrógeno total durante la etapa tres

Etapa 4

Estabilización anaerobia con TRC de 20 días y variación en la intensidad del campo magnético como pretratamiento.

Durante esta etapa se evaluó el efecto que tiene la aplicación de un campo magnético como pretratamiento de la estabilización anaerobia. El tiempo de retención hidráulico para

los cuatro reactores fue de 20 días, el cual se eligió por presentar la mejor producción de biogás en los experimentos anteriores. Se emplearon 3 intensidades de campo magnético de: 650 Gauss, 2500 G y 5000G y un reactor sin el pretratamiento (Tabla 3.82).

Tabla 3.82 Aplicación de pretratamiento magnético a los reactores.

REACTOR	PRE TRATAMIENTO	TRH
reactor 1: r1	0 gauss	20
reactor 2: r2	650 gauss	20
reactor 3: r3	5000 gauss	20
reactor 4: r4	2500 gauss	20

Los reactores durante esta etapa operaron con pH de 7.3, temperatura de 35°C y conductividad eléctrica de 5.06 mS/cm. Las cargas de SSV variaron entre 0.56 kg SSV/m³ d en los reactores R2 y R4 y de 0.67 y 0.65 para los reactores R1 y R3 respectivamente.

La producción de biogás en los reactores se muestra en la Figura 3.. Como se observa esta se relativamente constante entre los cuatro reactores, en la gráfica se muestran los mL/min producidos a lo largo de la operación de la etapa.

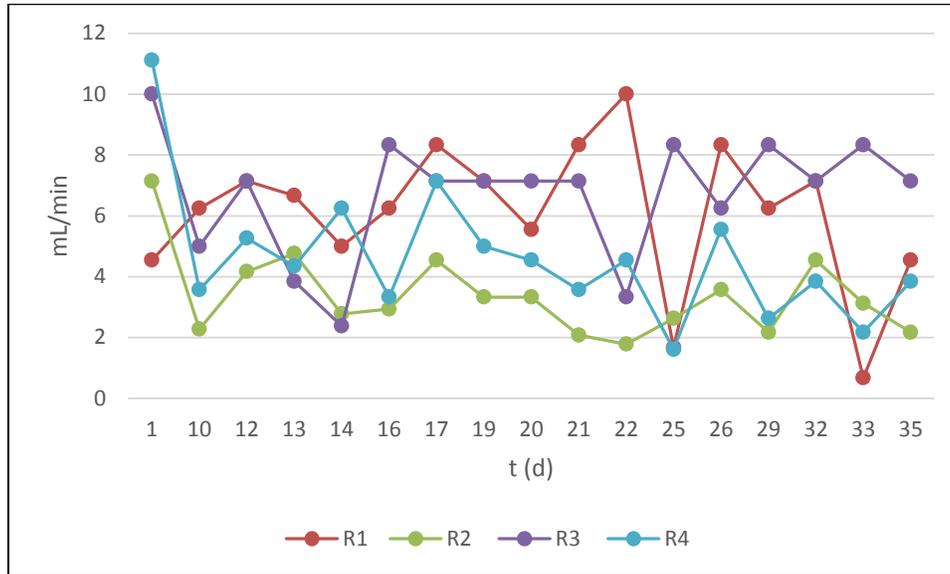


Figura 3.91 Producción de biogás durante la etapa 4.

El reactor 1 y el 3, presenta los niveles más altos de producción de biogás, sin embargo el reactor 3 mantuvo más constante su producción a diferencia del reactor 1 que presenta picos de descenso en los días 25 y 33. La producción más baja se observó en el reactor 2, con el campo magnético más bajo. La cantidad promedio de biogás producido y el porcentaje del metano en el biogás se muestra en la Tabla 3.83 El porcentaje de metano en el biogás se cuantificó arriba del 50%, también se puede observar que el porcentaje más alto de metano en el biogás se obtuvo en el R3 que recibió un pretratamiento con una intensidad de campo magnético de 5000Gauss.

Tabla 3.83 Composición de metano en el biogás.

REACTOR	mL/min biogás	% CH ₄	mL CH ₄ /min
1	6.11	66.57	4.06
2	3.37	54.43	1.84
3	6.71	75.031	5.04
4	4.61	65.35	3.01

La remoción de sólidos suspendidos volátiles se muestra en la Figura 3.92 . Se observa que el reactor 3 muestra el mayor porcentaje de remoción de sólidos volátiles que corresponde a un 49% y en los otros reactores está por debajo del 40%.

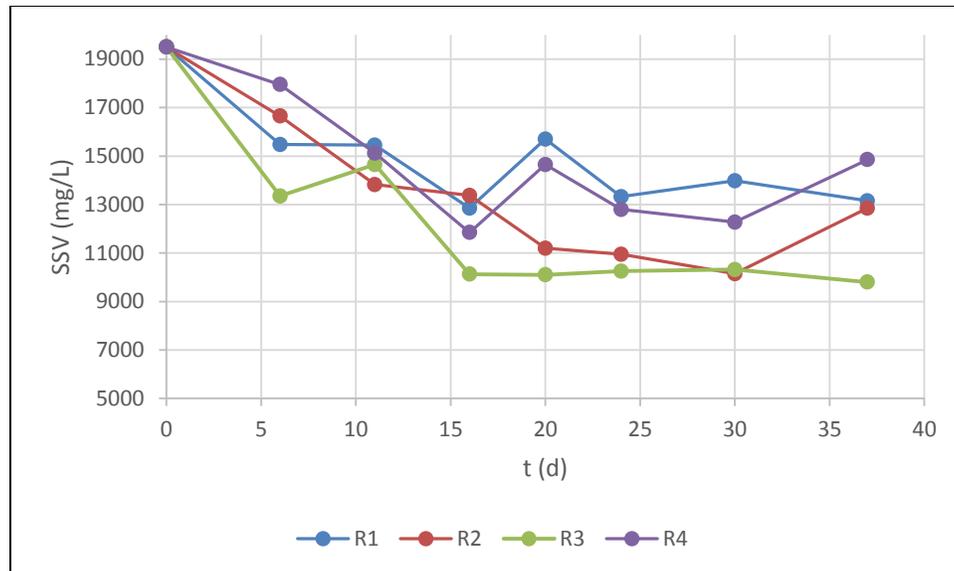


Figura 3.92 Remoción de sólidos suspendidos volátiles.

Otros parámetros

El fósforo total, se redujo en el proceso de estabilización, inició con una concentración de 1500 a 1800 mg/L, el principal consumo de fósforo se observa en los primeros días del tratamiento. El día 11, el fósforo se redujo en todos los reactores, después se observa una etapa de variación en la concentración de fósforo y al final de la etapa casi todos los reactores presentan igual concentración de fósforo, con valores alrededor de 1000 mg/L. Figura 3.9.

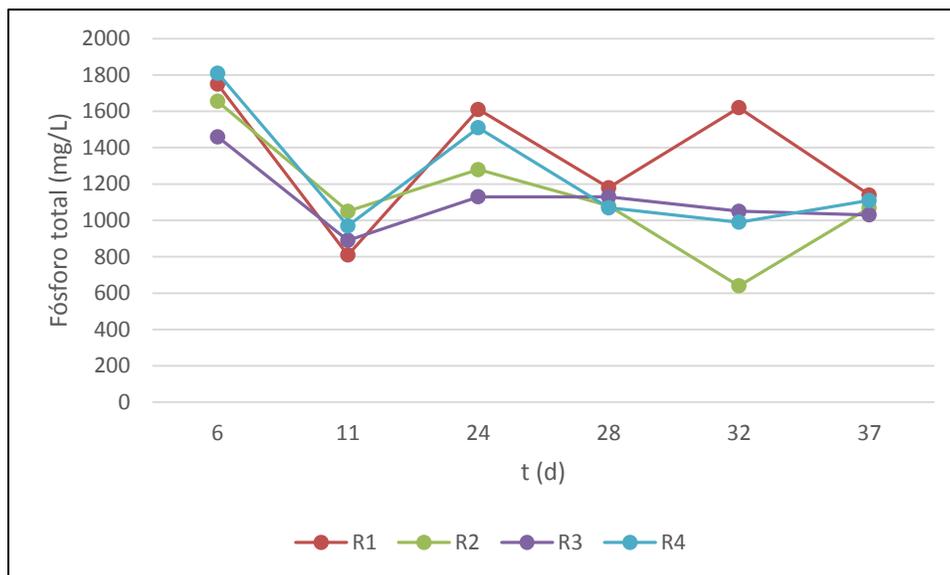


Figura 3.93 Comportamiento del Fósforo Total en la etapa cuatro.

Respecto al Nitrógeno total, su comportamiento se muestra en la Figura 3.9. Se observa una reducción nitrógeno al inicio del experimento y posteriormente en el día 20 se observa un incremento en todos los reactores, para posteriormente seguir disminuyendo paulativamente. Esta reducción se debe al consumo de nitrógeno por los microorganismos para realizar su metabolismo y producción de energía.

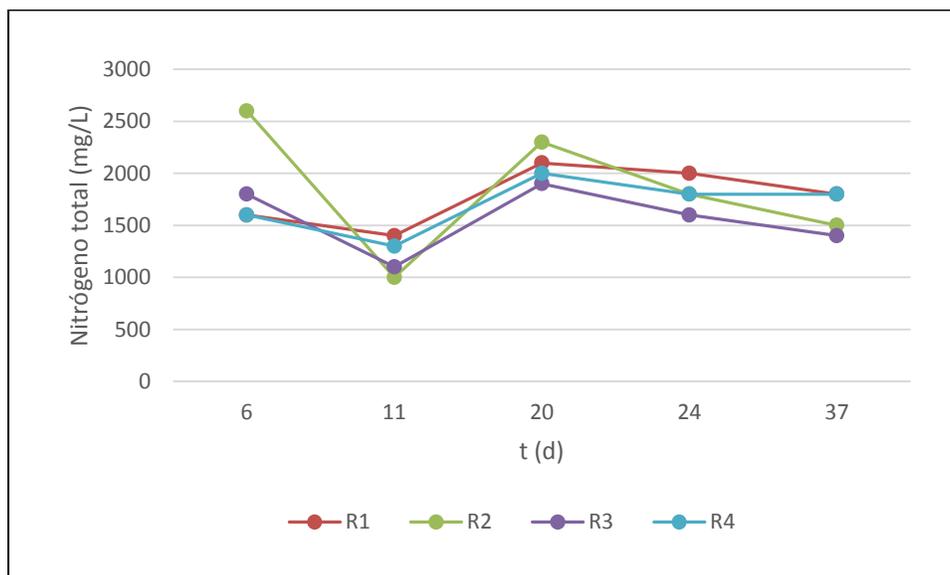


Figura 3.94 Comportamiento del nitrógeno total. Etapa cuatro.

El nitrógeno amoniacal se comportó de forma similar en los 4 reactores. Se inicia la etapa experimental con valores entre 1400 y 1100 mg/L. Se observa una disminución en su concentración al final de la etapa hasta alcanzar valores entre 800 y 1000 mg/L respectivamente (Figura 3.9).

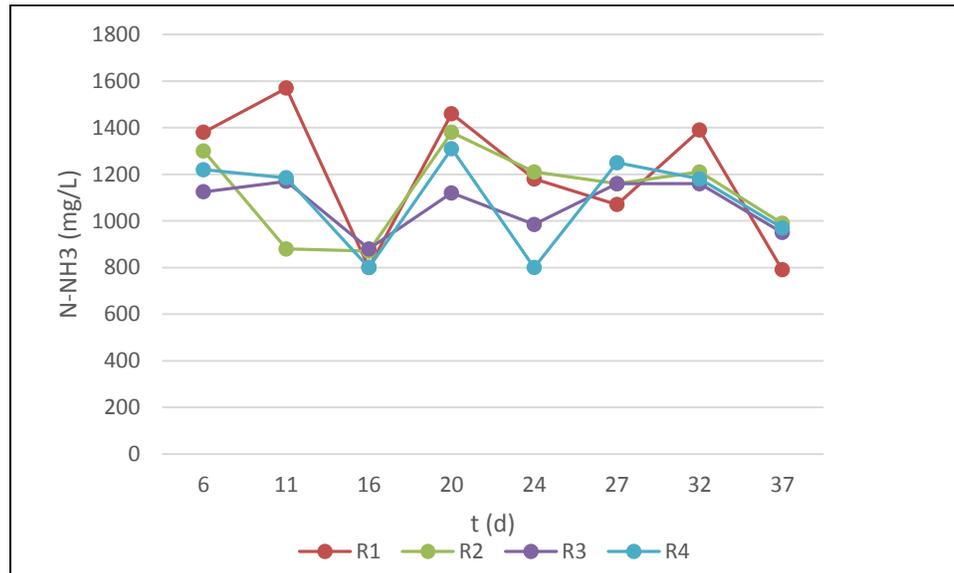


Figura 3.95 Comportamiento del Nitrógeno Amoniacal en la etapa 4.

Los valores de ácidos grasos se redujeron cerca del 50% (Figura 3.97). Como en gráficas anteriores el descenso más significativo sucedió hasta el día 20, después de este día, siguió disminuyendo pero gradualmente, con valores más constantes en los siguientes días de operación.

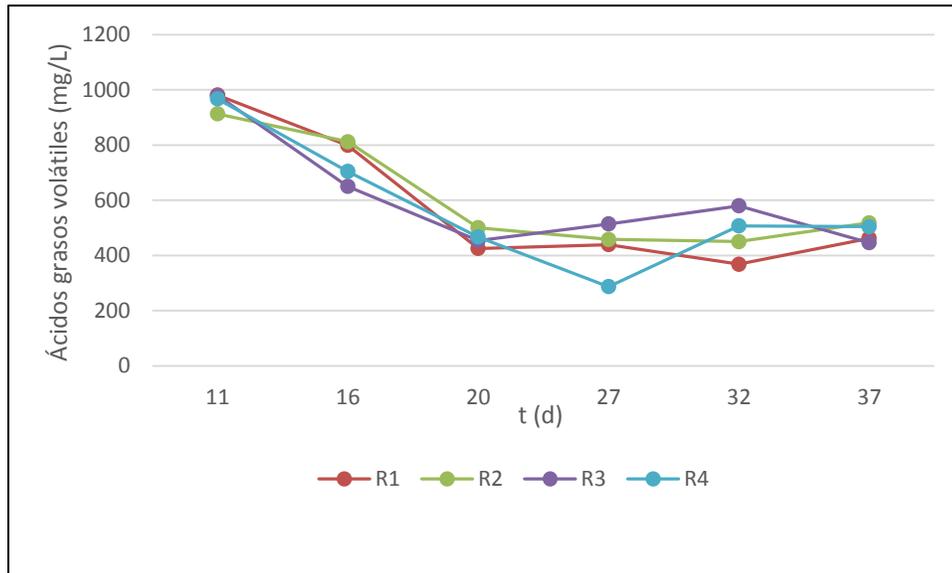


Figura 3.96 Comportamiento de los ácidos grasos volátiles.

Esta cantidad de ácidos grasos y el contenido de alcalinidad permitieron el buen desempeño del proceso anaerobio. La alcalinidad se empieza a consumir en los reactores a partir del día 20.

Figura 3.97

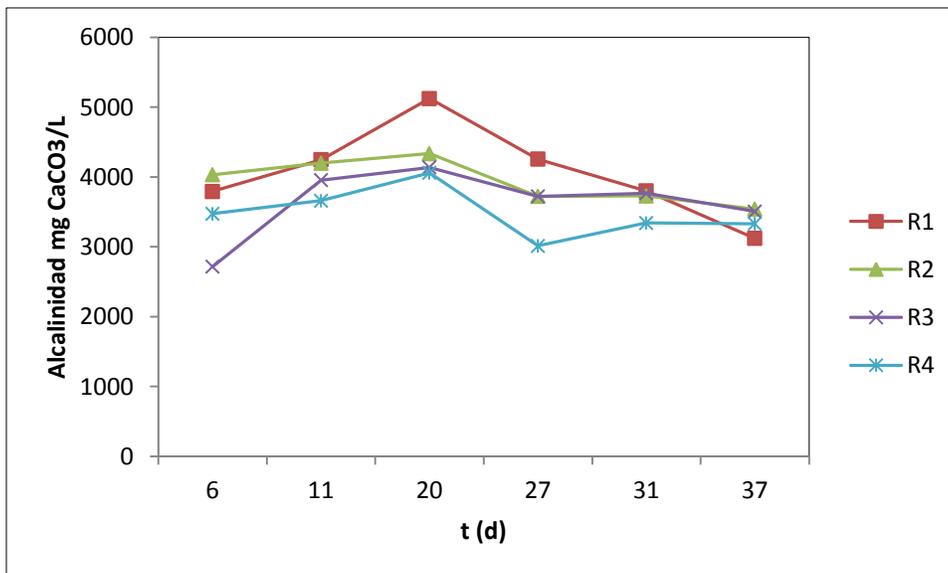


Figura 3.97 Comportamiento de la alcalinidad durante el experimento

La DQO no tuvo un porcentaje de remoción alto, Figura 3.9. Las remociones alcanzadas estuvieron entre 31 y el 40%.

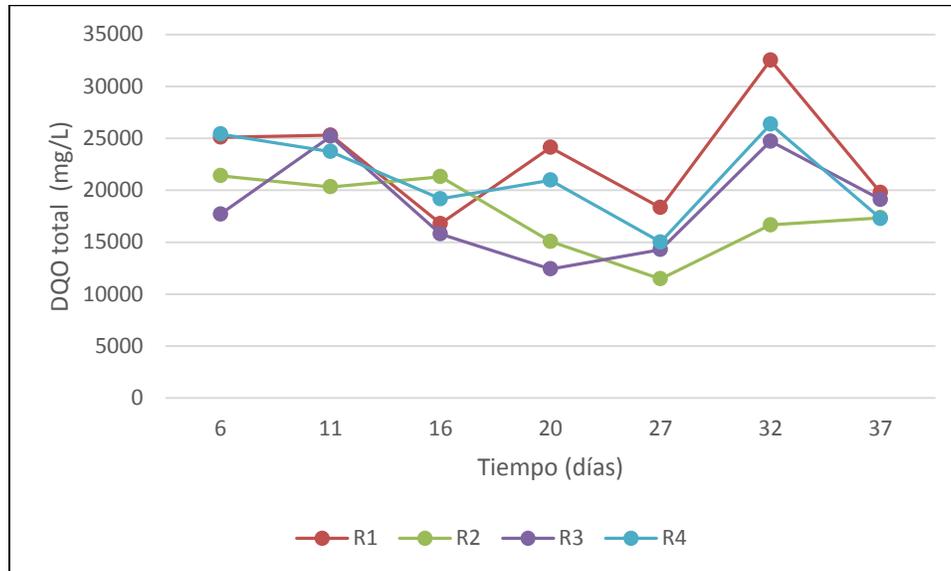


Figura 3.98 DQO total en la etapa cuatro.

Los sulfuros se encuentran en bajas concentraciones. Su concentración no presenta riesgo de causar inhibición al proceso metanogénico. Los valores de sulfuros como se muestran en la Figura 3., se mantienen casi constante entre los 45 y 25 mg/L.

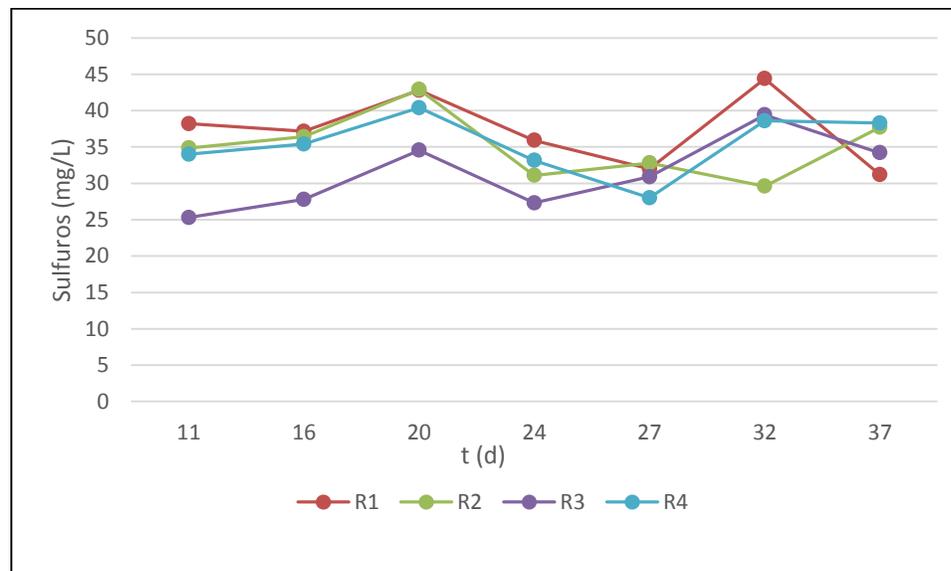


Figura 3.99 Concentración de sulfuros durante la etapa cuatro.

Concentración de fármacos en la mezcla de lodo

Durante el estudio, la mezcla de lodo con que se alimentaba los reactores se caracterizó varias veces como se observa en la Tabla 3.84. Las concentraciones que se detectaron corresponden a la mezcla de lodo anaerobio y lodo aerobio espesado de la PTAR. En el muestreo realizado en el 2015 para hacer el montaje del experimento, las concentraciones de fármacos fueron muy altas en comparación con los resultados de las caracterizaciones realizadas en el 2016.

Tabla 3.84 Concentración de fármacos neutros en la mezcla de lodo crudo.

Fecha	Influente	Fluoxetina µg/kg	Metoprolol µg/kg	Ácido Mefenámico µg/kg
08/02/2016	influyente 1	0.35	<0.33	165
31/03/2016	influyente 2	<0.50	<0.50	<4.00
06/05/2016	influyente 3	3	0.79	<4.0
01/09/2016	influyente 4	0.47	1.76	21.08
11/09/2016	influyente 5	<0.33	10.37	<2.66

En todos los muestreos se encontró presencia de estos fármacos excepto en el influente 2, donde los tres compuestos se reportan por debajo del límite de cuantificación.

La fluoxetina se reporta en 2016 en intervalos de 3-0.35 µg/kg y dos muestras <0.33 µg/kg; el metoprolol en intervalos de 10.57- 0.79 µg/kg y en dos muestreos está por debajo del límite de cuantificación <0.33 µg/kg. El ácido mefenámico con valores que van de 165-21.08 µg/kg y tres muestras por debajo del límite de cuantificación <4 µg/kg.

Lodo estabilizado

El lodo estabilizado y trabajando con las cargas entre 0.6 y 0.3 kg SSV/m³.d y tiempos de retención de 20,15 y 30 días, tabla 6 presentó el siguiente comportamiento con respecto a la remoción de fármacos:

La fluoxetina se removió durante la etapa anaerobia en el reactor R2, con tiempo de retención hidráulico de 20 días y carga orgánica de 0.625 kg SSV/m³.d. La remoción estimada es mayor al 90%

El metoprolol en la alimentación se cuantificó por debajo de su límite en la alimentación y en R1. Presenta acumulación en los demás reactores, es decir no se obtiene remoción.

El ácido mefenámico obtuvo remoción en todos los tratamientos. La mayor remoción se obtuvo en el R2 con tiempos de retención de 20 días. La remoción es del 92%. La remoción en los otros reactores está entre 40 y 50%. Tabla 3.87

Tabla 3.85 Fármacos en el lodo estabilizado correspondiente al influente 1.

Punto de muestreo	Fluoxetina		Metoprolol		Ácido Mefenámico		Carga orgánica (kg SSV/m ³ d)	TRH (d)
	[µg/kg]	% remoción	[µg/Kg]	% remoción	[µg/kg]	% remoción		
Alimentación	0.35	-	<0.33		165.03			
R1	1	--	<0.33	--	92.65	43.9	0.586	20
R2	<0.33	>90	4.62	--	12.22	92.6	0.626	20
R3	0.63	--	23.46	--	95.60	42.1	0.671	15
R4	7.49	--	18.88	--	78.91	52.2	0.367	30

En el influente 2 todos los fármacos presentaron concentraciones menores al límite de cuantificación.

Trabajando con cargas orgánicas mayores, entre 0.82 y 1.5 kg SSV/m³ d y los tiempos de retención hidráulica indicados, los fármacos neutros presentaron el siguiente comportamiento. Tabla 3.86.

Fluoxetina: La mayor remoción de fluoxetina se presentó en el reactor R1 y R4. La remoción fue de 85% y en el reactor R3 de 80.5%. El R1 trabaja con TRH de 20 días y pretratamiento magnético y el R4 con tiempos de retención hidráulica de 30 días.

Metoprolol. El metoprolol solo redujo su concentración de 0.797 a 0.5 µg/kg en el R3, con TRH de 15 días y cargas de 1.54 kg SSV/m³ d.

Acido mefenámico. No presentó reducción bajo estas condiciones experimentales.

Tabla 3.86 Fármacos en el lodo estabilizado correspondiente al influente 3.

Punto de muestreo	Fluoxetina		Metoprolol		Acido Mefenámico		Carga orgánica (kg SSV/m ³ d)	TRH (d)
	[µg/kg]	%remoción	[µg/kg]	% remoción	[µg/Kg]	% remoción		
Alimentación	3.397		0.797		<4.0			
R1	0.5	85.28	1.877	--	4.731	--	1.12	20
R2	170.2	---	1.617	--	4.886	--	1.17	20
R3	0.66	80.5	0.5	37.26	5.929	--	1.54	15
R4	0.5	85.28	1.05	--	6.173	--	0.82	30

Trabajando con cargas orgánicas entre 0.67 y 0.36 kg SSV/m³ d, los fármacos presentaron el siguiente comportamiento. Tabla 3.87.

Fluoxetina: Obtuvo una ligera remoción de 8.5% en el R4 que trabaja con tiempo de retención hidráulico de 30 días y carga orgánica 0.35 kg SSV/m³ d. En los demás reactores se presentó acumulación.

Metoprolol: También presenta una remoción de 55.11% en el R4. En los otros reactores presenta acumulación

Acido mefenámico. Presenta remoción en los reactores R1, R3 y R4 de 22, 85.54 y 85.25% respectivamente. En esta corrida experimental todos los fármacos se removieron en forma parcial en el R4.

Tabla 3.87 Fármacos en el lodo estabilizado correspondiente al influente 4.

Punto de muestreo	Fluoxetina		Metoprolol		Ácido Mefenámico		Carga orgánica (kg SSV/m ³ d)	TRH (d)
	[µg/kg]	%remoción	[µg/kg]	% remoción	[µg/kg]	% remoción		
Alimentación	0.47		1.76		21.09			
R1	0.51	--	7.49	--	16.31	22.66	0.58	20
R2	1.02	--	17.62	--	79.50		0.63	20
R3	0.49	--	7.25	--	3.05	85.54	0.67	15
R4	0.43	8.51	0.79	55.11	3.11	85.25	0.36	30

Trabajando con cargas orgánicas entre 0.56 y 0.63 kg SSV/m³ d, el comportamiento de los fármacos en estudio es el siguiente: Tabla 3.88.

Fluoxetina. No se reportó presencia de fluoxetina en el lodo crudo y tampoco se detectó en los reactores R2 y R4.

Metoprolol. En este experimento hubo remoción del producto en todos los reactores. La mayor remoción se observa en los reactores R1 y R2 con TRH de 20 días y cargas de 0.6 kg SSV/m³ d. La remoción de metoprolol está entre 80.9 y 46.1%.

Ácido Mefenámico. Se detectó en el influente por debajo del límite de cuantificación y por lo tanto no hay remoción.

Tabla 3.88 Fármacos en el lodo estabilizado correspondiente al influente 5.

Punto de muestreo	Fluoxetina		Metoprolol		Ácido Mefenámico		Carga orgánica (kg SSV/m ³ d)	TRH (d)
	[µg/kg]	%remoción	[µg/kg]	% remoción	[µg/kg]	% remoción		
Alimentación	<0.33		10.37		<2.66			
R1	1.126	--	2.996	71.4	3.474	--	0.645	20
R2	<0.33	--	2.037	80.9	3.423	--	0.62	20
R3	0.978	--	3.01	71.0	3.989	--	0.56	15
R4	<0.33	--	5.581	46.1	2.997	--	0.63	30

Al realizar el experimento con tiempo de retención hidráulica de 20 días y utilizando como pretratamiento diferentes intensidades de campo magnético. El comportamiento de los fármacos fue el siguiente:Tabla 3.89 .

Fluoxetina. Se observa remoción de fluoxetina en los reactores R1, R2 y R3.

Metoprolol. No se obtuvo remoción de este compuesto durante el experimento.

Ácido Mefenámico. Hubo ligera remoción en los reactores R2 y R4 que trabajan con cargas orgánicas de 0.56 kg SSV/m³ d.

Tabla 3.89 Comportamiento de fármacos neutros durante la estabilización anaerobia 5.

Punto de muestreo	Fluoxetina		Metoprolol		Ácido Mefenámico		Carga orgánica (kg SSV/m ³ d)	TRH (d)	I.C. Mag (Gauss)
	[µg/kg]	% remoción	[µg/kg]	% remoción	[µg/kg]	% remoción			
alimentación	1.48		<0.33		3.95				
R1	<0.417	>90%	<0.417		11.179		0.67	20	0
R2	<0.417	>90%	0.605		3.305	16.33	0.56	20	650
R3	<0.417	>90%	3.203		9.466		0.63	20	5000
R4	20.832		1.616		2.217	43.87	0.56	20	2500

De acuerdo a los resultados obtenidos anteriormente, se observa que ningún fármaco tiene una tendencia definida a la remoción como para considerable que es fácilmente degradado durante la estabilización anaerobia.

La fluoxetina presentó remoción en algunos de los experimentos pero también se observa una tendencia a acumularse en algunos reactores. Esta acumulación está de acuerdo con la reportada por Malmborg *et al.* 2015, donde fluoxetina se acumuló hasta un 122% con una concentración de 10,713 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en el lodo estabilizado anaerobicamente.

El metoprolol presentó reducción de su concentración en algunos experimentos. Por lo tanto puede considerarse que puede ser removido en forma parcial durante la digestión anaerobia. Narumiya *et al.*, 2013, reportan una remoción completa de este compuesto durante la estabilización anaerobia con una concentración en el lodo crudo de 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

El ácido mefenámico también presentó remoción en algunos reactores. Estudios realizados por Narumiya *et al.*, 2013, reportan que este compuesto tuvo una remoción menor a 50% durante la estabilización anaerobia.

No se pudo establecer una correlación entre las cargas orgánicas, tiempos de retención hidráulica o intensidad de campo magnético aplicada con la remoción observada para estos fármacos. Se requiere mayor seguimiento de estos compuestos durante la estabilización anaerobia.

En la

Tabla 3.90, se resumen los principales resultados obtenidos durante la estabilización anaerobia.

De acuerdo con los resultados obtenidos durante el experimento la destrucción de sólidos volátiles se incrementó al reducir la carga orgánica. Con cargas en el intervalo entre 1 y 2 $\text{kgSSV}/\text{m}^3 \text{ d}$, la destrucción de sólidos volátiles y la producción de biogás es menor que cuando se trabajó con cargas menores a $\text{kgSSV}/\text{m}^3 \text{ d}$. Los mejores resultados se obtuvieron con carga de 0.37 $\text{kgSSV}/\text{m}^3 \text{ d}$, la remoción de SV fue de 48% y la producción de biogás de 9.6 mL/min y un porcentaje de metano de 75%. Estos resultados se deben principalmente a las malas condiciones de mezclado en los reactores experimentales cuando se tenían mayores concentraciones de sólidos. Al no tener un mezclado homogéneo se forman zonas muertas por acumulación de sólidos y gases que disminuyen el desempeño del proceso. La destrucción de sólidos volátiles y la producción de biogás a diferentes cargas, se muestra en la Figura 3.10 y en la Figura 3.10.

Tabla 3.90 Resumen de los resultados obtenidos durante la estabilización anaerobia.

Condiciones de operación				
Temperatura de operación	32-35 °C (rango mesofílico)			
Estabilización				
Tiempo de retención celular, d	20	20	15	30
Cargas de aplicación, kg SSV/ m ³ d	1.21	1.21	1.62	0.81
Destrucción de sólidos volátiles, %	14.33	9.38	14.61	13.12
Producción de biogás, mL/min	3.34	3.09	2.81	3.51
Porcentaje de metano, %	47	18	51	42
Primera etapa				
Tiempo de retención celular	20	20	15	30
Cargas de aplicación, kg SSV/ m ³ d	1.12	1.17	1.54	0.82
Destrucción de sólidos volátiles, %	30.77	27.66	28.27	23.9
Producción de biogás, mL/min	3.13	3.7	3.03	2.84
Porcentaje de metano, %	39.78	37.97	37.5	36.9
Segunda etapa				
Tiempo de retención celular	20	20	15	30
Cargas de aplicación, kg SSV/ m ³ d	1.36	1.36	1.7	0.87
Destrucción de sólidos volátiles, %	17.11	16.78	22.15	20.6
Producción de biogás, mL/min	3.02	2.66	3.84	2.43
Porcentaje de metano, %	37.37	36.44	36.15	36.4
Porcentaje de H ₂	2.62	3.55	3.85	3.59
Tercera etapa				
Tiempo de retención celular	20	20	15	30
Cargas de aplicación, kg SSV/ m ³ d	0.59	0.63	0.67	0.37
Destrucción de sólidos volátiles, %	52.8	25.85	38.76	48.85
Producción de biogás, mL/min	5.52	6.11	5.68	9.6
Porcentaje de metano, %	68.02	71.37	78.7	75.43
Cuarta etapa				
Tiempo de retención celular	20	20	20	20
Campo magnético (Gauss)	0	650	5000	2500
Cargas de aplicación, kg SSV/ m ³ d	0.67	0.57	0.63	0.57
Destrucción de sólidos volátiles, %	30.82	32.29	41.08	21.88
Producción de biogás, mL/min	4.77	3.04	7.59	3.28
Porcentaje de metano, %	63.4	.	77.08	49.89

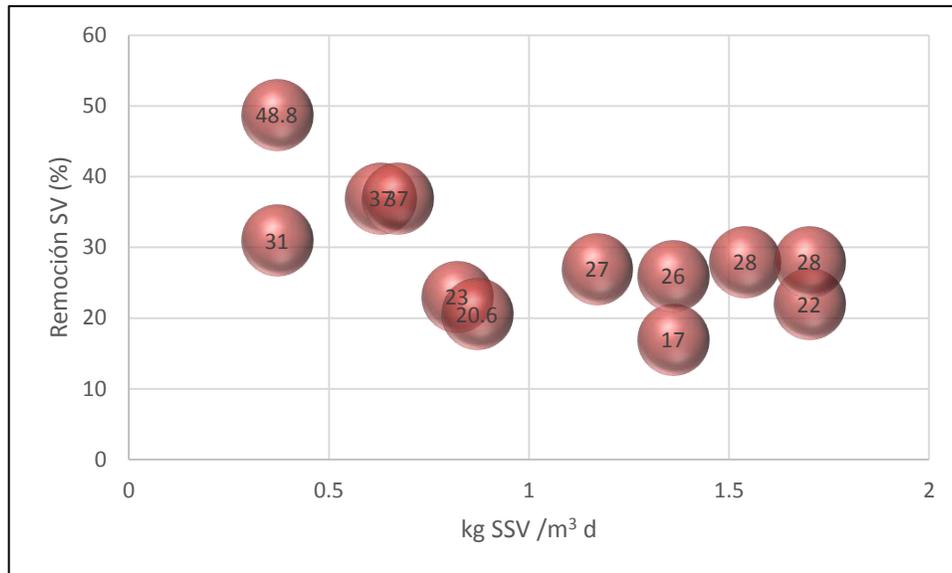


Figura 3.100 Remoción de SSV a diferentes cargas.

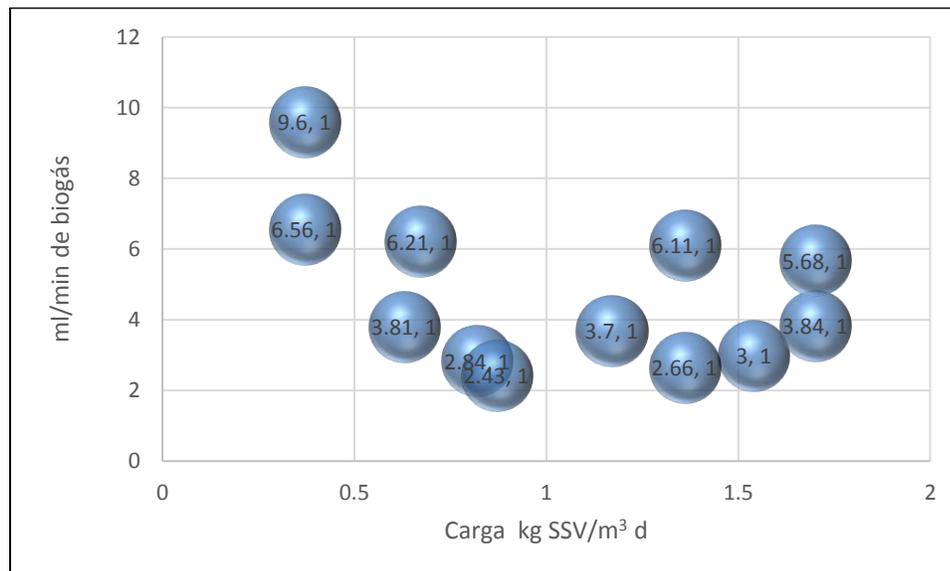


Figura 3.101 Producción de biogás a diferentes cargas.

Experimento con campo magnético

Al realizar el pretratamiento de aplicar un campo magnético antes de la entrada al reactor anaerobio se observa mayor destrucción de sólidos volátiles y producción de biogás en la medida que se aumenta la intensidad del campo aplicada. Los mejores resultados se obtienen con cargas de 0.63 kg SSV/m³ d. Figura 3.10 y Figura 3.10.

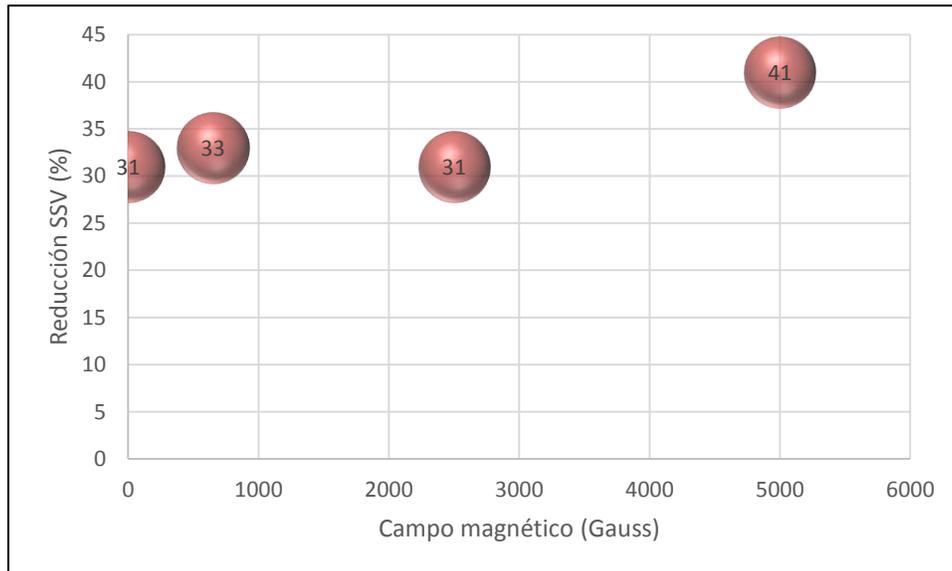


Figura 3.102 Remoción de SSV en función de la intensidad campo magnético aplicado.

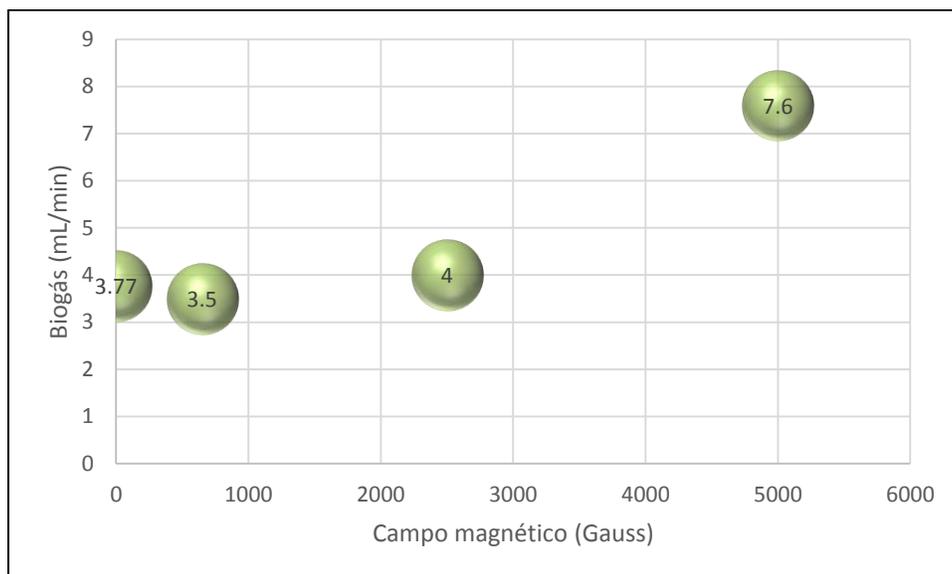


Figura 3.103 Producción de biogás en función de la intensidad de campo magnético aplicada.

Los mejores resultados del estudio se obtienen con bajas cargas orgánicas y aplicación de un campo magnético de 5000 Gauss. Estos son: carga 0.63 kg SSV/m³.d, producción de biogás 7.6 mL/min y 77% de metano en el biogás.

3.2.5 Estabilización aerobia y anóxica de lodos

Los resultados obtenidos durante el proceso de estabilización aerobia y anóxica en régimen batch y completamente mezclado se muestran a continuación.

Comportamiento de los SST y SSV

En la Figura 3.104 y en la Figura 3.105, se observa el comportamiento de los SST y SSV durante la etapa experimental.

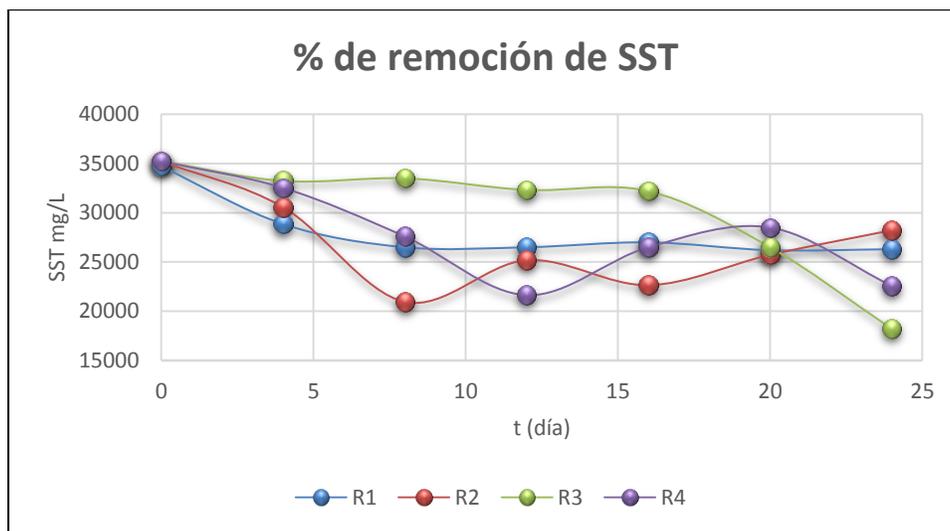


Figura 3.104 Comportamiento de los sólidos suspendidos totales durante la degradación.

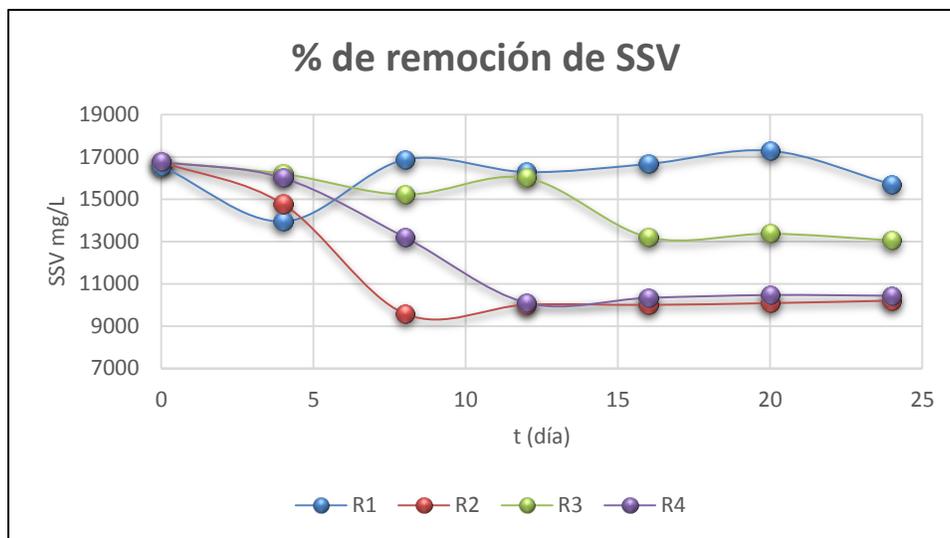


Figura 3.105 Comportamiento de SSV durante la etapa 1.

El proceso de estabilización se realizó en 25 días. Se observa que R1, tuvo una ligera disminución de los sólidos suspendidos totales en los primeros días de operación y

después permaneció casi constante. R2, presentó reducción de sólidos suspendidos totales y volátiles en los primeros 8 días de operación. R3 permaneció casi constante en los primeros días de operación y después de 15 días inició la una reducción de SST y SSV. En el R4 se observa reducción de SST y SSV en los primeros 10 días de operación. En todos los reactores se observa una etapa de disminución de sólidos y después un ligero recrecimiento de los mismos, lo cual pudo deberse a la dificultad que se tenía para mantener los niveles de oxígeno constantes durante el experimento.

En cuanto a la remoción de SST se observa que R1 solo tuvo una remoción de 18% en los primeros días, R2 obtuvo una remoción del 40.5 % en 8 días, seguida de R4 con 38.6% en 12 días. La mayor remoción se obtuvo en R3, 48.5% en 24 días. En cuanto a la remoción de SSV, que indica la estabilización de lodos, se observó que R1 alcanzó una remoción de solo 15.9%, que no es suficiente para lograr la estabilización de lodo. Así mismo R3 con 21.3% no alcanza el porcentaje recomendado para la estabilización de 38% de SSV que marca la NOM-004-SEMARNAT-2002; en contraste R2 y R4 lograron una destrucción de SSV mayores al 38%, con remociones de alrededor de 40%. Figura 3.106 y Figura 3.107.

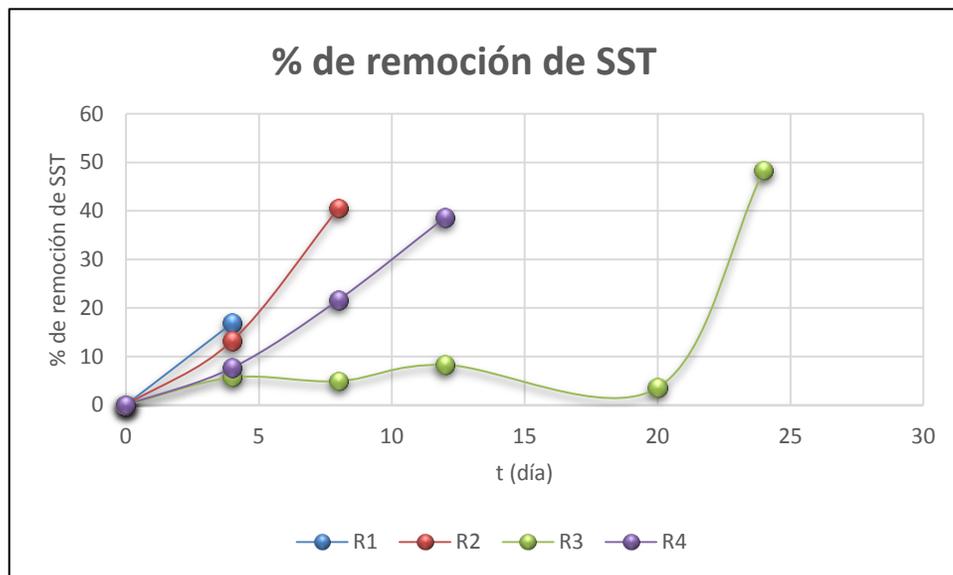


Figura 3.106 Porcentaje de remoción de SST.

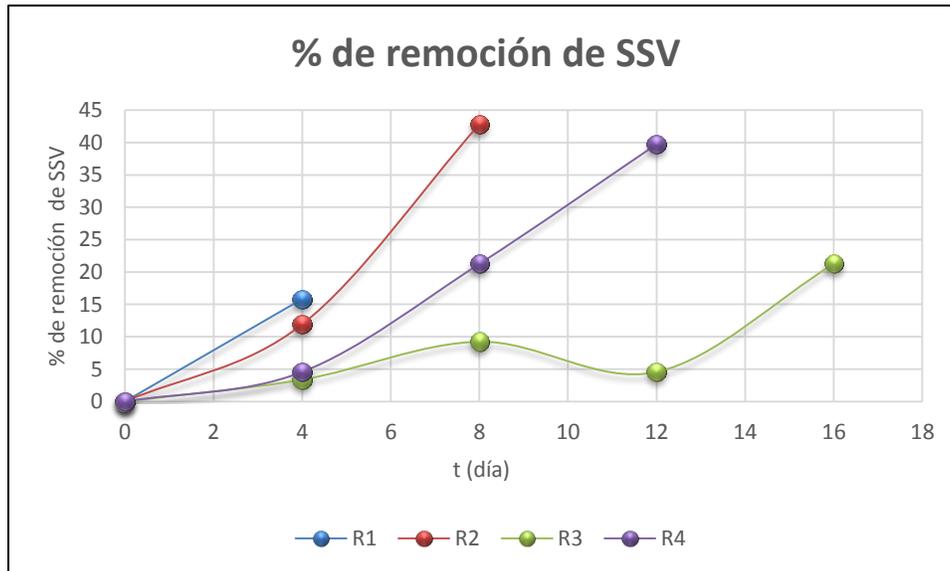


Figura 3.107 Remoción de SSV. Etapa 1.

La segunda etapa fue la repetición del experimento con las mismas condiciones de operación. La reducción de SSV durante el experimento fue baja, sin embargo se presentó degradación, no tan favorable como la primera etapa, pero verifica el impacto que tiene las diferentes condiciones de los reactores, donde nuevamente R1, presenta una baja remoción de SSV, con un 8.67%, y continua incrementando su biomasa. R3 tuvo una baja remoción de SSV de 9.97%. Mientras R2 sigue presentando una buena remoción de 37.46% a los 9 días seguida de R4 con un porcentaje de remoción del 29.92% en el mismo tiempo. Ver Figura 3.108 y Figura 3.109.

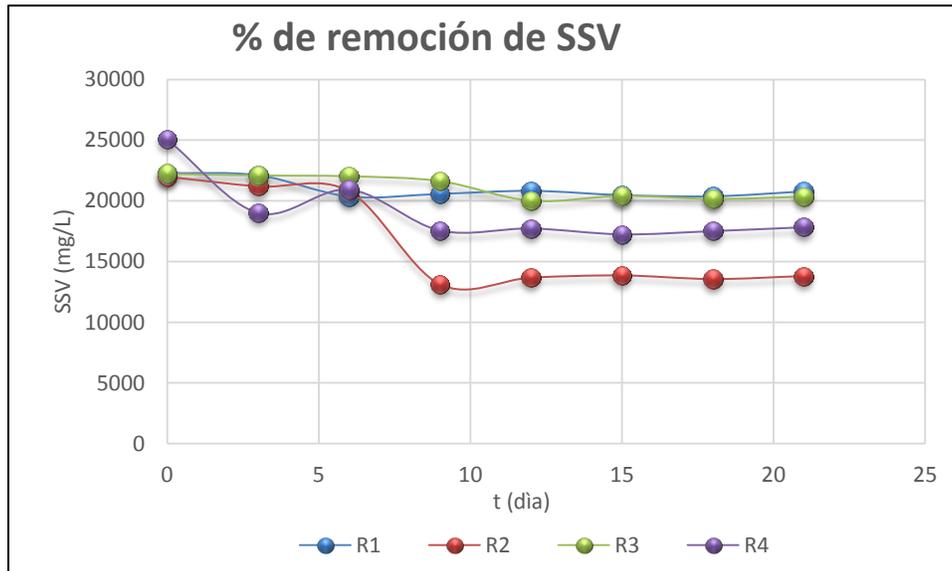


Figura 3.108 Comportamiento de los sólidos suspendidos volátiles.

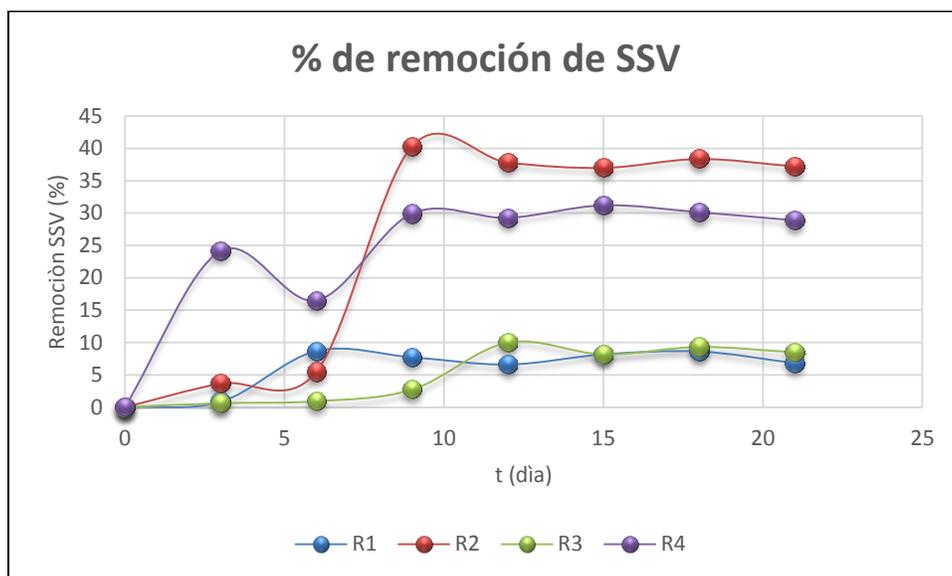


Figura 3.109 Remoción de SSV en la segunda etapa.

Tasa de consumo de oxígeno

En la Figura 3.110, se presentan las tasas de consumo de oxígeno de los cuatro reactores, en fase estable a las concentraciones de OD propuestas para el estudio. En la Tabla 3.9, se presenta el valor de la tasa de consumo de oxígeno o velocidad consumo de oxígeno en los sistemas. Se observa que hay una mayor respiración celular a una concentración de OD de 2 mg/L, lo demostrado por estequiometría como la concentración ideal, obteniendo una velocidad de $37.08 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$; mientras que a una concentración de 5 mgO_2/L se obtiene una velocidad de $11.88 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. La transferencia de oxígeno es

esencial para garantizar la respiración aeróbica de los microorganismos presentes en dichos sistemas y el buen desempeño de los mismos. Con un excedente de oxígeno de 5 mg/L se obtuvo una tasa de consumo específica, tres veces inferior a la del sistema con 2mg/L de OD, $7.73102 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ y $22.15959 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ respectivamente. En cuanto los sistemas anóxicos ya se esperaban bajas tasas de consumo de oxígeno, puesto en estos sistemas se desarrollan microorganismos facultativos que requieren de muy bajas concentraciones de oxígeno para realizar sus funciones metabólicas.

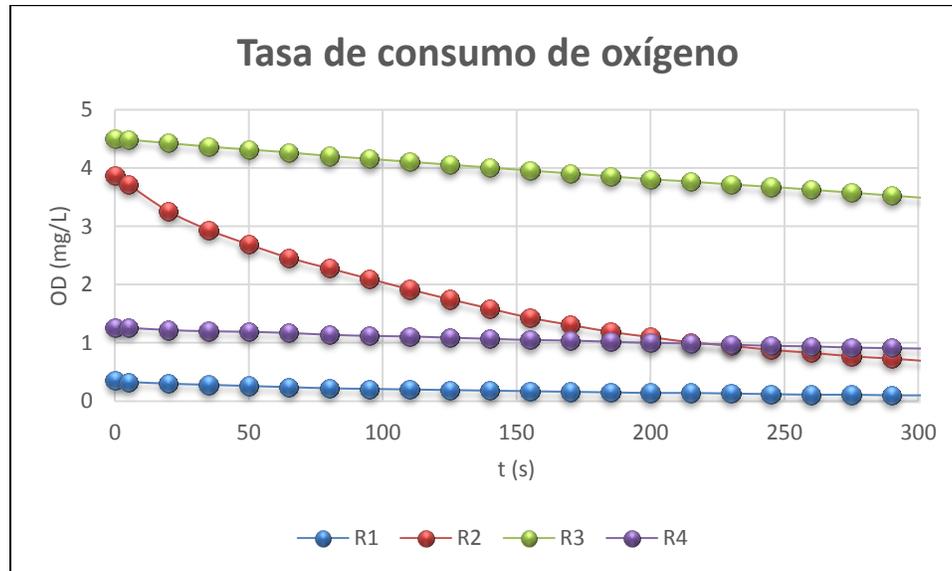


Figura 3.110 Tasa de consumo de oxígeno en los diferentes reactores.

Tabla 3.91 Tasa de consumo de oxígeno y tasa específica en los diferentes reactores.

Reactor	Condiciones del sistema	Tasa de consumo de oxígeno $\text{mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$	Tasa de consumo específica $\text{h}^{-1} \times 10^{-4}$
R1	Anóxico	2.88	1.66538
R2	2 mg/L	37.08	22.15959
R3	5mg/L	11.88	7.73102
R4	Anóxico/ campo magnético	4.32	3.46524

pH y alcalinidad

Respecto a la alcalinidad un decaimiento de su concentración indica una conversión de la materia orgánica presente en el lodo a dióxido de carbono o también indica que tuvo lugar el proceso de nitrificación durante el proceso. En todos los reactores hubo consumo de alcalinidad durante los experimentos indicando que se realizaron las reacciones mencionadas anteriormente (Figura 3.111Figura 3.11). El R3 que manejaba una concentración de oxígeno de 5 mg/L mostró un mayor consumo de alcalinidad durante el desarrollo del proceso. Todos los sistemas conservaron el pH entre 7 y 6 unidades, solo R3 redujo su pH hasta 5.3 unidades.

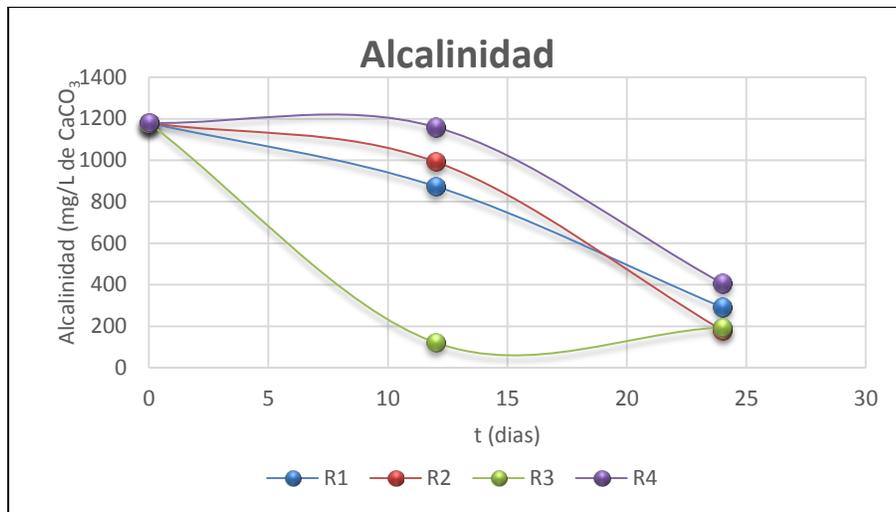


Figura 3.111 Reducción de alcalinidad durante el proceso de estabilización.

Resistencia específica del lodo

Es la resistencia que opone a la filtración una cantidad de lodo depositada en un área de superficie filtrante. Esta prueba tiene gran utilidad para comparar las características de filtración de distintos lodos provenientes de diferentes tratamientos y determinar las necesidades de acondicionamiento para producir una torta que ofrezca mínima resistencia a la filtración y permita optimizar la operación del proceso de deshidratación del lodo.

En promedio, ninguno de los sistemas logra reducir la resistencia específica, lo cual está de acuerdo con la experiencia, ya que un lodo procedente de un proceso de estabilización aerobia generalmente aumenta la resistencia a la filtración. Metcalf and Eddy, 2003. La Figura 3.112, muestra el valor promedio de la resistencia específica obtenida en el lodo estabilizado y se observa que el sistema aerobio tuvo un ligero incremento en la resistencia específica con respecto a la del lodo sin tratamiento, mientras que en el

sistema anóxico aumenta un 33 % la resistividad del lodo, obteniendo un valor de $9.083 \text{ cm/gx}10^{+15}$.

Evaluación del sobrenadante

El manejo del sobrenadante producido también debe considerarse, ya que éste debe retornarse al tren de tratamiento de agua para ser tratado. Esta corriente por lo general presenta altas concentraciones de sólidos, y de nitrógeno y fósforo. Estas elevadas concentraciones pueden ocasionar problemas al proceso si no se cuenta con un tanque de homogenización y se retornan al tratamiento de forma dosificada.

El reactor R3 (5 mg/L de O.D) obtiene el sobrenadante más limpio con una concentración de DQO de aproximadamente 500 mg/L, seguida de la concentración de DQO del reactor R4, que es el anóxico con Campo Magnético. Los sobrenadantes con mayores concentraciones de DQO fueron el R2 y el R4, aerobio de 2 mg/L de O.D. y anóxico respectivamente. Durante el período de estabilización se obtuvo la nitrificación del sobrenadante y en general en todos los reactores hubo la conversión de nitrógeno amoniacal a nitratos y nitritos. Vease Figura 3.113 , y Figura 3.115

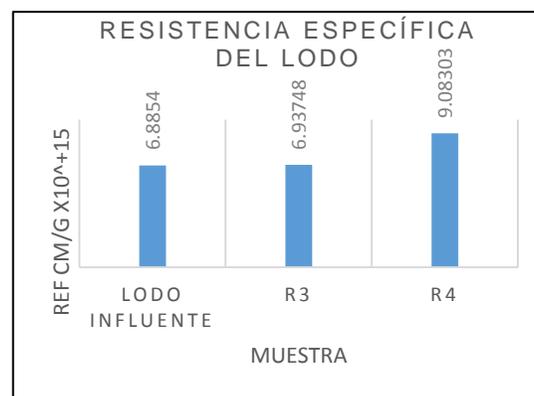


Figura 3.112 Resistencia específica del lodo.

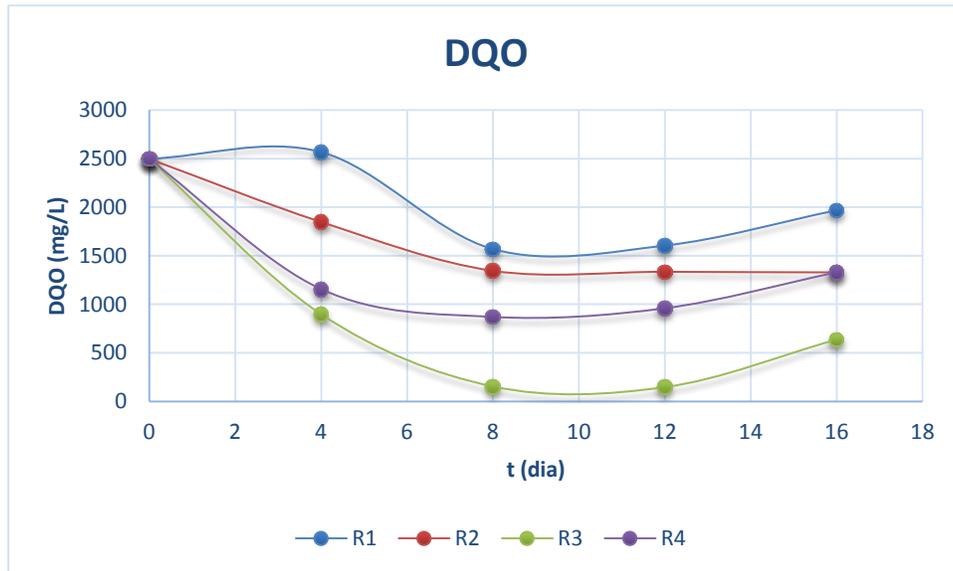


Figura 3.113 Valores de DQO en el sobrenadante de cada reactor.

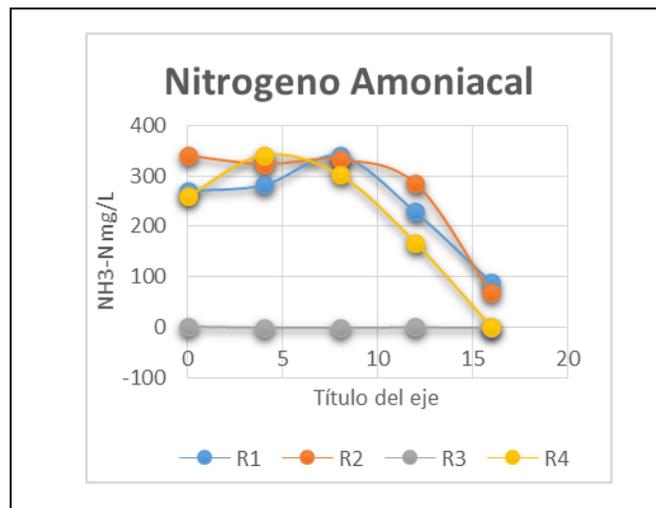


Figura 3.114 Concentración de nitrógeno amoniacal presente en el sobrenadante de cada reactor.

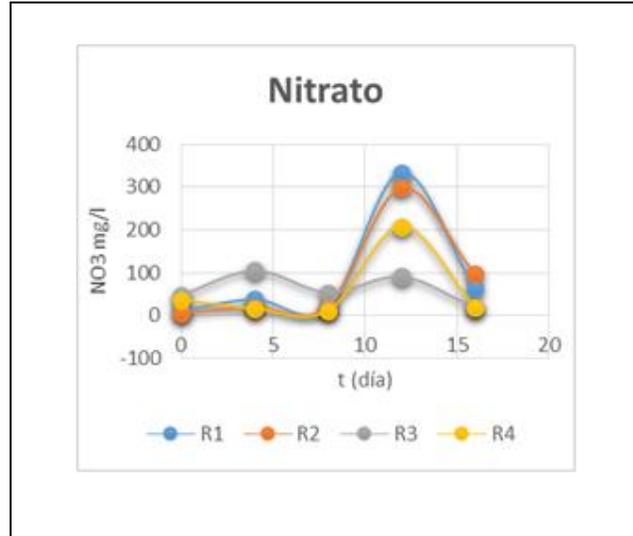


Figura 3.115 Concentración de nitratos presente en el sobrenadante de cada reactor.

Calidad del lodo estabilizado

En la Tabla 3.92, se resumen los resultados obtenidos en el proceso de estabilización anaerobia y anóxica.

Se observa que el lodo estabilizado bajo condiciones aerobias y el anóxico con tratamiento magnético logro una estabilización adecuada para evitar la generación de olores, vectores y las reactivación de los procesos de putrefacción.

El tratamiento con 5 mg/L obtuvo mayor estabilización y un sobrenadante de buena calidad, sin embargo no es necesario realizar el proceso con esta concentración de oxígeno disuelto ya que requiere una gran consumo de energía eléctrica y el proceso aerobio de 2 mg/L puede tener el mismo desempeño.

El lodo estabilizado con cualquier tratamiento tiene una concentración de 2% de nitrógeno total y entre 0.5 y 0.2% de fósforo que puede aprovecharse si se aplica al suelo.

Tabla 3.92 Resultados obtenidos en la estabilización anaerobia y anóxica.

Parámetro	Lodo	Anóxico	Aerobio 2	Aerobio 5	Anóxico iman
pH	6.8	7	6.5	5.3	6.3
T (°C)	22	22	22	22	22
O.D. (mg/L)		0.1	2.5	5.2	0.1
Destrucción de SSV (%)		9	40	48	40
T.E.C.O. mgO ₂ /mg SSV		1.7	22	8	3.5
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	2485	541	310	1	167
Calidad sobrenadante					
DQO (mg/L)	2500	2000	1500	500	1500
N-NH ₃ (mg/L)	350	100	50	<5	<10
N-NO ₃ (mg/L)	50	80	100	50	50
PT(mg/L)	200	150	100	100	100
Lodo estabilizado					
Ntotal (mg/L)		2300	2600	2035	2026
Ptotal (mg/L)		599	214	262	460

Contenido de compuestos emergentes

Las concentraciones de fármacos neutros en lodos crudos y estabilizados aparecen en la Tabla 3.93. De acuerdo a los resultados obtenidos el lodo sin tratamiento contenía 2.8 µg/kg de fluoxetina y 5 µg/kg de ácido mefenámico. El metoprolol se reportó en concentraciones inferiores al límite de cuantificación <0.4 µg/kg.

Como se observa en la Figura 3.116, la fluoxetina se removió durante la estabilización aerobia y anóxica con presencia de campo magnético. Las remociones alcanzadas fueron de 84% para el aerobio trabajando con 2 mg/L de oxígeno disuelto y de 32% para el aerobio de 5 mg/L. En el reactor anóxico con campo magnético la remoción fue de 86%.

Tabla 3.93 Concentración de tóxicos neutros en el lodo crudo y estabilizado.

	Fluoxetina µg/kg	Metoprolol µg/kg	Acido Mefenámico µg/kg
Lodo	2.8	<0.4	5
Anóxico	2.5	<0.4	15.6
Aerobio 2	0.44	<0.4	20
Aerobio 5	1.9	<0.4	2.4
Anóxico Imán	0.4	<0.4	3.8

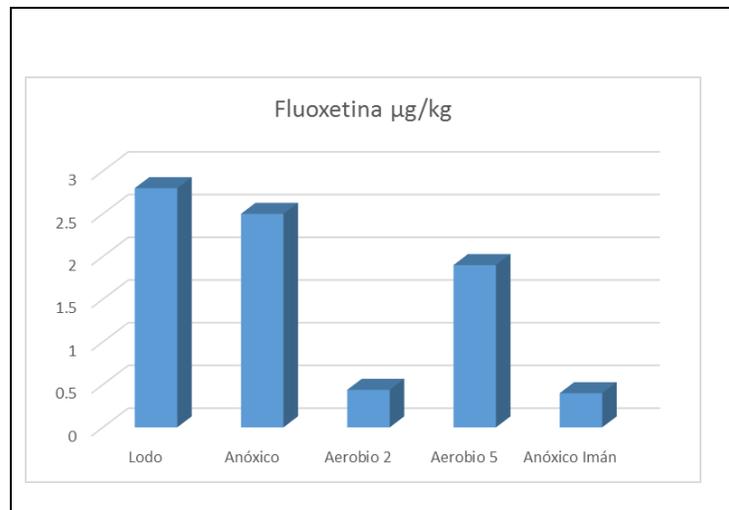


Figura 3.116 Remoción de fluoxetina durante la estabilización aerobia.

El ácido mefenámico fue menos biodegradable en el proceso de estabilización (Figura 3.118). Se obtuvo una remoción de 52% en el tratamiento aerobio con 5 mg/L y de 24% en el anóxico con tratamiento magnético.

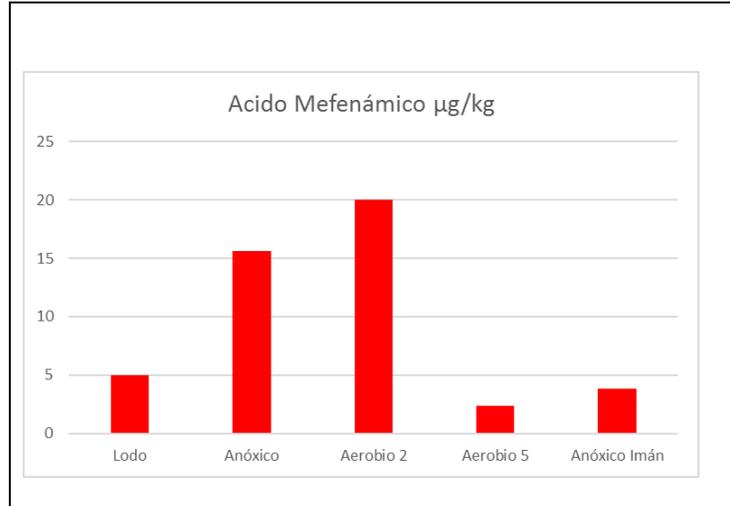


Figura 3.117 Remoción de mefenámico durante la estabilización aerobia.

3.2.6 Resultados en el proceso de Composteo y Vermicomposteo

Registro de temperaturas en la pila de composteo

De acuerdo con los registros obtenidos durante el composteo, el proceso se dividió en tres fases, una fase mesofílica de inicio del proceso, una fase termofílica y una fase mesofílica de estabilización. Las temperaturas termofílicas estuvieron en un rango de 39 a 46°C, con un máximo de 46°C, durante 17 días. Las temperaturas no pudieron elevarse más, dadas las características del lodo que provenía de un digestor anaerobio donde ya había pasado por un proceso de degradación y el contenido de sólidos volátiles era bajo (11.29% a 12.4%), por lo que tuvieron que agregarse tres bultos de estiércol seco, para mantener la etapa termofílica unos días más. La Figura 3.118 muestra también la variación de temperatura en diferentes puntos de la pila con relación a la temperatura ambiente. Se observa una caída de temperatura y una inmediata elevación, esto corresponde cuando la pila se desmontó, se le agregó el estiércol y se obtuvieron unos días más de temperaturas termofílicas. Posteriormente la temperatura disminuyó hasta 30°C, y se inició la etapa de maduración.

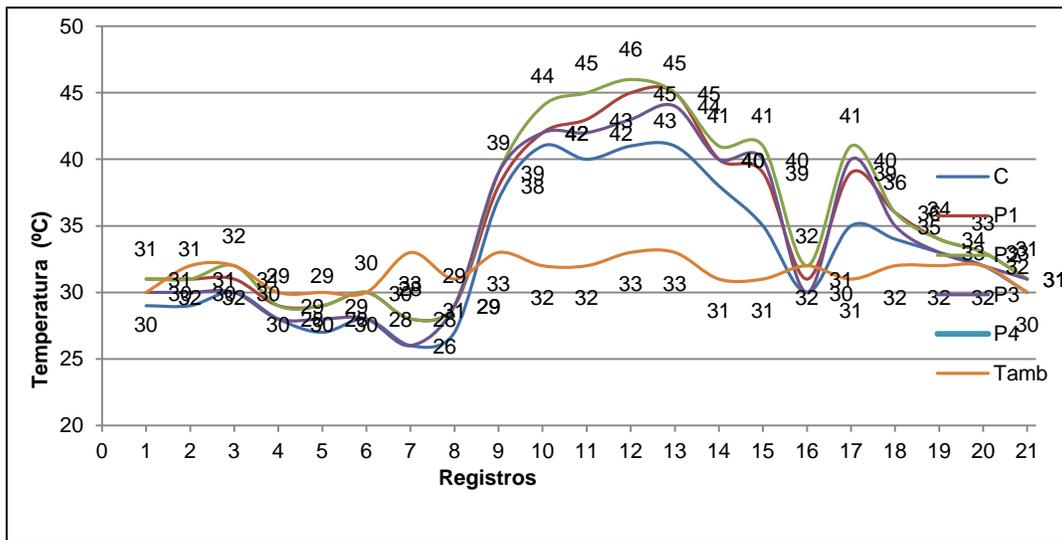


Figura 3.118 Temperatura en diferentes sitios de registro en la pila.

Registro de temperaturas en la pila de vermicomposteo

Como puede observarse en la Figura 3.119 , donde se observan los registros de temperatura ambiente y dentro del lecho existe un intervalo de diferencia entre las temperaturas de 2 a 9°C. Las temperaturas del ambiente siempre fueron más altas que las internas en el lecho, el promedio fue de 30°C. La temperatura interna siempre fue inferior a la temperatura ambiente, el promedio fue de 26°C.

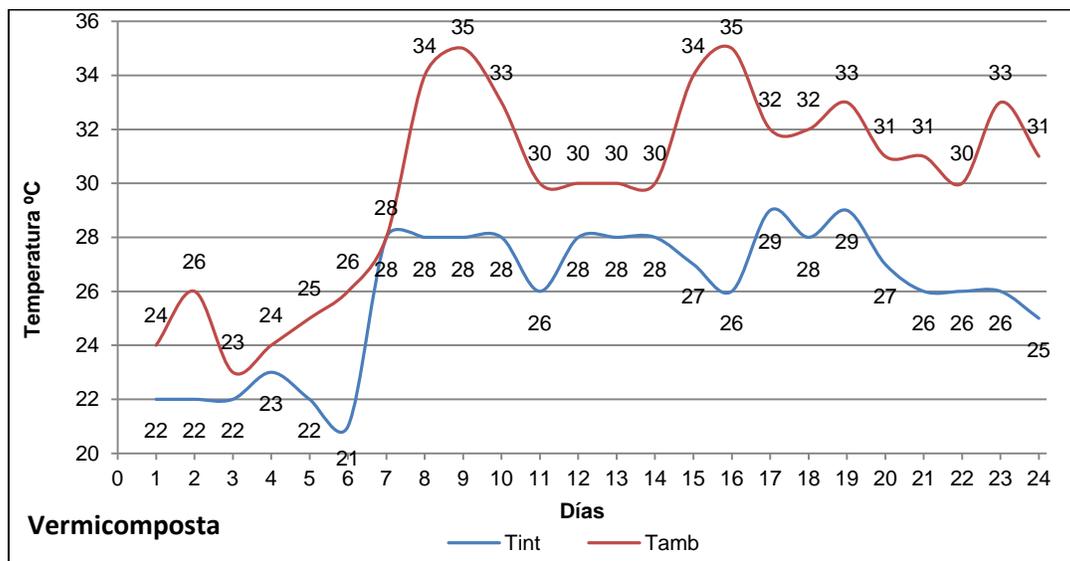


Figura 3.119 Registro de temperaturas dentro y fuera del lecho de vermicomposta.

Potencial de hidrógeno

El pH del lodo que va a hacer composteado debe estar en un rango de 5-10. El composteo es más eficiente en un rango de 6 a 8, ya que la mayor parte de los microorganismos tienen actividad y crecimiento óptimos con estos valores. Sin embargo, con pH's extremos de 5 o de 11, el proceso sólo se retardará durante unos días, debido a que durante el composteo se tiende a un valor neutro (pH 7), (Willson et al., 1980).

En cuanto al vermicomposteo, de acuerdo a estudios experimentales llevados a cabo por Kaplan et al. (1980), las lombrices mueren después de ser sometidas a un pH <5 o >9, pero sobreviven y ganan peso cuando están expuestas a un pH en un rango de 6 a 9. Hughes, et al., 2007 descubrieron que las lombrices pueden sobrevivir entre 6.2 y 9.7 de pH. En estos dos extremos de pH la sobrevivencia de los juveniles se impidió, probablemente por su habilidad a obtener una gran cantidad de sales solubles e inhabilidad para regularlas. El estudio mostró que la tolerancia de las lombrices al pH fue mayor que su sobrevivencia.

Como se puede observar en la Figura 3.12, el valor de pH fue mayor en la composta, con relación al pH presentado en la vermicomposta, esto demuestra que los procesos de oxidación de la materia orgánica durante el vermicomposteo fueron más intensos ya que hay más liberación de ácidos orgánicos que ayudan a disminuir el pH.

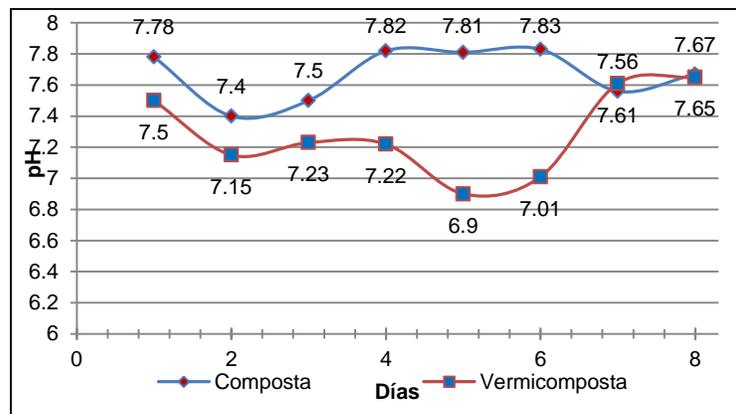


Figura 3.120 Registro de pH en composta y vermicomposta.

Los resultados de conductividad eléctrica en la composta y vermicomposta nos muestran que los valores disminuyeron en el vermicomposteo por una unidad con relación a los obtenidos durante el composteo. Durante el composteo hubo evaporación lo que provocó que fuera mayor la concentración de sales en promedio (2.29 $\mu\text{S}/\text{cm}$) con relación al promedio obtenido en vermicomposteo (1.84 $\mu\text{S}/\text{cm}$). ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..

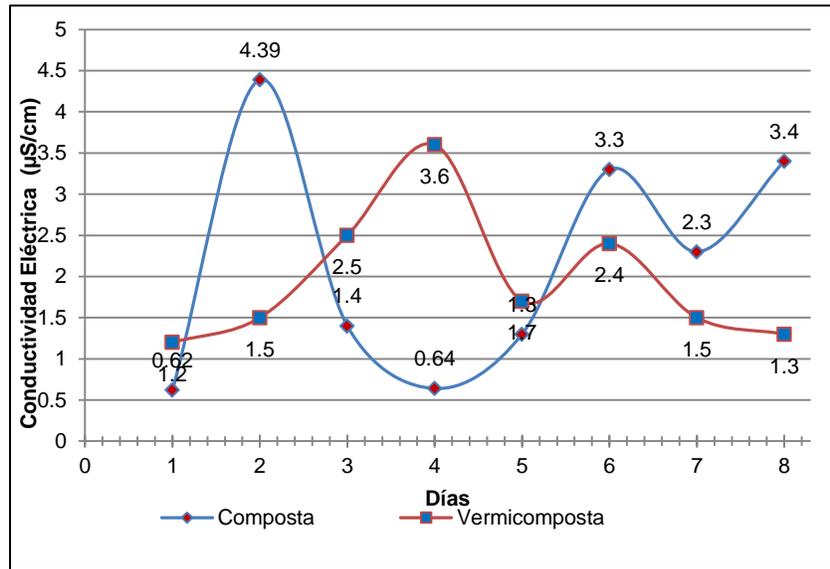


Figura 3.121 Registro de conductividad eléctrica en composta y vermicomposta.

En la $\text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$ se muestran los resultados de los sólidos durante el composteo los cuales tuvieron una tendencia hacia la disminución, los sólidos totales disminuyeron de 190 536 mg/kg (19.1%) a 167 933 mg/kg (16.8%) y los sólidos totales volátiles de 101 589 mg/kg (10.2%) a 90 700 mg/kg (9.1%).

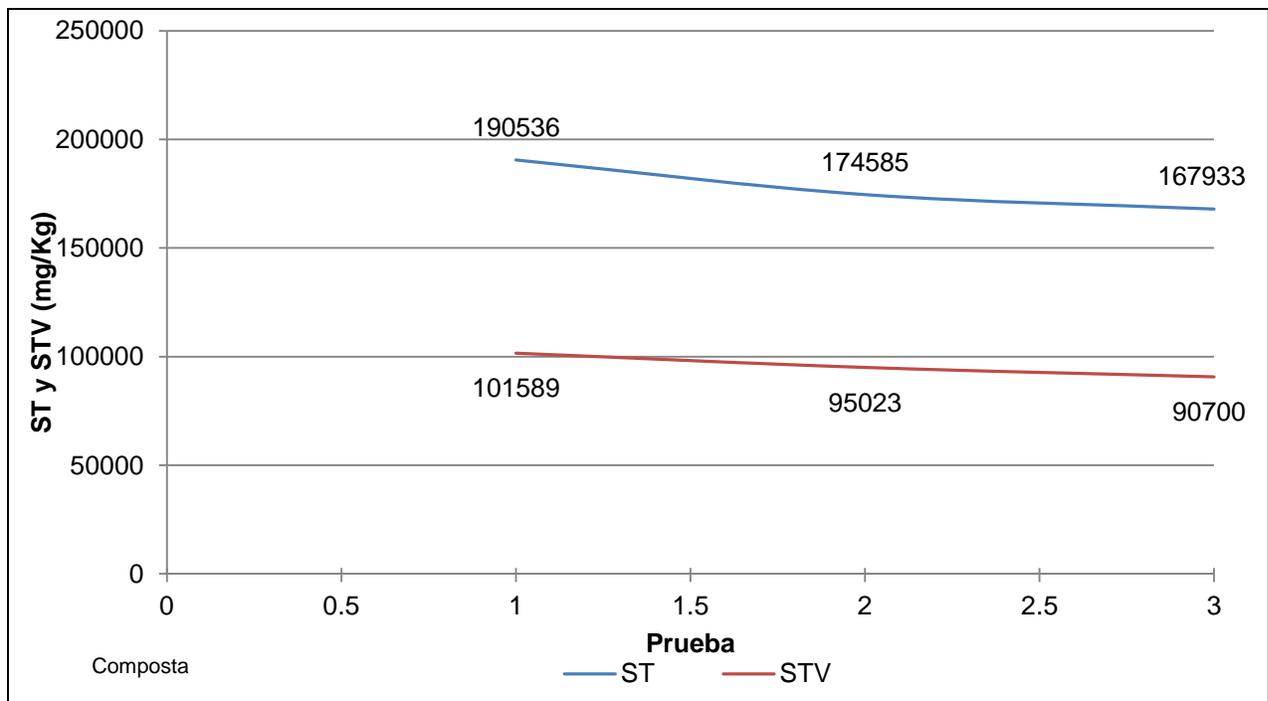


Figura 3.122. Registro de sólidos totales y sólidos totales volátiles en composta.

Los sólidos totales y sólidos totales volátiles en la vermicomposta también tuvieron una tendencia hacia la disminución. Figura 3.12 . Los sólidos totales disminuyeron de 198 633 mg/kg (19.9%) a 161 456 mg/kg (16.15%). Los sólidos totales volátiles de 107 833 mg/kg (10.8%) a 87 861 mg/kg (8.8%). La mayor reducción de reducción de sólidos se obtuvo durante el vermicomposteo.

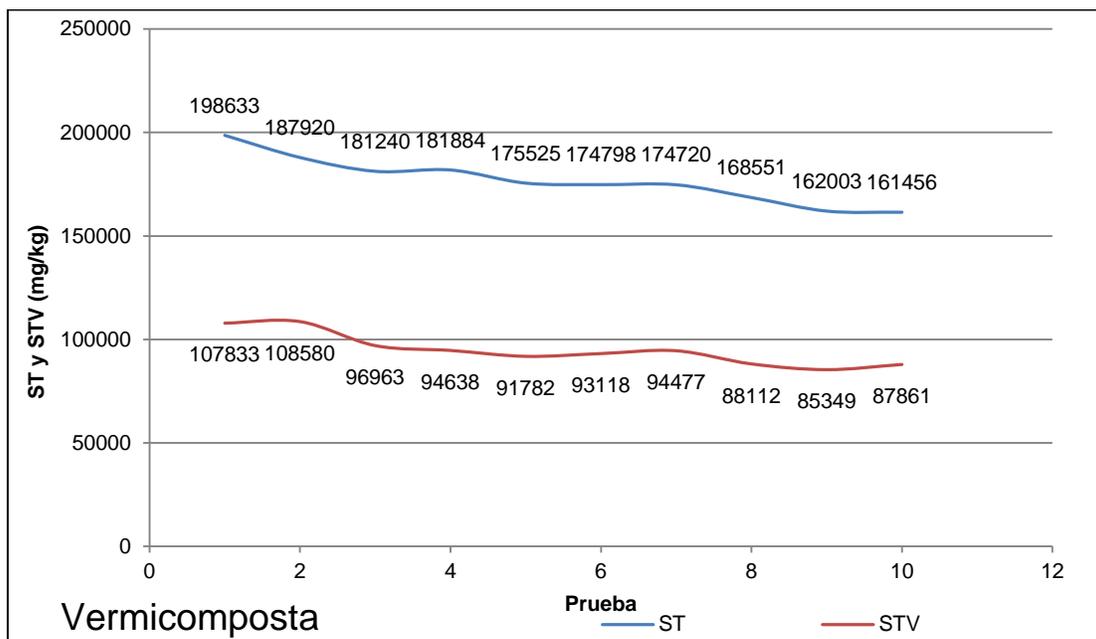


Figura 3.123 Registro de sólidos totales y sólidos totales volátiles en vermicomposta.

Contenido final de sólidos totales de la composta y vermicomposta

Las muestras de composta y vermicomposta al final se sometieron a secado y cribado. El contenido de sólidos totales de la composta fue de 923 822 mg/kg (93.4%). El contenido de sólidos totales de la vermicomposta fue de 893 386 mg/kg (89.3%).

Contenido final de sólidos totales volátiles de la composta y vermicomposta

La concentración de sólidos totales volátiles en la muestra de composta fue de 409 089 mg/kg (41%). La concentración de sólidos totales volátiles en la vermicomposta fueron de 396 081 mg/kg (39.6%). Esto indica todavía una gran cantidad de material volátil que principalmente es material biodegradable y microorganismos. Con valores mayores a los presentados por el lodo, con un promedio de STV de 119 193.7 mg/kg (11.9%).

Contenido de materia orgánica

Uno de los principales componentes de un biosólido es el contenido de materia orgánica que va ayudar a restablecer los suelos agrícolas y forestales, la composta tuvo un valor de 49.53% y la vermicomposta de 51.37%, en ambos casos se observa un alto contenido de materia orgánica.

Nutrientes de la composta y vermicomposta

El nitrógeno total en la composta fue de 23 529 mg/kg (2.3%). El fósforo total fue de 7 029 mg/kg (0.7%). En la vermicomposta el nitrógeno total fue de 29 688 mg/kg (2.9%). El fósforo total fue de 9 244 mg/kg (0.9%). El contenido de potasio fue para la composta de 1 242.65 mg/kg (0.124%). El potasio en la vermicomposta fue de 5 030 mg/kg (0.5%).

Clasificación de la composta y vermicomposta de acuerdo a la NOM-004-SEMARNAT-2002

Para efectos de la Norma Oficial Mexicana los biosólidos se clasifican en tipo: excelente y bueno en función de su contenido de metales pesados; y en clase: A, B y C en función de su contenido de patógenos y parásitos.

Metales pesados

Se analizaron la composta y vermicomposta en su contenido de metales pesados y los valores obtenidos se compararon con los límites máximos permisibles para metales pesados de la NOM-004-SEMARNAT-2002. Los resultados se presentan en la Tabla 3.94.

Tabla 3.94 Límites máximos permisibles para metales pesados en lodos residuales.

Contaminante (determinados en forma total)	Excelentes mg/kg en base seca	Buenos mg/kg en base seca	Lodo residual	Composta	Vermicomposta
Arsénico	41	75	1.65	8.71	1.59
Cadmio	39	85	<3	<3	<3
Cromo	1 200	3 000	65.37	10.0	26.96
Cobre	1 500	4 300	221.37	192.5	304.41
Plomo	300	840	72.29	61.0	76.96
Mercurio	17	57	14.13	0.55	4.24
Níquel	420	420	39.22	26.9	34.31
Zinc	2 800	7 500	821.12	581.0	871.57

De acuerdo a los resultados obtenidos la composta y la vermicomposta analizadas se clasificaron en biosólidos **Excelentes**.

Coliformes fecales y patógenos

La composta y la vermicomposta también se analizaron en su contenido de coliformes fecales y patógenos. Los coliformes fecales en la muestra de composta fueron de 1.10×10^3 NMP/g ST. En la muestra de vermicomposta los coliformes fecales fueron de 4.30×10^5 NMP/g ST. Como se puede observar la concentración de coliformes Tanto en la composta, como en la vermicomposta no hubo presencia de Salmonella, sp. En cuanto a los parásitos en la composta y vermicomposta el valor fue de 0 HH/g. La clasificación de la composta y de la vermicomposta de acuerdo a los límites máximos permisibles para

patógenos y parásitos establecida en la NOM-004-SEMARNAT-2002, fue por su contenido de coliformes fecales de **biosólido de Clase C**, pero por la ausencia de *Salmonella, sp.* y de parásitos como **biosólidos de Clase A**. Tabla 3.95. Los coliformes fecales se reproducen mientras haya nutrientes y humedad y mientras no haya suficiente estabilización microbiana. En la composta no se logró que se subiera la temperatura a 60°C debido a sus características de lodo digerido anaeróbicamente. Se logró sin embargo disminuir los patógenos (ausentes) y huevos de helminto (0 HH/g).

Tabla 3.95 Límites máximos permisibles para patógenos y parásitos en composta y vermicomposta.

Lodo o biosólido Clase	Indicador bacteriológico de contaminación NMP/g ST.	Patógenos NMP/g	Parásitos HH/g
	Coliformes fecales NMP/g en base seca	<i>Salmonella spp.</i> en base seca	Huevos de helmintos/g en base seca
A	Menor de 1 000	Menor de 3	Menor de 1(a)
B	Menor de 1 000	Menor de 3	Menor de 10
C	Menor de 2 000 000	Menor de 300	Menor de 35
Lodo residual	2.8×10^3	Presente	1
Composta	1.10×10^3	Ausente	Cero
Vermicomposta	7.50×10^3	Ausente	Cero

(a) Huevos de helmintos viables. NMP número más probable

Compuestos emergentes

Los resultados de los compuestos emergentes en lodo, composta y vermicomposta se pueden observar en la Tabla 3.96.

En el lodo deshidratado las concentraciones promedio de los fármacos fueron: Fluoxetina (antidepresivo) 0.87 µg/kg; Metoprolol (hipertensión y ataque agudo de miocardio), 4.92 µg/Kg; y Ácido mefenámico (antiinflamatorio), 10.31 µg/Kg.

En la composta se obtuvo un promedio de Fluoxetina de 0.33 µg/kg, con lo que se obtuvo una reducción de 62%; Metoprolol de 0.33 µg/kg, 93% de remoción y con ácido mefenámico un resultado de 9.18 µg/kg, 11% de remoción. Durante el composteo la reducción se debió al efecto de temperaturas termofílicas y a la dilución, ya que se agregaron al lodo materiales acondicionadores como paja, pasto y estiércol. El Metoprolol tiene un punto de fusión muy bajo, alrededor de 45°C, la reducción se pudo llevar a cabo también por evaporación.

En la vermicomposta, no hubo reducción sino incremento de Fluoxetina, resultado promedio 1.17 µg/kg, incremento del 34% y ácido mefenámico 11.0 µg/kg, 7%. Del metoprolol hubo una reducción promedio de 1.25 µg/kg, 75% de remoción. El metoprolol alcanzó una mayor remoción tanto en el composteo (93%) como en el vermicomposteo (75%).

Tabla 3.96 Compuestos emergentes en lodo, composta y vermicomposta.

Compuesto	Lodo deshidratado						Composta				Vermicomposta			
	1	2	3	4	5	Promedio	1	2	Promedio	Remoción	1	2	Promedio	Remoción
Muestras														
	µg/kg													
Fluoxetina	2.40	0.50	0.53	0.53	0.41	0.87	0.33		0.33	62	0.33	2.00	1.17	-34
Metoprolol	21.51	0.50	0.50	0.50	1.60	4.92	0.33		0.33	93	0.49	2.00	1.25	75
Ácido mefenámico	21.62	6.49	9.56	9.56	4.35	10.31	9.18		9.18	11.0	6.01	16.00	11.00	-7

Recomendaciones

Continuar con el estudio de fármacos en el lodo residual, composta y vermicomposta.

Determinar los mecanismos de remoción de estos compuestos en el composteo y vermicomposteo.

Adicionar el análisis de metabolitos de los fármacos, ya que estos son en un gran porcentaje metabolizados dentro del cuerpo humano y desechado en el agua residual como metabolitos junto con pequeñas concentraciones de fármacos sin metabolizar. Muchos de ellos tienen casi el mismo poder farmacéutico y contaminante de los fármacos originales, por lo que es necesario evaluar su presencia. Por ejemplo 52% de la dosis de ácido mefenámico se excreta en orina de forma metabolizada.

Adicionar el estudio del comportamiento de fármacos y sus metabolitos en la mezcla lodo, composta, vermicomposta - suelo y presencia en cultivos agrícolas ya que el impacto de muchos productos farmacéuticos en el medio ambiente terrestre se desconoce y se requieren más investigaciones antes de que se puedan evaluar plenamente los riesgos del uso de biosólidos en la agricultura.

Continuar con los estudios de la remoción de compuestos emergentes en la estabilización anaerobia, aerobia y anóxica de lodos con fin de determinar las condiciones de operación que influyen en la remoción de estos compuestos.

Por las mejoras observadas experimentalmente, se recomienda continuar los estudios de la estabilización anaerobia con pretratamiento magnético y de la estabilización anóxica en presencia de un campo magnético para definir las condiciones óptimas que mejoran los procesos. La optimización de estas modificaciones permite mejorar los procesos y obtener productos patentables.

3.2.7 Resultados de la selección del sistema de producción de energía y su escalamiento a nivel piloto y evaluación del funcionamiento del convertidor de potencia.

CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA BASE

Preparación del recipiente

Se toma un tinaco de pvc reforzado para la construcción de la tolva (Figura 3.124), que se dividirá en secciones y contendrá todo el sistema hidráulico.

Soporte de la tolva

Para que la tolva pueda permanecer vertical, fue necesario la construcción de un sistema de soporte que ayude a dicho fin, por lo que se le fabricó una base de herrería (Figura 3.125).

Estructura interna

Para sostener todos los medios filtrantes e instalaciones hidráulicas, fue necesario construir un sistema de soporte interno que contenga todo lo mencionado; dicha base se realizó con herrería y se protegió para evitar su oxidación (Figura 3.126).

Instalación hidráulica

Para el funcionamiento de la planta paquete, fue indispensable la construcción del sistema hidráulico que conducirá el flujo de agua cruda dentro del sistema. Dicha red se construyó con pvc hidráulico (Figura 3.127) y el agua será bombeada con una bomba sanitaria o de lodos de 0.50Hp, misma que tendrá un sensor que ayudará a generar a tener una operación oscilante automatizada por intervalos intercambiables por el operador; el sistema deberá ser de repetición cíclica entre rangos de tiempo de 0.05 hasta 300 horas.

INSTALACIONES ESPECIALES

Construcción de Celdas

Dado que la tercera cámara estará conformada por un módulo de 100 unidades de celdas de combustible microbianas, se fabricaron éstas a base de tubería en PVC hidráulico con una altura de 53 cm y un diámetro de 2" (Figura 3.128).



Figura 3.124 Acondicionamiento de la tolva.

Construcción y ensamble de electrodos

Posteriormente en el interior de cada tubo de PVC se instaló un filtro de carbón grado VDG de $\frac{1}{4}$ " de espesor por un largo de 50 cm. A lo largo del filtro de carbón se introdujo un alambre de cobre calibre 14. Por encima del filtro de carbón (0.3 cm respecto a la altura del filtro) se perforó la tubería de PVC con cuatro perforaciones de 2 cm de diámetro de tal manera que el agua que se encuentra en el interior del tubo de PCV salga por estos orificios (Figura 3.129



Figura 3.125 Armado de la estructura de soporte.

Paquete de celdas

Para conectar las celdas fue necesario por encima de los orificios de colocará un disco de grafito grado GSP 250 con $\frac{1}{4}$ " de espesor y con diámetro de 2". El espacio entre los orificios y el disco de grafito será de 0.5 cm de tal manera que se quede un espacio libre de 0.5 cm entre el espejo del agua y el disco. Sobre el disco de grafito se colocaron tornillos de cobre y se insertaron dos metros de alambre de cobre calibre 14. Este procedimiento se realizó en todas las unidades de celdas de combustible microbianas (Figura 3.130).

Instalación electromecánica

Al final los alambres tanto del fieltro como del disco tuvieron terminales de cobre para proporcionar un punto de conexión entre circuitos internos y externos que a su vez se interconectaron con el sistema eléctrico, al final para correcto funcionamiento del sistema, se instaló un tablero de control (Figura 3.131 y Figura 3.132).



Figura 3.126 Armado estructura interna.



Figura 3.127 Armado tuberías.



Figura 3.128 Configuración celdas.



Figura 3.129 Ensamble electrodos de carbón.

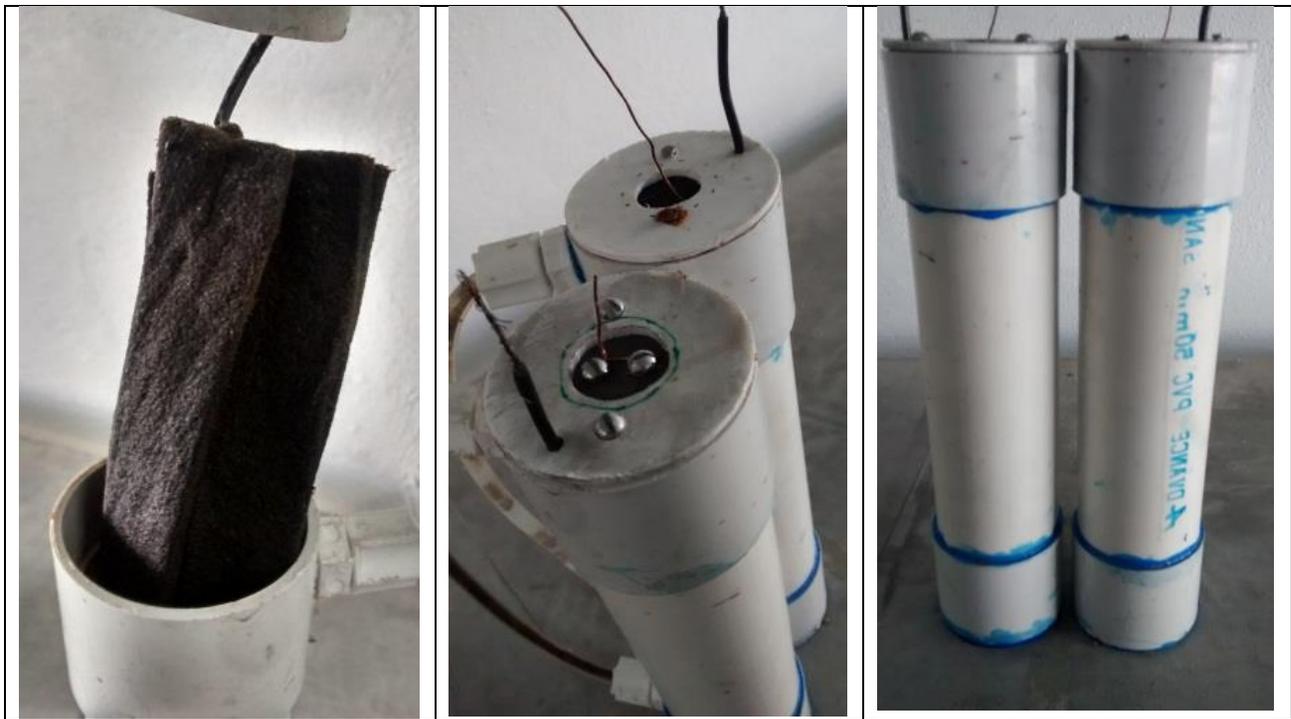


Figura 3.130 Conjunto celdas.



Figura 3.131 Ensamble componentes electromecánicos.



Figura 3.132 Sistema terminado.

4. Conclusiones

Remoción de compuestos emergentes reactores anóxico y aerobio con membrana sumergida

El sistema de tratamiento de aguas residuales conformado por reactores anóxico y aerobio con membrana sumergida, operados en serie, permitieron lograr simultáneamente altas remociones de contaminantes emergentes como el ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol, así como de materia orgánica determinada como DQO, nitrógeno total y fósforo.

Los promedios de las remociones globales obtenidas en el sistema de tratamiento durante toda la experimentación fueron de 98.3%, 99.5% y 97.4% para el ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol respectivamente. La fluoxetina fue el compuesto más biodegradable, seguido por el ácido mefenámico y finalmente por el metoprolol.

Las condiciones de operación correspondientes a la segunda fase experimental fueron: TRH de 3.0 y 5.1 h, carga orgánica de 1.31 y 0.34 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹ en el reactor anóxico y aerobio respectivamente y un TRS de 20 d; en la tercera fase experimental fueron: TRH de 1.6 y 2.7 h, carga orgánica de 3.55 y 0.13 mgDQO·mgSSV⁻¹·d⁻¹ en el reactor anóxico y aerobio respectivamente y un TRS de 10 d.

Las remociones globales del ácido mefenámico obtenidas en el sistema experimental durante las fases 2 y 3 fueron muy similares, de 98.2±1.4% y 98.4±2.5% respectivamente. Las remociones promedio en el reactor anóxico fueron de 89.74±6.51 y 87.09±11.53% durante las fases 2 y 3 respectivamente, gran parte de la remoción del compuesto calculada para el reactor anóxico (alrededor de 50%) se puede atribuir a un efecto de dilución con el agua de recirculación del reactor aerobio al anóxico que representa 100% del caudal afluente al sistema experimental y el resto de 37-39% a biodegradación y sorción en la biomasa. Las remociones promedio del ácido mefenámico determinadas en el reactor aerobio con membrana sumergida fueron de 85.0±10.8% durante la fase 2 y de 85.0± 18.3% durante la fase 3. Estas remociones se pueden atribuir a biodegradación y sorción en la biomasa.

Las remociones globales de la fluoxetina obtenidas en el sistema experimental durante las fases 2 y 3 fueron de 99.05±0.63 y 99.96±0.01 respectivamente, ligeramente mayores durante la fase 2. Las condiciones de operación de la segunda fase experimental favorecieron la remoción de la fluoxetina en el reactor aerobio mientras las condiciones de la tercera fase experimental favorecieron la remoción en el reactor anóxico. Las remociones promedio de fluoxetina determinadas en el reactor anóxico fueron de 88.0±2.2% durante la fase 2 y de 99.6± 0.06% durante la fase 3. De esta remoción, un 50% se atribuye a la dilución con el caudal de recirculación del aerobio al anóxico y el resto, de 38-49% se atribuye a biodegradación y sorción en la biomasa. Las remociones de fluoxetina en el reactor aerobio variaron en los intervalos de 91-96% durante la fase 2 y fueron de 90% durante la fase 3.

Las remociones globales del metoprolol obtenidas en el sistema experimental durante las fases 2 y 3 fueron de 96.15±4.03 y 98.67±1.45 respectivamente. Las condiciones de la tercera fase experimental permitieron obtener las mejores remociones del metoprolol, global y en ambos reactores. Las remociones promedio del metoprolol determinadas en el reactor aerobio con membranas sumergidas fueron de 81.1±18.7% durante la fase 2 y de 88.2±14.9% durante la fase 3. Las remociones promedio del metoprolol determinadas en el reactor anóxico fueron de 81.6±2.8% durante la fase 2 y de 89.6±6.3% durante la fase 3. De esta remoción, un 50% se

atribuye a la dilución con el caudal de recirculación del aerobio al anóxico y el resto, de 31-39% se atribuye a biodegradación y sorción en la biomasa. Esto indica que la remoción por biodegradación y adsorción es mayor en el reactor aerobio comparada con la obtenida en el reactor anóxico. Comparando con la remoción de la fluoxetina en el reactor anóxico, la remoción del metoprolol fue en 6% menor en la fase experimental 2 y en 10% menor en la fase experimental 3. Comparando con la remoción de la floxetina en el reactor aerobio, la remoción del metoprolol fue en 12% menor en la fase 2 y en 2% menor en la fase 3. Finalmente comparando con la remoción global de la fluoxetina, la remoción global del metoprolol fue en un 3% menor en la fase 2 y en solo 1% menor en la fase 3.

En la fase 3, operando con TRH de 1.6 y 2.7 h, carga orgánica de 3.55 y 0.34 $\text{mgDQO} \cdot \text{mgSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ en el reactor anóxico y aerobio respectivamente y un TRS de 10 d, las concentraciones de ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol en el afluente al sistema de tratamiento fueron de 22.9, 2.4 y 37.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivamente y en el efluente del sistema de tratamiento se obtuvieron concentraciones promedio de 0.626, 0.001 y 0.474 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivamente. Estas concentraciones son menores que las concentraciones más bajas a las cuales se han observado efectos negativos en organismos acuáticos, por lo cual se puede concluir que el sistema de tratamiento de aguas residuales constituida por un reactor anóxico seguido por otro aerobio con membrana sumergida, ambos con biomasa suspendida, es una opción adecuada para remover fármacos, tales como ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol en aguas residuales.

La mayor remoción de DQO soluble, NT y P-PO₄ se obtuvo en la tercera fase experimental (TRH de 1.6 y 2.7 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente y un TRS de 10 d) obteniendo valores de 98.2%, 87.8% y 35.4% respectivamente. Se obtuvieron efluentes con concentraciones de N-NH₄ y NT menores de 2 y de 6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivamente, valores de DQO soluble menores de 6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y para P-PO₄ de 7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

De acuerdo con los resultados obtenidos los sistemas BRM acoplados a un reactor anóxico tienen un gran potencial de remoción de contaminantes emergentes como el ácido mefenámico, la fluoxetina y el metoprolol, así como para la remoción de materia orgánica (DQO soluble), nitrógeno y fósforo.

Oxidación electroquímica

Se caracterizó el sistema de reacción en función de la generación de ERO mediante la degradación del compuesto RNO. El ánodo de Nb/DDB genera más ERO en comparación con el Ti/IrO₂ y se incrementa aún más la producción cuando se sobresatura con oxígeno a la solución electrolítica.

Se estudió la degradación simultánea de los fármacos SMX, PRO y CBZ por medio del proceso de oxidación electroquímica usando un ánodo tipo malla de Nb/DDB y un cátodo de Ti. Mediante un diseño factorial se concluyó que los factores preponderantes en la degradación de los compuestos fueron la intensidad de corriente, el tiempo de reacción y la condición de sobresaturación de oxígeno. El pH inicial de la solución no tiene influencia en la degradación de los fármacos. Se utilizó un diseño central compuesto para definir las condiciones óptimas de operación. El ajuste entre los valores obtenidos y predichos por el modelo fue satisfactorio y consistente con el modelo cuadrático obtenido. Basados en el criterio seleccionado, las mejores condiciones de operación, propuestas por el software Design Expert®, fueron las siguientes: 90 min de reacción a 2.5 A, pH

= 4.0 y con sobresaturación de oxígeno. A estas condiciones se analizó el efecto del electrolito soporte (Na_2SO_4 , NaBr y NaCl).

En todos los casos, el estudio cinético mostró que el modelo de primer orden describe de manera correcta la degradación simultánea de los compuestos. Los valores de las constantes de cinéticas de degradación aumentan considerablemente cuando se utiliza NaBr y NaCl como electrolito, en comparación con Na_2SO_4 .

La oxidación indirecta mediante especies reactivas de haluros (Cl y Br) es el mecanismo principal por el cual se degradan los compuestos cuando se utiliza NaBr y NaCl como electrolito soporte; y la oxidación directa cuando se usa Na_2SO_4 . Los oxidantes generados a partir de NaBr son 11 y 170 veces mayores a los logrados utilizando NaCl y Na_2SO_4 , respectivamente.

Los resultados del estudio de toxicidad aguda medida por medio de la inhibición de la bacteria *Vibrio fischeri* indican que la toxicidad de la muestras tratadas aumenta en los primeros minutos de reacción, y después disminuye; lo cual se atribuye a la generación y degradación de subproductos y a las especies oxidantes remanentes en solución.

Con base en los subproductos identificados por GC/MS se observa que se logra la ruptura de las estructuras orgánicas cíclicas de los fármacos. Además, cuando se utiliza Cl^- y Br^- como electrolito, se logra la funcionalización generando compuestos halogenados.

Sistema combinado anaerobio-anóxico-aerobio-MBR híbrido

El sistema generó una remoción máxima de metformina el 81%. La concentración de metformina en el influente fue de 10 mg/L. Por otro lado, la concentración del ciprofloxacino en el influente del sistema fue de 20 mg/L y obteniéndose una remoción del 80%. La DQO en el influente fue de 194 ± 55 mg/L alcanzándose remociones de hasta un 92%. Para el NT y N-NH_3 las remociones fueron del 38% y 92% respectivamente. La concentración de PT en el influente fue de 12 ± 3 mg/L 86%. El sistema fue capaz de remover el PT hasta un 86%.

Oxidación avanzada utilizando H_2O_2 , ácido peracético y ClO_2 y catalizada con luz UV

Con el proceso de oxidación avanzada conformados por fotólisis y adsorción con carbón activado granular dopado con plata se alcanzó una remoción máxima del 70% siendo la fotólisis donde se alcanzó una mayor remoción del compuesto (62%) seguido por la adsorción (8%). Las variables que influyeron sobre la remoción de metformina fueron el tiempo de exposición, la dosis del agente oxidante y el pH.

Sistema de tratamiento de lodos residuales (anaerobios, aerobios, composteo y vermicomposteo)

La clasificación del lodo de este estudio, de acuerdo a los límites máximos permisibles para patógenos y parásitos de la NOM-004-SEMARNAT-2002, es la de un biosólido de Clase C, ya que presentó una concentración de coliformes fecales de 2.8×10^3 NMP/g ST, presencia de *Salmonella, sp.*, y 1 huevo de helminto/g. En cuanto a la concentración de metales pesados, es un biosólido Excelente ya que todos los valores de metales están por el debajo del límite máximo

permisible. Por lo tanto las características negativas encontradas en el lodo residual fueron: concentración de indicadores microbiológicos, patógenos, parásitos y compuestos emergentes, para la reducción de estos contaminantes en el lodo se propuso el uso de las tecnologías de composteo y vermicomposteo.

Las temperaturas durante el composteo no pudieron elevarse más, dadas las características del lodo que provenía de un digestor anaerobio donde ya había pasado por un proceso de degradación y el contenido de sólidos volátiles era bajo (11.29% a 12.4%), por lo que tuvieron que agregarse otro material (estiércol), ya que es un proceso energético que demanda de materiales frescos, aun así no se logró una buena remoción de indicadores microbiológicos (coliformes fecales), al igual que en el vermicomposteo.

De acuerdo a los resultados obtenidos la composta y la vermicomposta analizadas se clasificaron en biosólidos Excelentes por su concentración de metales. Tanto en la composta, como en la vermicomposta no hubo presencia de *Salmonella sp.* En la composta y vermicomposta el valor de huevos de helminto fue de 0 HH/g. La clasificación de la composta y de la vermicomposta de acuerdo al contenido de coliformes fecales fue de biosólidos de Clase C. Pero por su contenido de parásitos y patógenos son biosólidos de Clase A.

Uno de los principales componentes de un biosólido es el contenido de materia orgánica que va ayudar a restablecer los suelos agrícolas y forestales, la composta tuvo un valor de 49.53% y la vermicomposta de 51.37%, en ambos casos se observa un alto contenido de materia orgánica. El nitrógeno total en la composta fue de 2.3%. El fósforo total fue de 0.7%. En la vermicomposta el nitrógeno total fue de 2.9%. El fósforo total fue de 0.9%. El contenido de potasio fue para la composta de 0.124%. El potasio en la vermicomposta fue de 0.5%. Por lo que tanto la composta como la vermicomposta son biosólidos con suficientes nutrientes para poder usarse en como abonos agrícolas.

Se analizaron tres compuestos emergentes en el lodo deshidratado y se detectaron las siguientes concentraciones promedio: Fluoxetina (antidepresivo) 0.87 µg/kg; Metoprolol (hipertensión y ataque agudo de miocardio), 4.92 µg/kg; y Ácido mefenámico (antiinflamatorio), 10.31 µg/kg.

Se analizaron también los compuestos emergentes en la composta donde se obtuvo un promedio de Fluoxetina de 0.33 µg/kg, con lo que se obtuvo una reducción de 62%; Metoprolol de 0.33 µg/kg, 93% de remoción y con ácido mefenámico un resultado de 9.18 µg/kg, 11% de remoción. La remoción en el composteo se debe probablemente al efecto de temperaturas termofílicas y dilución ya que se agregaron al lodo materiales acondicionadores como paja, pasto y estiércol. Cabe aclarar que el Metoprolol tiene un punto de fusión muy bajo, alrededor de 45 grados Celsius, por lo que uno de los mecanismos de reducción puede ser la evaporación.

En la vermicomposta, no hubo reducción sino incremento de Fluoxetina, resultado promedio 1.17 µg/kg, incremento del 34% y ácido mefenámico 11.0 µg/kg, 7%. Pero de metoprolol si hubo una reducción con un resultado promedio de 1.25 µg/Kg, 75% de remoción. El metoprolol por lo tanto fue el fármaco que alcanzó una mayor remoción tanto en el composteo (93%) como en el vermicomposteo (75%).

Aunque no existen normas que restrinjan estos fármacos, se sabe que son tóxicos para el ambiente, por ejemplo la fluoxetina es extremadamente tóxica para algas e invertebrados en dosis menores a <0.1 mg/L (100 $\mu\text{g/L}$) y para vertebrados es muy tóxica en dosis de 0.1 a 1.0 mg/L (100 a 1000 $\mu\text{g/L}$). El metoprolol es tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos; en dosis 0.1 - 1.0 mg/L (100 a $1,000$ $\mu\text{g/L}$), es muy tóxico para invertebrados; tóxico en dosis de 1 - 10 mg/L ($1,000$ a $10,000$ $\mu\text{g/L}$) para vertebrados y en dosis de 10 - 100 mg/L, ($10,000$ a $100,000$ $\mu\text{g/L}$), perjudicial. Para el ácido mefenámico se reporta toxicidad a dosis altas (LD_{50} 450 - 790 mg/kg, en ratas, LD_{50} 600 mg/kg, en ratones (vía oral), LD_{50} 150 mg/kg en ratones, vía intraperitoneal), pero no se encontró información con dosis bajas y con otros especímenes. Las concentraciones encontradas en el lodo están muy por debajo de las reportadas como tóxicas, sin embargo hay que pensar en el efecto acumulativo que pueden tener estos fármacos en el ambiente, con la disposición o el uso del lodo.

La estabilización anaerobia, aerobia y anóxica removió parcialmente los fármacos neutros en estudio. No se pudo establecer una correlación entre los parámetros de los procesos y la remoción de estos compuestos con el fin de definir cuál es el que más influye.

La estabilización anaerobia con aplicación de un campo magnético como pretratamiento mostró efectos positivos sobre el desempeño del proceso como mayor porcentaje de estabilización y producción de biogás, los cuales se incrementaron al aumentar la intensidad del campo magnético aplicado.

La estabilización anóxica de lodos con aplicación de un campo magnético de baja intensidad logró la estabilización de lodos y se obtuvieron resultados comparables con la estabilización aerobia convencional.

La estabilización aerobia con 5 mg/L de oxígeno disuelto incrementó la reducción de sólidos volátiles y se obtuvo un sobrenadante de mejor calidad que el obtenido con la estabilización aerobia de 2 mg/L.

Celdas de Combustible Microbianas

Las CCM's son una alternativa para el tratamiento de aguas residuales y para la generación de electricidad, ya que se demostró que mediante este tipo de bio-proceso bajo diferentes condiciones de operación fue posible remover la materia orgánica y generar electricidad simultáneamente. La electricidad generada por el bio-proceso se vio afectada por el tipo de material catódico utilizado. La CCM que trabajó bajo un régimen continuo generó un voltaje máximo de 243 mV obteniéndose una densidad de potencia de 35.6 mW/m² ($1,000$ Ω), esta celda fue la que generó la mayor cantidad de electricidad. En un modo batch, la CCM generó un voltaje máximo de 64 mV con una densidad de potencia de 2.5 mW/m² ($1,000$ Ω).

Se diseñó y se elaboró un prototipo a escala de real tipo biofiltro-multiceldas de combustibles microbianas para el tratamiento de aguas residuales de tipo residencial que trata un caudal de 1.3 m³/d.

5. ANEXOS

ANEXO 1

Nitrógeno Amoniacal $\text{NH}_3\text{-H}$ (0.5-2.5).

Seleccionar HACH programa 380N amoníaco Ness. Posteriormente llenar una celda de 25 mL de muestra y otra celda con agua des ionizada que será el blanco. Una vez preparadas las dos celdas (muestra y blanco), se agregan 3 gotas de “estabilizador mineral” a cada celda, enseguida se tapan y se invierten varias veces. Se destapan de nuevo las celdas y se agregan 3 gotas de “alcohol polivirilico” agitando varias veces y final mente se adiciona un mL de nessler, se invierte nuevamente y se deja en reposo durante un minuto. Terminado el minuto se lee primero la muestra en blanco (cero) y posteriormente la muestra (leer).

ANEXO 2

Nitratos. HR (0.3 – 30 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$).

Seleccionar HACH programa 355N Nitrato HR-Start. Posteriormente llenar una celda de 10 mL de muestra agregar el contenido de un sobre de Nitrover 5 tapar y agitar vigorosamente por un minuto, enseguida se deja en reposo por 5 minutos, llenar una segunda celda de muestra (blanco). Terminado el tiempo de reacción se lee primero la muestra en blanco (cero) y posteriormente la muestra preparada (leer). El resultado será obtenido en mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$.

ANEXO 3

Nitritos. HR (2 – 250 mg/L NO_2).

Seleccionar HACH programa 373N Nitrito HR-Start. Posteriormente llenar una celda de 10 mL de muestra agregar el contenido de un sobre de Nitrover 2 tapar y agitar vigorosamente, enseguida se deja en reposo por 10 minutos (tiempo de reacción), llenar una segunda celda de muestra (blanco). Terminado el tiempo de reacción se lee primero la muestra en blanco (cero) y posteriormente la muestra preparada (leer). El resultado será obtenido en mg/L NO_2 .

ANEXO 4

Determinación de peróxido de hidrógeno.

Reactivos.

- Agua destilada.
- Solución de Yoduro de Potasio (IK) 1N.
- Solución de Tiosulfato de Sodio (Na₂S₂O₃) 0.1N
- Mezcla Acida: Se disolvió 0.18 g de Molibdato de Amonio [(NH₄)₆MoO₂₄.H₂O] en 750 mL de agua.

Se colocaron 20 mL de muestra de Peróxido de hidrógeno en un matraz de 50mL, que contenía aproximadamente 20 mL de agua y dos gotas de H₂SO₄ 36N posteriormente se aforo el matraz. Se transfirieron 20 mL de esta solución a un Erlenmeyer de 500 mL con tapa, que ya contenía 200 mL de agua des ionizada, enseguida se agregaron 25 mL de mezcla acida y 10 mL de yoduro de potasio (IK), se tapó y homogenizo dejándolo en reposo en un lugar oscuro por 10 minutos.

Se tituló con Tiosulfato de Sodio 0.1N, con ayuda de una bureta de 50 mL. Se agregaron varias gotas de almidón para poder detectar el punto de viraje. Que sería A el volumen de solución Na₂S₂O₃ gastado en la titulación. .

Al presentarse el viraje se repitió un ensayo más para obtener la muestra en blanco. La solución contenía 200 mL de agua des ionizada, 10 mL de IK y 25 mL de ácido concentrado, que sería B el volumen de Na₂S₂O₃ 0.1 N gastado en la titulación.

$$X = \frac{(A - B) * f * 0.1 * 17.008 * 1000}{V * 20}$$

ANEXO 5

Determinación de Ácido Peracético.

Reactivos.

- Agua destilada.
- Solución de Yoduro de Potasio (IK) 1N.
- Solución de Tiosulfato de Sodio (Na₂S₂O₃) 0.1N
- Mezcla Acida: Se disolvió 0.18 g de Molibdato de Amonio [(NH₄)₆MoO₂₄.H₂O] en 750 mL de agua.

Se colocaron 20 mL de muestra de Ácido Peracético en un matraz de 50mL, que contenía aproximadamente 20 mL de agua y dos gotas de H₂SO₄ 36N posteriormente se aforo el matraz. Se transfirieron 20 mL de esta solución a un Erlenmeyer de 500 mL con tapa, que ya contenía 200 mL de agua des ionizada, enseguida se agregaron 25 mL de mezcla acida y 10 mL de yoduro de potasio (IK), se tapó y homogenizo dejándolo en reposo en un lugar oscuro por 10 minutos.

Se tituló con Tiosulfato de Sodio 0.1N, con ayuda de una bureta de 50 mL. Se agregaron varias gotas de almidón para poder detectar el punto de viraje. Que sería A el volumen de solución Na₂S₂O₃ gastado en la titulación. .

Al presentarse el viraje se repitió un ensayo más para obtener la muestra en blanco. La solución contenía 200 mL de agua des ionizada, 10 mL de IK y 25 mL de ácido concentrado, que sería B el volumen de Na₂S₂O₃ 0.1 N gastado en la titulación.

$$X = \frac{(A - B) * f * 0.1 * 38.03 * 1000}{V * 20}$$

ANEXO 6

Determinación de Dióxido de Cloro.

Se colocaron 20 mL de muestra de Dióxido de Cloro en un matraz de 50mL, enseguida se aforo el matraz con agua des ionizada. Posteriormente se pasaron 2 mL de esta solución a un matraz de 25 mL, agregando 0.5 mL de ácido sulfúrico 0.1 N, unos cristales de yoduro de potasio hasta que se presentó un color amarillo. Se agregaron varias gotas de almidón presentando una coloración azul.

Se tituló con Tiosulfato de Sodio 0.1N, con ayuda de una bureta de 50 mL. Hasta que la coloración azul desapareció y la solución permaneció incolora por un minuto.

$$\frac{mgCl_2}{L} = \frac{Y * M * 35.45 * 2 * 1000}{Vmuestra(mL)}$$

Referencias

Biodegradación de fármacos

- Bassin J.P., Kleerebezem R., Rosado A.S., van Loosdrecht M.C., Dezotti M. (2011). Effect of Different Operational Conditions on Biofilm Development, Nitrification, and Nitrifying Microbial Population in Moving-Bed Biofilm Reactors. *Environmental Science and Technology*. 46, pp. 1546-1555.
- Birkholz, DA., Stilson, SM., Elliot, HS. 2014 Analysis of Emerging Contaminants in Drinking Water-A Review. *Comprehensive Water Quality and Purification*2, 212-229.
- Clara M., Kreuzinger N., Strenn B., Gans O., Kroiss H. (2005). The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research*. 39, pp. 97-106.
- Dawas A, Gur-Reznik S, Lerman S, Sabbah I, Desoretz C (2014) Co-metabolic oxidation of pharmaceutical compounds by a nitrifying bacterial enrichment. *Bioresource Technology* 167:336–342
- Escher B.I., Baumgartner R., Koller M., Treyer K., Lienert J., McArdell C.S. (2011). Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. 45, pp. 75-92.
- Falås P, Baillon-Dhumez A, Andersen HR, Ledin A, la Cour Jansen J (2012) Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals. *Water Research* 46:1167-1175
- Falås P, Longrée P, Cour Jansen J, Siegrist H, Hollender J (2013) Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm-activated sludge process. *Water Research* 47: 4498-4506
- Fernandez-Fontaina E, Omil F, Lema JM, Carballa M (2012) Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. *Water Research* 46: 5434-5444
- Fernandez-Fontaina E, Carballa M, Omil F, Lema JM (2014) Modelling cometabolic biotransformation of organic micropollutants in nitrifying reactors. *Water Research* 65: 371-383
- Fernandez-Fontaina E, Gomes IB, Aga DS, Omil F, Lema JM, Carballa M (2016) Biotransformation of pharmaceuticals under nitrification, nitrification and heterotrophic conditions. *Science of the Total Environment* 541: 1439-1447
- Gros M., Petrović M., Ginebreda A., Barceló D. (2010). Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International*. 36, pp. 15–26.
- Hörsing M., Ledin A., Grabic R., Fick J., Tysklind M., Jansen J., Andersen H. R. (2011). Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Research*. 45, pp. 4470-4482.
- Joss A, Keller E, Alder AC, Göbel A, McArdell CS, Ternes T, Siegrist H (2005) Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 39: 3139-3152.
- Joss A., Zabczynski S., Göbel A., Hoffmann B., Löffler D., McArdell C. S., Ternes T. A. Thomsen A., Siegrist H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*. 40, pp. 1686-1696.
- Kraigher B. y Mandic-Mulec I. (2011). Nitrification activity and community structure of nitrite-oxidizing bacteria in the bioreactors operated with addition of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*. 188, pp. 78-84.
- Lister A., Regan C., Van Zwol J., Van der Kraak G. (2009). Inhibition of egg production in zebrafish by fluoxetine and municipal effluents: A mechanistic evaluation. *Aquatic Toxicology*. 95, pp. 320–329.

- Luo Y, Guo W, Hao H, Duc Nghiem L, Ibney F, Zhang J, Liang S, Wang X (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* 473-474:619-641
- Martin K.J., Nerenberg R. (2012). The membrane biofilm reactor (MBfR) for water and wastewater treatment:
- Maurer M., Escher B.I., Richle P., Schaffner C., Alder A.C. (2007). Elimination of b-blockers in sewage treatment plants. *Water Research*. 41, pp. 1614-1622.
- Mijaylova P., Moeller G., Bustos C., Garzón M. A., Hornelas Y. (2008). Comparison of bioreactors with different kinds of submerged packed beds for domestic wastewater treatment. *Water Science & Technology*. 58.1, pp. 29-36.
- Radjenovic´ J., Petrovic´ M., Barcelo 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, pp. 831-841.
- Ramil M, El Aref T, Kink G, Scheurer M, Ternes TA (2010) Fate of Beta Blockers in Aquatic-Sediment Systems: Sorption and Biotransformation. *Environmental Science & Technology* 44:962-970
- Rosal R., Rodríguez A., Perdigón-Melón J.A., Petre A., García-Calvo E., Gómez J., Agüera A., Fernández-Alba A.R. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*. 44, pp. 578-588.
- .Santos Lúcia H.M.L.M., Araujo A.N., Fachini A., Pena A., Delereu-Matos., Montenegro M.C.B.S.M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*. 175, pp.45–95.
- Scheurer M, Ramil M, Metcalfe CD, Groh S, Ternes TA (2010) the challenge of analyzing beta-blocker drugs in sludge and wastewater. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396:845-856.
- Srinandan C.S., D´Souza Glen., Srivastava N., Bhusan B.B, Nerurkar A.S. (2012). Carbon sources influence the nitrate removal activity, community structure and biofilm architecture. *Bioresource Technology*. 117, pp. 292–299.
- Stuart, M., Lapworth, D., Crene, E., Hart, A. 2012 Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment* 416, 1-21.
- Suarez S., Lema J.M., Omil F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*. 44, pp. 3214-3224.
- Ternes T. y Joss A. (2006). Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management. IWA Publishing. UK.
- Tran NH, Urase T, Kusakabe O (2009) the characteristics of enriched nitrifier culture in the degradation of selected pharmaceutically active compounds. *Journal of Hazardous Materials* 171:1051-1057
- Verlicchi P., Aukidy M. A., Zambello E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of the Total Environment*. 429, pp. 123–155.
- Vulliet E., Cren-Olivé. (2011). Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*. 159, pp. 2929-2934.
- Wick A., Fink G., Joss A., Siegrist H., Ternes T. A. (2009). Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment. *Water Research*. 43, pp. 1060-1074.

Wu G., Nielsen M., Sorensen K., Zhan X., Rodgers M. (2009). Distributions and activities of ammonia oxidizing bacteria and polyphosphate accumulating organisms in a pumped-flow biofilm reactor. *Water Research*. 43, pp. 4599-4609.

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.

Andreozzi 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., Sponberg 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., Fraysse 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., Zavisca 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., Mezcuca 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.
- Kapałka 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.
- Maszkowska 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.
- Maszkowska 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., Dagher 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., Muñoz 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.
- Velegraki T., Balayiannis G., Diamadopoulos 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.

Sistema combinado anaerobio-anóxico-aerobio-MBR híbrido

- Amjad Shraim, Atef Diab, Awadh Alshuhami, Esmail Niaz, Mohamme Metwally, Maan Amad, Salim Sioud , Abdulilah Dawoud . (2012). Analysis of some pharmaceuticals in municipal wastewater of Almadinah Almunawarah. *Arabian Journal of Chemistry*, XXX, 1-11.
- "Análisis de agua - determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba", nmx-aa-034-scfi-2001.
- Bailey, C.J., Turner, R.C., 1996. Metformin. *New Engl. J. Med.* 334 (9), 574–579.

- Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llompert M., Garcia-Jares C., Rodríguez I., Gomez M. y Ternes T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, Vol. 38, pag. 2918-2926.
- Celia M. Manaia & Ana Novo & Bruno Coelho & Olga C. Nunes. (2010). Ciprofloxacin Resistance in Domestic Wastewater Treatment Plants. *Water Air Soil Pollut*, 208, 335-343.
- Christoph Trautwein, Klaus Kümmerer. (2011). Incomplete aerobic degradation of the antidiabetic drug Metformin and identification of the bacterial dead-end transformation product Guanylurea. *Chemosphere*, 85, 765-773.
- Claros Bedoya Javier Alfonso. (2012). Estudio del proceso de nitrificación y desnitrificación vía nitrito para el tratamiento biológico de corrientes de agua residual con alta carga de nitrógeno amoniacal. Valencia: Departamento de ingeniería hidráulica y medio ambiente.
- Christina I. Kosma a, Dimitra A. Lambropoulou b,* , Triantafyllos A. Albanis a. (2014). Comprehensive study of the antidiabetic drug metformin and its transformation product guanylurea in Greek wastewaters. 2015, de sciencedirect Sitio web: file:///C:/Users/hugoaldair/Downloads/Kosma-et-al.-2014.pdf
- Christina I. Kosma, Dimitra A. Lambropoulou, Triantafyllos A. Albanis. (2015). Comprehensive study of the antidiabetic drug metformin and its transformation prouct gyanylurea in Greek wasterwater. *Water Research*, 70, 436-448.
- Daughton CG1, Ternes TA... (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. *Environ Health Perspect*, 107, 907-38.
- Díaz Báez María Consuelo, Espitia Vargas Sandra Eliana, Molina Pérez Francisco. (2002). Digestión Anaerobia una aproximación a la tecnología. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- H.f van der roest. (2002). cap 2. En membrane bioreactors for municipal wastewater treatment (14-16). Caxtoon street london: iwa publishing.
- Jelena Radjenovic, Mira Petrovic, Damiá Barceló. (2007). Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1365-1377.
- K.G. Karthikeyan, Michael T. Meyer. (2006). Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. *Science of the Total Environment*, 361, 196-207.
- Leonard J. M. Githinji & Michael K. Musey & Ramble O. Ankumah. (2011). Evaluation of the Fate of Ciprofloxacin and Amoxicillin in Domestic Wastewater. *Water Air Soil Pollut*, 219, 191-201.
- Liang Duan, Ivan Moreno-Andrade, Chun-lin Huang, Siqing Xia, Slawomir W. Hermanowicz. (2009). Effects of short solids retention time on microbial community in a membrane bioreactor. *Bioresource Tecnology*, 100, 3489-3496.
- Lorenzo Acosta, Yaniris; Obaya Abreu, Ma Cristina. (2005). La digestión anaerobia. Aspectos teóricos. Parte 1. ICIDCA. Sobre los derivados de la caña de azúcar, XXXIX, 35-48.
- Lorenzo Acosta, Yaniris; Obaya Abreu, Ma Cristina. (2005). Digestión Anaerobia, aspectos teórico, parte I. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, XXXIX, 35-48.
- Marco Scheurer, Amandine Michel, Heinz-Ju"rgen Brauch, Wolfgang Ruck, Frank Sacher. (2012). Occurrence and fate of the antidiabetic drug metformin and its metabolite guanylurea in the environment and during drinking water treatment. *Water Research*, 46, 4760-4802.
- Mathijs Oosterhuis, Frank Sacher, Thomas L. ter Laak. (2013). Prediction of concentration levels of metformin and other high consumption pharmaceuticals in wastewater and regional surface water based on sales data. *Science of the Total Environment*, 442, 380-388.

- Mira Petrovic, Susana Gonzalez, Damia` Barcelo. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 1-12.
- N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuurad. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *ScienceDirect*, 239, 229-246.
- Rodríguez V. Jenny Alejandra. . Tratamiento anaerobio de aguas residuales. Universidad Del Valle Cali-Colombia, 1-15.
- Rubens Sette Ramalho, Domingo Jiménez Beltrán, Federico de Lora. (2003). Tratamiento de aguas residuales. España: Editorial Reverté.
- S. Chakraborty, H. Veeramani. (2006). Effect of HRT and recycle ratio on removal of cyanide, phenol, thiocynate and ammonia in an anaerobic-anoxic-aerobic continuous system. *Process biochemistry*, 41, 96-105.
- T. Melin, B. Jefferson, D. Bixio, C. Thoeye, W. De Wilde, J. De Koning, J. van der Graaf and T. Wintgens. (2006). Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 187, 271-282.
- Tekniker (2010). Contaminantes emergentes en el agua caracterización, degradación y monitorización. Memoria técnica justificativa, 1-31.

Estabilización aerobia y anaerobia

- Bernard, S. y Gray, N.F. (2000). aerobic digestion of pharmaceutical and domestic wastewater sludges at ambient temperature. *PERGAMON*, 34, 725-734.
- Brun, G.L., Bernier, M., Losier, R., Doe, K., Jackman, P., Lee, HB. (2006). Pharmaceutically active compounds in atlantic canadian sewage treatment plant effluents and receiving waters, and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity. *Environmental toxicology and chemistry*, 2163-2176.
- Carballa, Marta., Omil, Francisco., Ternes, Thomas., Lema, Juan M. (2007). Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. *ScienceDirect*, 41, 2139-2150.
- Chan, J.C., Chan, T.Y., Ko, T.C., Chow, C.C., Critchley, J.A. (1995). Severe hyperkalaemia due to mefenamic acid-induced hyporeninaemic hypoaldosteronism. *The british journal of clinical practice*, 49, 161-162.
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., Alencastro, L.F., Pulgarin, C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *SciVerse ScienceDirect*, 46, 1947-1957.
- Diamantis, W., Melton, J., Sofia, R.D., Ciofalo, V.B. (1980). comparative gastric ulcerogenic effects of meseclazone, 5-chlorosalicylic acid and other nonsteroidal anti-inflammatory drugs following acute and repeat oral administration to rats. *Toxicol Appl Pharmacol.*, 52, 454-461.
- Evans, Sian., Davies, Paul., Lubben, Anneke., Kasprzyk-Hordern, Barbara. (2015). Determination of chiral pharmaceuticals and illicit drugs in wastewater and sludge using microwave assisted extraction, solid-phase extraction and chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 882, 112-126.
- Leese, P.T., Hubbard, R.C., Karim, A., Isakson, P.C., Yu, S.S., Geis, G.S. (2000). Effects of celecoxib, a novel cyclooxygenase-2 inhibitor, on platelet function in healthy adults: a randomized, controlled trial. *Journal of Clinical Pharmacology*, 40, 124-132.

- Malmborg, Jonas., Magnér, Jörgen (2015). Pharmaceutical residues in sewage sludge: Effect of sanitización and anaerobic digestion. *Journal of Environmental Management*, 153, 1-10.
- Martín, J., Santos J.L., Aparicio, I., Alonso, E. (2015). Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting. *Science of the Total Environment*, 503, 97-104.
- Mikami, E., Goto, T., Ohno, T., Matsumoto, H., Nishida, M. (2002). Simultaneous analysis of dehydroacetic acid, benzoic acid, sorbic acid and salicylic acid in cosmetics products by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 28, 261-267.
- Mimeault, C., Woodhouse, A.J., Miao, X.S., Metcalfe, C.D., Moon, T.W., Trudeau, V.L. (2005). The human lipid regulator, gemfibrozil bioconcentrates and reduces testosterone in the goldfish, *Carassius auratus*. *Aquatic toxicology*, 73, 44-54.
- Narumiya, Masanori., Nakada, Norihide., Yamashita, Naoyuki., Tanaka, Hiroaki. (2013). Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 305-312.
- Riker, C.D., Wright, R.K., Matusiak, W. (1987). Massive metoprolol ingestion associated with a fatality a case report. *Journal of forensic sciences*, 32, 1447-1452.
- Runnalls, T.J., Hala, D.N., Sumpter, J.P. (2007). Preliminary studies into the effects of the human pharmaceutical Clofibrac acid on sperm parameters in adult Fathead minnow. *Aquatic toxicology*, 84, 111-118.
- Suanon, Fidèle., Sun, Qian., Li, Mingyue., Cai, Xiang., Zhang, Youchi., Yan, Yijun. (2017). Application of nanoscale zero valent iron and iron powder during sludge anaerobic digestion: Impact on methane yield and pharmaceutical and personal care products degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 321, 47-53.
- Sun, Qian., Li, Mingyue., Ma, Cong., Chen, Xiangqiang., Xie, Xiaoqing. (2016). Seasonal and spatial variations of PPCP occurrence, removal and mass loading in three wastewater treatment plants located in different urbanization areas in Xiamen, China. *Environmental Pollution*, 208, 371-381.
- Ternes, Thomas. (2001). Pharmaceuticals and Metabolites as Contaminants of the Aquatic Environment. En C. J.-L. Daughton, *Pharmaceuticals and Care Products in the Environment* (Vol. 791, págs. 39-54). American Chemical Society. doi:10.1021/bk-2001-0791.ch002.
- Ternes, T.A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., Andersen, H.R. (2007). Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere*, 66, 894-904.
- Triebkorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Köhler, HR., Schwaiger, J. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II: cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic toxicology*, 68, 151-166.
- Vulliet, Emmanuelle., Cren-Olivé, Cécile., Grenier-Loustalot, Marie-Florence. (2011). Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environmental Chemistry Letters*, 9, 103-114.
- Wexler, P. (2001). TOXNET: An evolving web resource for toxicology and environmental health information. *Toxicology*, 157, 3-10. Obtenido de <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2>.

Composta y vermicomposta

- Alexy, R., Kümmerer, K. (2005): Stoffgemische in der Umwelt: Synergistische Wirkung des Zytostatikum 5-Fluoruracil mit β -Lactam Antibiotika. Bad Mergentheim.
- ANMAT. (2014). Fenoprofeno. Monografía revisada el 21 de Agosto de 2014. Equipo de redacción de IQB (Centro colaborador de La Administración Nacional de Medicamentos, alimentos y Tecnología Médica -ANMAT - Argentina).
- Bergmann Axel y Fohrmann Reinhard. (2011). Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln. Environmental research plan. Bundesministerium for the environment, Nature protection and reactor security. orschungskennzahl 360 14 013UBA-FB 001525. ISSN 1862-4804.
- Brooks W.B., Turnera P. K., Stanleya J.K., Westonc J.J., Glidewella E.A., Forand C. M., Slattery M., La Pointa T. W., Huggett D.B. (2003). Waterborne and sediment toxicity of fluoxetine to select organisms. Volume 52, Issue 1, July 2003, Pages 135–142
- Buser H.R., Muller M.D., Theobald N. (1998). Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea. Environ. Sci. Technol. 1998; 32:188–192.
- Cleuvers, M. (2005). Initial risk assessment for three (beta)-blockers food in the aquatic environment. Chemosphere 59 (2), 199-205.
- Cleuvers, M. (2004): Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac ibuprofen, naproxen, and acetylsalicyl acid. Ecotoxicology and Environmental Safety 59, 309 -15.
- Corcoran, J., Matthew J. Winter, Anke Lange, Rob Cumming, Stewart F. Owen, and Charles R. Tylera. (2015). Effects of the lipid regulating drug clofibric acid on PPAR α -regulated gene transcript levels in common carp (*Cyprinus carpio*) at pharmacological and environmental exposure levels. Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands) Aquat Toxicol. 2015 Apr; 161: 127–137. doi: 10.1016/j.aquatox.2015.01.033.
- Corcoran, J., Winter M.J., Lange A., Cumming R., Owen S.F., and Tylera C.R.. (2015). Effects of the lipid regulating drug clofibric acid on PPAR α -regulated gene transcript levels in common carp (*Cyprinus carpio*) at pharmacological and environmental exposure levels. Aquat Toxicol. 2015 Apr; 161: 127–137. doi: 10.1016/j.aquatox.2015.01.033.
- Donovan John. (1981). Engineering Assesment of Vermicomposting Municipal Wastewater Sludges. United States Environmental Protection Agency. Municipal Research Laboratory, Cincinnati, OH, 45268. EPA-600S2-81-075, 1981. U.S.EPA.
- El Mundo. (2006). La India pierde a sus buitres. El Mundo (8 de julio de 2006). Consultado el 28 de diciembre de 2007.
- Eweis J.B., Ergas S.J., Chang D.P.Y. y Schroeder E.D. (2000): "Principios de biorrecuperación". Ed. McGraw Hill, 1ª edición. Madrid.
- FDA. (2016). Diclofenac prescribing information, side effects and uses. www.drugs.com. Consultado el 22 de mayo de 2016.
- Gill, V. (2009). New drug threat to Asian vultures. BBC News December 9, 2009.
- Government of India. (2006). Saving the vultures from extinction. Press Information Bureau, Government of India, 16 de mayo de 2005. Consultado el 12 de mayo de 2006.
- Heberer T., Butz S., Stan H.J. (1995). Analysis of phenoxy-carboxylic acids and other acidic compounds in tap ground, surface and sewage water at the low ng/l level. Int. J. Environ. Anal. Chem. 1995;58:43–53.

- Heberer T., Stan H.J. (1997). Determination of clofibric acid and N-(phenylsulfonyl)-sarcosine in sewage: river and drinking water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1997;67:113–123.
- Hughes, R. J., Nair, J., Mathew, K. y Ho, G. (2007). Toxicity of domestic wastewater pH to key species within an innovative decentralised vermifiltration system. *Water Science and Technology.* 55(7), 211–218.
- Kaplan DL, Hartenstein R, Neuhauser E.F., et al. (1980). Physicochemical requirements in the environment of the earthworm *Eisenia foetida*. [J]. *Soil Biol. Biochem.* 12:347-352. Hughes, et al., 2007.
- Katzung, Bertram G. (2007). Chapter 36. Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs, Disease-Modifying Antirheumatic Drugs, Nonopioid Analgesics, & Drugs Used in Gout. *Basic & Clinical Pharmacology* (9 edición). McGraw-Hill. ISBN 0071451536.
- Kenneth L. Melmon, Howard F. Morrelli, S. George Carruthers. (2000). *Melmon and Morrelli's Clinical Pharmacology*. Publicado por McGraw-Hill Professional, 2000. ISBN 0-07-105406-5.
- Lane Lilley L., Robert S. Aucker, Richard E. Lake, Roberto Gómez del Campo. (1999). *Farmacología en Enfermería (en español)*. Publicado por Elsevier España, 1999; pág 613. ISBN 84-8174-448-4.
- LANUV NRW. (2007): Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt - Literaturstudie. In: Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein Westfalen (MUNLV NRW), Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein Westfalen (LANUV NRW) (Hrsg).
- MedlinePlus (2006). Ácido mefenámico. Enciclopedia médica en español. Consultado el 28 de diciembre de 2008.
- MedlinePlus (2006). Indometacina. Enciclopedia médica en español. Consultado el 10 de noviembre de 2008.
- MedlinePlus (2006). Indometacina. Enciclopedia médica en español. Consultado el 10 de noviembre de 2008.
- MedlinePlus (2008). Sobredosis de indometacina. Enciclopedia médica en español. Consultado el 10 de noviembre de 2008.
- Méndez-Arriaga F., R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin. (2008). Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Research* 42 (16): 4243-4248, 2008.
- Oaks JL, Gilbert M, Virani MZ, Watson RT, Meteyer CU, Rideout BA, Shivaprasad HL, Ahmed S, Chaudhry MJ, Arshad M, Mahmood S, Ali A, Khan AA (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistán. *Nature* 427 (6975): 630-3. PMID 14745453.
- Papamija M., Víctor Sarriab. (2010). Degradación foto catalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titanio. *Revista de ingeniería. Universidad de los Andes (Bogotá D.C., Colombia.)*: 47-53.
- Radjenovića, J., Petrovića, M. and Barcelóa D. (2009). Sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research.* Volume 43, Issue 3, February 2009, Pages 831–841. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.043>.
- Rao M.S., Reddy J.K. (1991). An overview of peroxisome proliferator-induced hepatocarcinogenesis. *Environ. Health Perspect.* 1991;93:205–209. [PubMed].
- Redshaw, C.H., Cooke, M.P., Talbot, H.M. et al. (2008). Low biodegradability of fluoxetine HCl, diazepam and their human metabolites in sewage sludge-amended soil. *Journal Soils Sediments* (2008) 8: 217. doi:10.1007/s11368-008-0024-2.
- Román P., Martínez M.M., Pantoja A. (2013). *Manual de Compostaje del Agricultor. Experiencias en América Latina.* Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. Oficina Regional

- para América Latina y el Caribe. Santiago de Chile, 2013. ISBN 978-92-5-307844-8 (edición impresa). E-ISBN 978-92-5-307845-5 (PDF) © FAO, 2013. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsars/fulltext/compostaje.pdf>.
- Runnalls T.J., Hala D.N., Sumpter J.P. (2007). Preliminary studies into the effects of the human pharmaceutical clofibric acid on sperm parameters in adult fathead minnow. *Aquat. Toxicol.* 2007;84:111–118. [PubMed].
- Semple, K.T., Reid, B.J. y Fermor, T.R. (2001). Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. *Environ. Pollution*, 112: 269 - 283.
- Silva JP, López P, Valencia P. (2004). Recuperación de nutrientes en fase sólida a través del compostaje. Tesis de Pregrado, Facultad de Ingeniería. Universidad del Valle, Cali, 2004, 3-6p. Disponible en: www.bvsde.paho.org/bvsars/fulltext/compostaje.pdf.
- Stan H.-J., Heberer T., Linkerhaegner M. (1994). Occurrence of clofibric acid in the aquatic system: is the use in human medical care the source of the contamination of surface, ground and drinking water? *Vom Wasser.* 1994;83:57–68.
- Stan H.J., Linkerhagner M. (1992). Identification of 2-(4-chlorophenoxy)-2-methyl-propionic acid in groundwater with GC–AED and GC–MS. *Vom Wasser.* 1992;79:75–88.
- Swan G, Naidoo V, Cuthbert R, Green RE, Pain DJ, Swarup D, Prakash V, Taggart M, Bekker L, Das D, Diekmann J, Diekmann M, Killian E, Meharg A, Patra RC, Saini M, Wolter K. (2006). Removing the threat of diclofenac to critically endanger Asian vultures. *PLoS Biol* 4 (3): e66. doi:10.1371/journal.pbio.0040066. PMC 1351921. PMID 16435886.
- Tchobanoglous, G. and Frank Kreith. (2002). *Handbook of Solid Waste Management, Second Edition.* Publisher: McGRAW-HILL: Copyright / Pub. Date: 2002. The McGraw-Hill Companies, Inc. ISBN: 9780071356237.
- Ternes T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 1998;32:3245–3260.
- Tixier C., Singer H.P., Oellers S., Muller S.R. (2003). Occurrence and fate of carbamazepine clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 2003;37:1061–1068. [PubMed].
- USEPA. Emergency Technologies for Biosolids Management. (2006). EPA 832-R-06-005, United States Environmental Protection Agency. September 2006. Office of Research and Development.
- Willson, J.F.; Parr, E.; Epstein, P.B.; Marsh R.L.; Chaney, D.; Colacicco, W.D.; Burge L.J.; Sikora, C.F.; Tester, S.; Hornick. (1980). *Manual for composting sewage sludge by de Beltsville aerated-pile method.* U.S. Department of Agriculture, Beltsville, Maryland 20705. EPA-600/8-80-022, may 1980.
- Winkler M., Lawrence J.R., Neu T.R. (2001). Selective degradation of ibuprofen and clofibric acid in two model river biofilm systems. *Water Res.* 2001;35:3197–3205. [PubMed].
- Zorita S., Boyd B., Jonsson S., Yilmaz E., Svensson C., Mathiasson L., Bergstrom S. (2008). Selective determination of acidic pharmaceuticals in wastewater using molecularly imprinted solid-phase extraction. *Anal. Chim. Acta.* 2008;626:147–154. [PubMed].
- Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R. (2000). Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet.* 2000;355:1789–1790. [PubMed].
- Zucconi Franco and Marco de Bertoldi. (1987). Specifications for solid waste compost. *BioCycle.* May-June, 56-61 pp.

Referencias electrónicas

- Bergmann Axel, Reinhard Fohrmann und Frank-Andreas Weber. (2011). Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln. ISSN 1862-4804 Durchführung der Studie: IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft MBH. Moritzstraße 26 Justus-von-Liebig-Straße 10 45476 Mülheim an der Ruhr 64584 Biebesheim am Rhein. Abschlussdatum: Februar 2011. Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter <http://www.uba.de/uba-info-medien/4188.html> verfügbar.
- Edgar181 - Own work, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2431943>.
- FACMAD. (2005). Ibuprofeno. S. S. A. Catálogo de Medicamentos Genéricos Intercambiables para farmacias y público en general a junio de 2005. Disponible en: http://www.facmed.unam.mx/bmnd/gi_2k8/prods/PRODS/96.HTM.
- FACMAD. (2005). Indometacina. S. S. A. Catálogo de Medicamentos Genéricos Intercambiables para farmacias y público en general a junio de 2005. Disponible en: http://www.facmed.unam.mx/bmnd/gi_2k8/prods/PRODS/97.HTM.
- FACMAD. (2005). Naproxeno. S.S.A. Catálogo de Medicamentos Genéricos Intercambiables para farmacias y público en general a junio de 2005. Disponible en: http://www.facmed.unam.mx/bmnd/gi_2k8/prods/PRODS/126.HTM.
- IQB-ANMAT. (2009). Fluoxetina. Monografía creada 8 de Noviembre 2009. Equipo de redacción de IQB (Centro colaborador de La Administración Nacional de Medicamentos, alimentos y Tecnología Médica -ANMAT - Argentina). –Disponible en: <http://www.iqb.es/cbasicas/farma/farma04/f036.htm>
- IQB-ANMAT. (2014). Diclofenaco. Monografía revisada el 26 de octubre de 2014. Equipo de redacción de IQB (Centro colaborador de La Administración Nacional de Medicamentos, alimentos y Tecnología Médica -ANMAT - Argentina). –Disponible en: <http://www.iqb.es/cbasicas/farma/farma04/d020.htm>.
- NALFÓN. (1998). NALFON 300. Lilly, S.A.; Avda. de la Industria, 30, 28108 Alcobendas, Madrid. Fecha de aprobación de ficha técnica: Diciembre de 1998. Disponible en: <https://botplusweb.portalfarma.com/Documentos/.../Lilly/f53005%20Nalfon.PDF>.
- Página modificada por última vez en: 23 Jun 2009.
- Salud.es. (2009). Clofibrato. Disponible en: <http://salud.es/medicamento/clofibrato/>.
- Wikipedia. (2015). Fenofibrato. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Fenofibrato>. Página modificada por última vez el 26 nov 2015 a las 18:51.
- Wikipedia. (2016). Diclofenaco. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Diclofenaco>. Página modificada por última vez el 22 septiembre 2016 a las 22:59.
- Wikipedia. (2016). Gemfibrozil. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Gemfibrozil>. Página modificada por última vez el 18 jul 2016 a las 05:46.
- Wikipedia. (2016). Metoprolol. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Metoprolol>. Modificada por última vez el 5 mayo de 2016 a las 14:34.
- Wikipedia. (2016). Naproxeno. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Naproxeno>. Página modificada por última vez el 23 nov 2016 a las 18:26.
- Wikipedia. (2017). Gemfibrozil. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Gemfibrozil>. Página modificada por última vez el 28 ene 2017 a las 21:37.
- Wikipedia. (2017). Ibuprofeno. Wikipedia. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Ibuprofeno>. Página modificada por última vez el 3 ene 2017 a las 19:47.

Wikipedia. 2016. Fluoxetina. Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Fluoxetina>. Página modificada por última vez el 29 nov 2016 a las 00:26.

Wikipedia. Ácido mefenámico. (2015). Disponible en: https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_mefen%C3%A1mico. Página modificada por última vez el 21 feb 2015 a las 21:46.

Wikipedia. Fenofibrato. (2015). Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Fenofibrato>. Página modificada por última vez el 26 nov 2015 a las 18:51.

Wikipedia. Indometacina. (2016). Disponible en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Indometacina>. Página modificada por última vez el 20 septiembre 2016 a las 16:32.