

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

TC1504.1

Informe final

SUBCOORDINACIÓN DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Petia Mijaylova Nacheva
Edson Baltazar Estrada Arriaga

México, 2015

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.

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-NH₄, NT y contaminantes emergentes:

- Remoción de DQO de 90%; remoción de SST de 99%;
- Remoción de N-NH₄ 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 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 desarrolló 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.

Índice

Cap.	Título	Pag.
1	Introducción y objetivos	1
2	Metodología	3
	2.1 Biodegradación de compuestos emergentes	3
	2.2 Remoción de compuestos emergentes mediante sistema de biofiltración	7
	2.3 Generación de energía	14
3	Resultados	18
	3.1 Biodegradación de emergentes: Remoción de compuestos farmacéuticos en reactores con biomasa inmovilizada	18
	3.2 Remoción de compuestos emergentes mediante sistema de biofiltración: Evaluación de la eficiencia en la remoción de contaminantes emergentes en un sistema de biofiltro empacado con material orgánico	44
	3.3 Generación de energía: Desarrollo de un sistema electrónico para el monitoreo de un stack de 40 celdas de combustible microbianas	81
4	Conclusiones	93
	Bibliografía	94

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 esta segunda etapa del proyecto 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. A continuación se indican los trabajos experimentales realizados y sus objetivos específicos:

REMOCIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN REACTORES CON BIOMASA INMOVILIZADA

Valorar la biodegradación de ácido mefenámico (analgésico/antiinflamatorio), fluoxetina (antidepresivo) y metoprolol (β -bloqueador) en reactores aerobios con biomasa inmovilizada sobre medios de soporte.

REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN BIOFILTROS EMPACADOS CON MATERIALES ORGÁNICOS

Evaluar la eficiencia de un biofiltro empacado con material orgánico (ficus benjamina) para remover contaminantes emergentes, materia orgánica y nutrientes en el agua residual municipal. Los compuestos emergentes fueron: metformina (antidiabético) y ciprofloxacino (antibiótico).

GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD A TRAVÉS DEL TRATAMIENTO DEL AGUA RESIDUAL

Las celdas de combustible microbianas (CCM) son sistemas bio-electroquímicos que tienen la capacidad de transformar la materia orgánica contenida en aguas residuales en electricidad utilizando bacterias. Asimismo, realizan simultáneamente el tratamiento del agua residual. Los objetivos específicos de la investigación en este tema fueron: Optimizar el proceso en un sistema de multiceldas de combustible microbianas (16 L), con 40 unidades de CCM y diseñar un prototipo electrónico para el almacenamiento de energía generada en las CCM.

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, por lo que su presencia en el agua se ha convertido en un asunto de interés (Pomati et al., 2006; Escher et al., 2011). Los resultados de estudios de toxicología han revelado que los compuestos farmacéuticos originan efectos de toxicidad aguda y crónica sobre ciertos organismos acuáticos (Escher et al., 2011). 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 (Santos et al., 2010; Vulliet et al., 2011). Todo esto hace necesaria la remoción de los fármacos en el tratamiento de aguas residuales municipales para prevenir su liberación en el ambiente.

En este estudio se seleccionaron el ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol tomando en cuenta el siguiente criterio:

1. Fármacos pertenecientes a diferentes clases terapéuticas, cuyos efectos toxicológicos representan un riesgo para el ambiente acuático 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.
3. Compuestos farmacéuticos que pueden ser detectados y cuantificados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas/masas.

El ácido mefenámico es un agente no esteroideo con actividad antiinflamatoria y analgésica, 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. La Tabla 1.1 presenta las concentraciones de los fármacos detectadas en diferentes tipos de agua, así como sus remociones en los procesos de lodos activados y biorreactores con membranas. La fluoxetina es un antidepresivo altamente consumido y es considerada un disruptor endocrino (Lister et al., 2009). El metoprolol es un β -bloqueador cardioselectivo, se administra vía oral o intravenosa para la prevención de migrañas, tratamiento de hipertensión, angina, insuficiencia cardíaca, entre otras.

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; Falás 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. En esta investigación se planteó la hipótesis de que es posible remover ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol via biodegradación en reactores con biomasa inmovilizada, empleando medios de soporte que favorecen altos tiempos de retención de sólidos y el proceso de nitrificación. El objetivo del trabajo experimental fue determinar la remoción de los fármacos seleccionados mediante reactores de lecho sumergido aireado con biomasa inmovilizada sobre dos diferentes medios de soporte, cinta de polietileno y cubos de poliuretano.

2. Metodología

2.1 Biodegradación de compuestos emergentes

REMOCIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN REACTORES CON BIOMASA INMOVILIZADA

Sistema experimental con biomasa inmobilizada

Los experimentos se llevan a cabo en cuatro reactores de lecho sumergido aireado y de flujo descendente. El diámetro de los reactores es de 0.15 m y la altura del lecho es de 0.8 m dando como resultado un volumen de la zona empacada de 14 L. Cada uno de los reactores se empacó con un material diferente (dos con cinta de polietileno y dos con cubos de poliuretano). El área específica para los cuatro reactores fue de $700 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. La Figura 1 presenta el esquema de los reactores del sistema experimental. Cada reactor se equipó con dos bombas peristálticas con ajuste de caudal, una para la alimentación y la otra con dos funciones, para la recirculación del efluente y para el retrolavado del lecho. Los reactores son operados a temperatura ambiente y en régimen continuo. La aireación es suministrada por medio de difusores instalados en el fondo del reactor. En el fondo también se encuentra instalado un tubo con válvula para realizar extracciones periódicas del sedimento acumulado en el fondo.

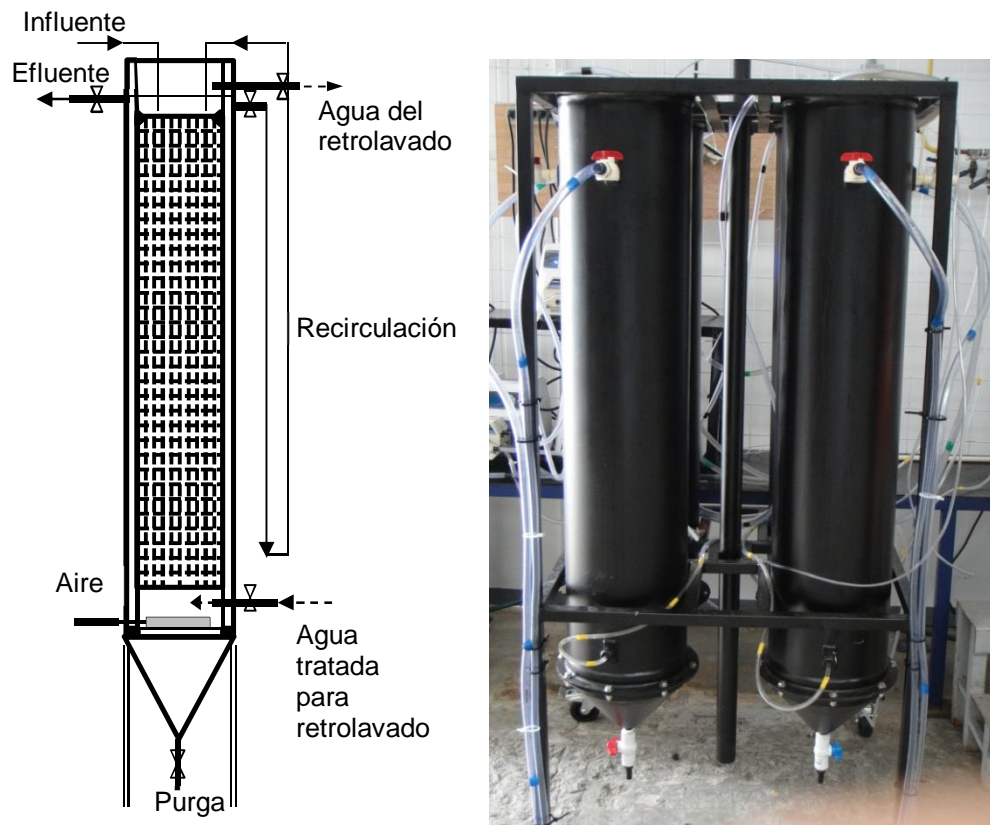


Figura 1. Sistema experimental de reactores con biomasa inmobilizada y lecho sumergido

Los cubos de poliuretano están elaborados con base poliéter, lo cual les permite ser utilizados en aplicaciones que implican el contacto con agua, además de acuerdo a su tamaño de poro poseen elevada área superficial para la colonización de microorganismos. Se utilizaron cubos de poliuretano con un tamaño de poro de 10 PPI (10 poros por pulgada), lo cuál representa un área superficial aproximada de $900 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, fueron cortados de un tamaño de 1.5 cm (Figura 6.2a) ya que los estudios han mostrado que las dimensiones de 1-2 cm tienen mejor desempeño en términos del crecimiento de la biomasa y remoción de contaminantes, esto en comparación con cubos de mayor tamaño (Guo et al., 2010; Lim et al., 2011; Quan et al., 2012). Dos reactores (PU1 y PU2) fueron empacados con 3250 cubos. Los otros dos reactores (PE1 y PE2) fueron empacados con 3300 tiras de un tamaño de 3 cm de ancho y 5 cm de largo, éstas se encuentran soportadas por un eje vertical de acero inoxidable (Figura 6.2b).

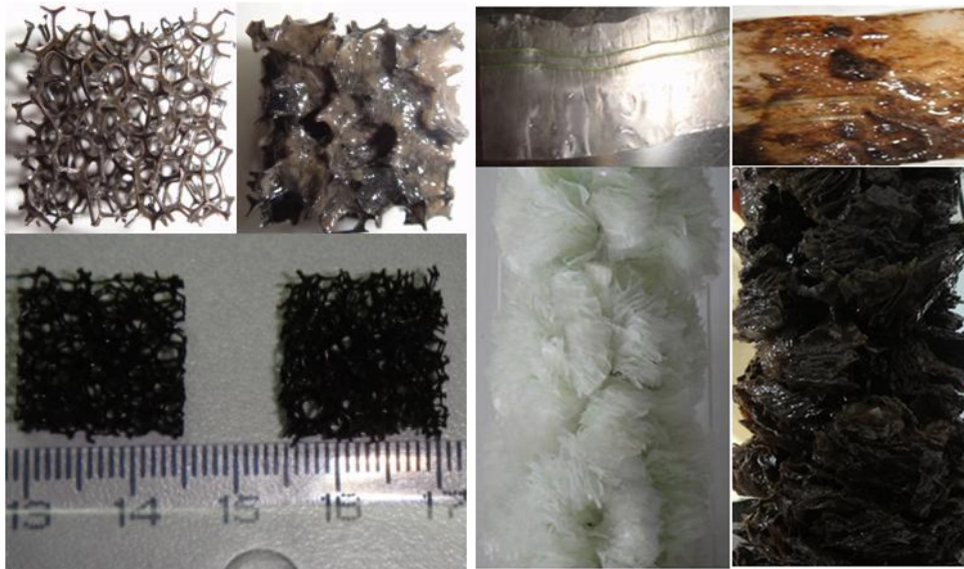


Figura 6.2. Materiales de soporte. a) Cubos de poliuretano; b) Cintas de polietileno

Fases experimentales

Los parámetros operacionales influyen sobre las características de la biomasa inmovilizada y por ende, pueden influir sobre la remoción de los fármacos. La carga orgánica superficial se variará en cuatro niveles. La evaluación de cada carga orgánica se hará durante una fase experimental, con una duración suficiente para lograr la estabilización del proceso a las nuevas condiciones de operación y un tiempo de evaluación aproximadamente igual a tres veces el tiempo de retención de sólidos. La variación de la carga orgánica se realiza aumentando el caudal del influente al reactor, con lo cual se presenta una disminución del tiempo de residencia hidráulica.

El estudio consiste de cinco fases experimentales. La primera fase correspondió al arranque, desarrollo y adaptación de la biomasa inmovilizada a las condiciones de operación del reactor. El biomasa se desarrolló mediante el suministro de agua residual real proveniente del cárcamo de llegada de la planta de tratamiento del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (no se utilizó ningún inóculo). En esta fase se aplicó una carga orgánica de $3 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, tomando en cuenta que una mayor carga orgánica podría reducir el tiempo requerido para formar la biomasa inmovilizada, pero la biopelícula formada puede ser compacta

dificultando el transporte de los contaminantes dentro de la misma (Bassin *et al.*, 2012). Se consideró que el proceso se estabilizó cuando se obtuvieron remociones de DQO y de N-NH₄ mayores de 80%, posteriormente se iniciaron las fases experimentales que involucran la adición y remoción de los compuestos farmacéuticos. El agua residual real es fortificada con una mezcla de los compuestos farmacéuticos seleccionados, sus concentraciones son en función de las detectadas en estudios previos en aguas residuales municipales (2-5 µg L⁻¹), 2 µg L⁻¹ de fluoxetina y 5 µg L⁻¹ de ácido mefenámico y metoprolol. La Tabla 1 muestra las condiciones experimentales para las fases de la investigación.

Tabla 1. Parámetros operacionales durante las diferentes fases experimentales

Parámetro	Fase 1 Arranque	Fase 2A	Fase 2B	Fase 3A	Fase 3B
Carga orgánica (g DQO m⁻² d⁻¹)	3.0	3.0	3.1-3.2 ^{PE1} PU1	9.0	9.7-9.9 ^{PE2} 9.4-9.7 ^{PU2}
Caudal (L d⁻¹)	95.9-151.3	82.7-120.1	78.7-107.5	247.9-359.8	235.9-331.9
TRH (h)	2.3-3.5	2.8-4.1	3.1-4.3	0.9-1.4	1.0-1.4
Recirculación del efluente (%)	0	0	50	0	50
OD (mg L⁻¹)	>3	>3	>3	>3	>3
Fármacos (µg L⁻¹)	---	2-5	2-5	2-5	2-5

Métodos de análisis para el seguimiento del proceso

Se toman muestras del influente y efluente del sistema con el fin de conocer la eficiencia de remoción de los fármacos. Los fármacos se determinan en fase líquida y sólida mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas/masas (CG/MS/MS). En la Tabla 2 se enlistan los parámetros a analizar, métodos, puntos y frecuencia de muestreo en el seguimiento del proceso.

Tabla 2. Métodos de análisis físico-químicos, puntos y frecuencia de muestreo

Parámetro	Método de Análisis	Punto de muestreo	Frecuencia
Temperatura	Potenciométrico	Reactor	Diario
pH	Potenciométrico	Influente, reactor, efluente	Diario
Oxígeno disuelto (OD)	Oximétrico	Reactor	Diario
Fármacos	Cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas/masas	Influente, efluente Biomasa, purga	3/semana 1/2semanas
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Espectrofotométrico	Influente, efluente	3/semana
Sólidos totales (ST)	Gravimétrico	Reactor, efluente, agua del retrolavado	1/semana
Sólidos volátiles (SV)	Gravimétrico	Reactor, efluente, agua del retrolavado	1/semana
Nitrógeno de nitritos (N-NO ₂)	Sulfato ferroso (espectrofotométrico)	Influente, efluente	3/semana
Nitrógeno de nitratos (N-NO ₃)	Reducción con cadmio (espectrofotométrico)	Influente, efluente	3/semana
Nitrógeno amoniacal (N-NH ₄)	Nessler (espectrofotométrico)	Influente, efluente	3/semana

Para la determinación de la biomasa inmovilizada se usan métodos gravimétricos, mediante la determinación de ST y SV (masa seca) en muestras tomadas a tres diferentes

profundidades del lecho, se determinará el área del soporte de la muestra. Se cortan pedazos de la tira de polietileno y se toman cubos de poliuretano que son sumergidos en metanol para realizar el desprendimiento de la biomasa del soporte por sonicación, la biomasa desprendida es removida mediante filtración con crisoles Gooch para la determinación de los sólidos. Para la determinación del TRS se realiza la cuantificación de la biomasa en la biopelícula y en los sólidos extraídos de los reactores durante el proceso de retrolavado, así como los sólidos en los efluentes y los extraídos periódicamente desde el fondo de los reactores.

Cinéticas de remoción

Una vez terminado el periodo experimental en continuo, se realizarn experimentos en lote para determinar la cinética de remoción de los fármacos. Se aplican los modelos de orden cero, primer orden y pseudo primer orden para determinar el orden de reacción y la constante de velocidad en la remoción de los compuestos. Para ello, se toman muestras de los reactores en lote a diferentes tiempos y se analizarán mediante cromatografía de gases. Conjuntamente se toman muestras para la determinación de la demanda química de oxígeno, nitrógeno amoniacal, nitrógeno de nitritos y nitratos. Se realizan los balances de masa considerando la sorción y biodegradación como posibles procesos de remoción de los fármacos ya que la volatilización de estos compuestos puede considerarse despreciable.

Extracción de ADN

La extracción de ADN se realizó empleando el kit “PowerSoil DNA Isolation Kit” de laboratorios MOBIO, en la Figura 3 se presenta un resumen del procedimiento de extracción seguido.

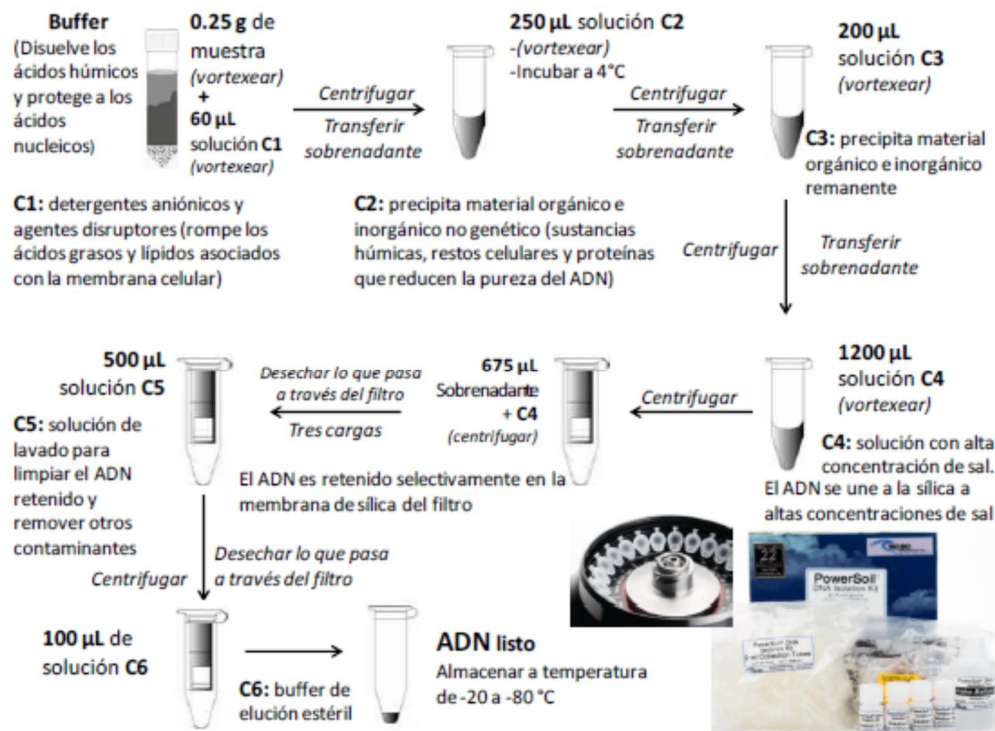


Figura 3. Procedimiento de extracción de ADN de las muestras de biomasa

2.2 Remoción de compuestos emergentes mediante sistema de biofiltración

EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA EN LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN UN SISTEMA DE BIOFILTRO EMPACADO CON MATERIAL ORGÁNICO

La metodología empleada para la investigación se representa la Figura 4.

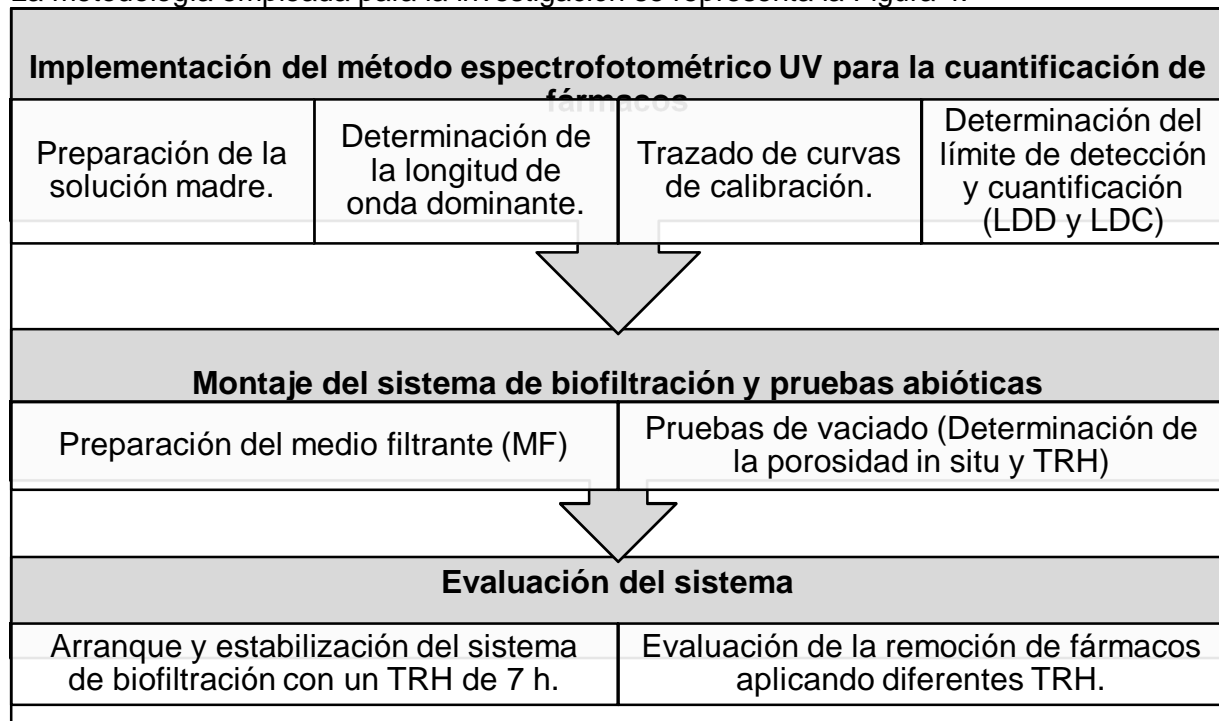


Figura 4. Diagrama de la metodología empleada para el desarrollo de la investigación

Método espectrofotométrico UV para la cuantificación de los fármacos

Se implementó un procedimiento nuevo para poder determinar la concentración de los compuestos seleccionados en el agua residual, éste fue adaptado como una alternativa de la cromatografía líquida y se caracteriza por su facilidad para la manipulación y tratamiento de las muestras, el bajo costo que representa y el poco tiempo que se emplea para realizar la medición. A continuación se describen los insumos y el procedimiento necesario para el desarrollo y aplicación del método.

Reactivos

El clorhidrato de metformina y clorhidrato de ciprofloxacino fueron obtenidos como tabletas comerciales de las marcas Setebaid y Z-Xin en presentaciones de 850 mg y 500 mg respectivamente. Para disolver los medicamentos solo se utilizó agua destilada.

Materiales y equipos

- 1 matraz volumétrico (1,000 mL)
- 15 matraces volumétricos (100 mL)

2 frascos ámbar (1,000 mL)
1 matraz kitasato (1,000 mL)
2 vasos de precipitados (1,000 mL)
1 celda de cuarzo, marca Hellma Analytics, mod. QC: 514
2 papel filtro, marca whatman # 40 (retiene partículas de 0.8 μm)
1 pipeta automática marca Biohit, mod. 5000 (500-5000 μL)
1 Agitador magnético
Baño ultrasónico, marca Auto Science, mod. AS5150B
Espectrofotómetro, marca Agilent Technologies, mod. Cary 60 (200-1100 nm)
Termoagitador, marca Corning, mod. PC-320
Balanza analítica, marca Adventure Ohaus, mod. AR2140

Preparación de la solución madre

Se preparó una solución madre (estándar) para cada fármaco con una concentración de 300 mg/L y 100 mg/L (metformina y ciprofloxacino respectivamente). Fueron pesadas en la balanza analítica las tabletas de cada medicamento con el fin de conocer la cantidad necesaria para alcanzar las concentraciones deseadas. Una vez pesados los medicamentos, éstos fueron diluidos con agua destilada en matraces volumétricos de 1 L manteniéndose en agitación durante una hora y posteriormente pasándolo al baño ultrasónico durante 15 minutos para mejorar la calidad de la dilución (en la preparación de la solución madre no se requirió de la pulverización de las tabletas ya que ambos medicamentos mostraron facilidad para disolverse en el agua y además para evitar pérdidas del medicamento al momento de trasvasarse). Por último las soluciones preparadas fueron filtradas con el papel filtro indicado en la lista de materiales y almacenadas en frascos de color ámbar para su posterior preservación a 4°C.

Determinación de la longitud de onda dominante

Para determinar la longitud de onda dominante de los medicamentos diluidos en agua, se tomaron 15 diluciones de la solución madre en matraces volumétricos de 100 mL y se probaron diferentes concentraciones hasta detectar el intervalo de trabajo en el espectrofotómetro. Se realizó el barrido espectrofotométrico de las muestras en un rango de 200 nm a 400 nm (rango ultravioleta) para probar las longitudes de onda mencionadas por Arayne y colaboradores en un estudio del 2009, en el que utilizaron soluciones farmacéuticas de metformina para su cuantificación por medio de un método espectrofotométrico y en ese mismo rango de longitud de onda para verificar el comportamiento del ciprofloxacino. Los resultados se muestran en la sección de resultados y discusión de este trabajo.

Determinación del límite de detección (LDD) y cuantificación (LDC)

El barrido espectrofotométrico permitió determinar dos cosas, primero, la longitud de onda dominante al comparar el comportamiento de las 15 diluciones preparadas a partir de la solución madre, y segundo, el espectro resultante mostró que a determinada concentración (tanto superior como inferior) la lectura ya no presentó una relación entre la absorbancia y la longitud de onda dominante, estableciéndose un rango delimitado de trabajo para el método.

El límite de detección del método (entendido como la concentración mínima de un analito detectable por el método) fue determinado mediante el siguiente procedimiento:

1. Se realizó la medición de 10 blancos independientes y se calculó la media y la desviación estándar de dicha medición.
2. Los resultados obtenidos fueron relacionados mediante la Ecuación 1 para calcular la señal del límite de detección.

$$Y_{LDD} = \hat{y}_b + 3\sigma_b \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

Y_{LDD} = Señal del límite de detección (adimensional)

\hat{y}_b = Promedio de la medición de blancos (adimensional)

$3\sigma_b$ = Tres veces la desviación estándar de la medición de blancos (adimensional)

3. Se calculó la concentración del límite de detección haciendo uso de la ecuación de la curva de calibración (Ecuación 2).

$$C_{LDD} = \frac{(\hat{y}_b + 3\sigma_b) - b}{m} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

C_{LDD} = Concentración del límite de detección (unidades de concentración)

b = ordenada al origen (adimensional)

m = Pendiente (adimensional)

El límite de cuantificación (LDC), entendido como la concentración más pequeña del analito que puede ser determinada con un nivel de exactitud y precisión aceptables, se determinó multiplicando el LDD por 3.18.

Curvas de calibración

El trazado de las curvas de calibración se realizó mediante una lectura simple de las diluciones preparadas, la única diferencia es que se descartaron todos los puntos que mostraron diferencias con respecto a la longitud de onda y relación absorbancia/concentración en el barrido espectrofotométrico. Los datos obtenidos de las pruebas anteriormente descritas se presentan en la sección de resultados y discusión mediante gráficos que permiten visualizar el comportamiento de las muestras procesadas.

Montaje del sistema de biofiltración

Se montó una columna de acrílico de 4.5 L de volumen con dimensiones de 10 cm de diámetro y 55 cm de altura, a la cual se le instalaron mangueras en la parte superior e inferior que se utilizaron como conductos de entrada y salida (influyente y efluente) del agua residual en el sistema, asimismo, se acopló una entrada de aire en el costado inferior de la columna junto con un rotámetro que reguló un flujo de 500 mL/min de aire.

La columna fue empacada con 3.5 L de astillas de madera de ficus como medio filtrante, sobre una cama de grava de 500 mL para impedir la obstrucción del efluente por el contacto directo con las astillas. El medio filtrante fue inoculado con 500 mL de lodo activado de una planta de tratamiento de aguas residuales de lodos activados con nitrificación, esto para propiciar el crecimiento microbiano sobre la superficie del soporte orgánico. El caudal de entrada al biofiltro fue regulado por una bomba peristáltica de la marca Masterflex que succionaba el agua residual desde una garrafa de 20 L hasta la parte superior del biofiltro, la

salida del agua residual tratada o efluente se obtuvo por acción de la gravedad hacia el canal de desagüe. El esquema del biofiltro se observa en la Figura 5.

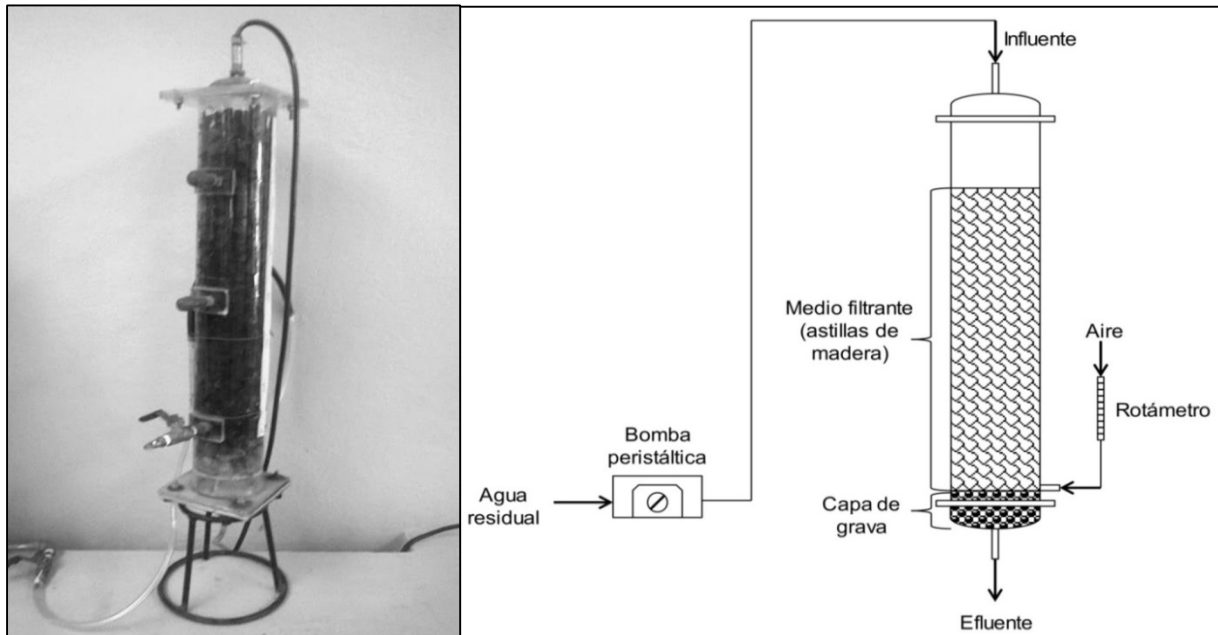


Figura 5. Fotografía y esquema del prototipo de biofiltración empleado

Preparación del medio filtrante y empacado del biofiltro

El material de soporte utilizado en el biofiltro fue el *Ficus Benjamina*, el cual, es un árbol siempre verde y de gran abundancia en la entidad que se puede utilizar para adornar y dar sombra en parques y áreas verdes, por tal motivo, su empleo como medio filtrante implica costos sumamente bajos ya que durante las temporadas de poda los residuos de éste pasan a ser un desecho (Hernández, 2010).

Una vez obtenido el material filtrante fue aplicado el tratamiento siguiente:

1. Se dejó secar al sol para facilitar el triturado.
2. Fue triturado hasta alcanzar la homogeneidad en el tamaño de estilla.
3. El material ya triturado fue tamizado con tamices de pruebas físicas.

El medio filtrante se humedeció al 65% antes de empacar los reactores, tal como se describe en Garzón-Zúñiga (2001), para corroborar la humedad se realizó una prueba simple tomando una muestra del MF y apretándola con los puños. Se dice que está humedecida al 65% si solo escurren unas cuantas gotas.

Determinación de la porosidad in situ y TRH (Pruebas de vaciado)

Ya listas las astillas y una vez empacada la columna de acrílico se procedió a realizar las pruebas de vaciado para determinar la porosidad y TRH del biofiltro. Estas pruebas fueron realizadas mediante el procedimiento descrito por Garzón-Zúñiga (2001). El procedimiento se describe a continuación.

1. Se pesa la columna de acrílico (rector) vacío.

2. Se empaca la columna con 500 mL de grava y se pesa. Después se agregan 3500 mL de medio filtrante húmedo y se pesa nuevamente la columna.
3. Se llena el reactor con agua hasta el nivel de la grava, se vacía y se mide el agua evacuada. Esto indica el valor de los espacios vacíos que se encuentran en el volumen de la grava.
4. El reactor es llenado por el fondo con agua hasta que el medio filtrante esté completamente inmerso, el llenado se debe realizar lentamente para prevenir la expansión del mismo y la formación de burbujas de aire. Se deja reposar toda la noche.
5. Se vacía la columna.
6. La columna se llena nuevamente con agua y se comienzan las pruebas de vaciado. La duración de estas pruebas es de 1200 min y se hacen por triplicado. El volumen acumulado en varios intervalos de tiempo (1, 2, 4, 15, 30, 60, 180, 240, 420 y 1200 min).
7. Después de las tres pruebas de vaciado se toman muestras del medio filtrante de la parte alta, media y baja del biofiltro y se determina el contenido de agua haciendo un promedio de las tres columnas de cada reactor.
8. Con los resultados se calcula la porosidad *in situ*, la porosidad debe ser igual al valor del volumen del agua acumulada al final de las pruebas de vaciado, adicionado al volumen de agua contenido en el medio filtrante (promedio del contenido de agua en las 3 muestras del medio filtrante),

Pruebas abióticas

Fue realizada una prueba abiótica con tres filtros individuales alimentados con agua sintética y tres diferentes caudales para evaluar el fenómeno de adsorción de fármacos sobre el medio de soporte, esta prueba se empleó para determinar el efecto del caudal de entrada sobre la remoción por adsorción de contaminantes (Figura 6). El procedimiento para realizar la prueba se describe a continuación:

1. Fueron seleccionados 3 L del medio filtrante previamente tamizado y se introdujeron en autoclave durante 2 h para propiciar un ambiente abiótico.
2. Una vez lista la madera, se agregaron 700 mL a cada una de las tres columnas montadas previamente como se muestra en la figura 3.3.
3. Posteriormente se procedió con el arranque de los sistemas, para esto, fue preparada un agua sintética con 300 mg/L de metformina y 20 mg/L de ciprofloxacino, además, se adicionó azida de sodio en una proporción de 1 g/L para inhibir el crecimiento microbiano durante la realización de la prueba.

La duración de esta prueba se programó hasta que la adsorción de los fármacos en el medio filtrante alcanzara un punto de saturación.

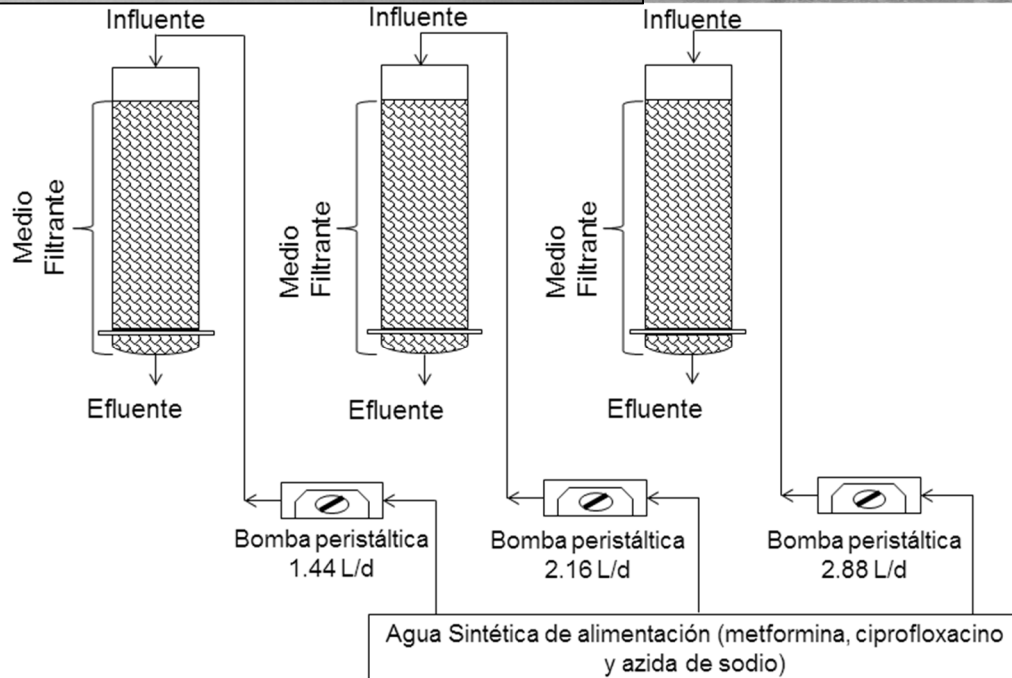
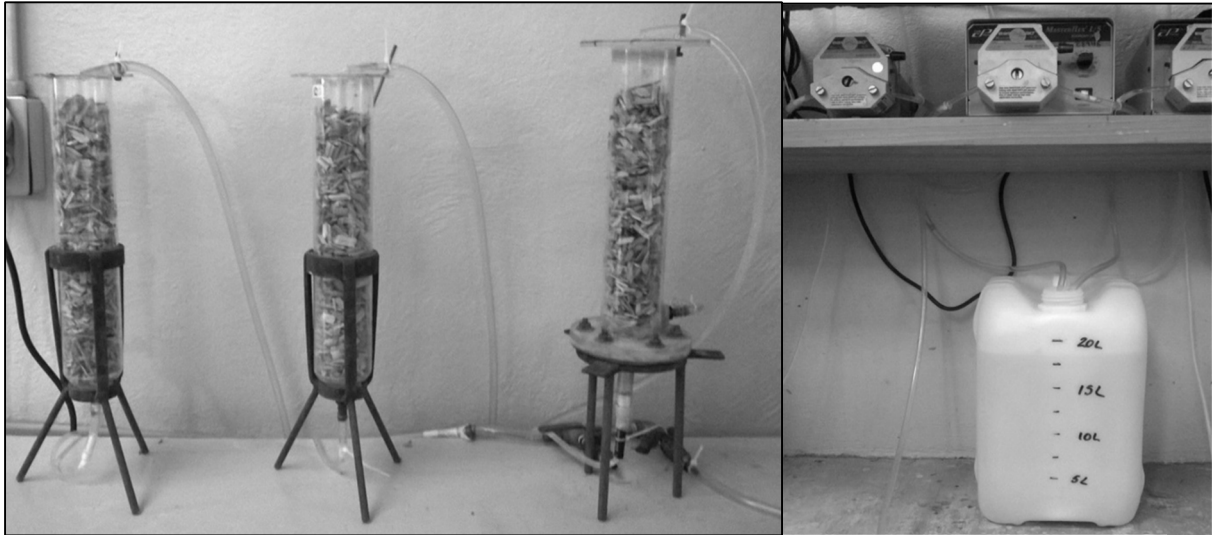


Figura 6. Fotografías y esquema de los sistemas abióticos utilizados

Caracterización del agua residual y monitoreo

La caracterización del agua residual se llevó a cabo en el influente y efluente del sistema de biofiltración, para esto fueron seleccionados los parámetros que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Técnicas y equipos utilizados para el control del biofiltro

Parámetro	Técnica analítica	Equipo
pH	Potenciométrico	Potenciómetro/Conductímetro HACH (pH, T, CND, SDT) modelo Seslon 156
Temperatura	Electrodo	
Conductividad	Electrodo	
SDT	Electrodo	
Turbiedad	Método nefelométrico	Turbidímetro HACH modelo 2100P
SST	Método fotométrico	Espectrofotómetro HACH modelo DR/2400
N-NH ₄	Método Nessler	
N-NO ₂	Método del sulfato ferroso	
N-NO ₃	Método de reducción con Cadmio	
DQO	Método del reflujo cerrado	Reactor HACH modelo DRB 200 Espectrofotómetro HACH modelo DR/2400
NT	Método de digestión con persulfato	
PT	Método del molybdovanadato con digestión de ácido persulfato	

Fuente: elaboración propia

El muestreo se realizó dos veces por semana para su correspondiente caracterización. Los parámetros mencionados en la tabla fueron monitoreados durante la estabilización que tuvo una duración de aproximadamente 80 días.

Evaluación del sistema

La evaluación del sistema consistió en adicionar una concentración conocida de metformina y ciprofloxacino al agua residual para alimentar al biofiltro, y así, monitorear su comportamiento mediante la caracterización del influente y efluente. La adición de los fármacos al agua residual cruda se realizó pesando la cantidad necesaria de los mismos para obtener una concentración de 300 mg/L y 20 mg/L de metformina y ciprofloxacino respectivamente en 20 L (volumen del recipiente de alimentación) para alimentar al biofiltro.

La evaluación del biofiltro se dividió en dos etapas:

1. **Arranque y estabilización del sistema de biofiltración con un TRH de 7 h.** En esta etapa solo se llevó a cabo el monitoreo de la DQO y los nutrientes sin la adición de fármacos.
2. **Evaluación de la remoción de fármacos aplicando diferentes TRH.** Una vez estabilizado el biofiltro se determinó la remoción de la metformina, ciprofloxacino, DQO, nitrógeno y fósforo probando tres diferentes TRH: 4, 5 y 7 h.

Muestreo

Para el muestreo los frascos fueron enjuagados con un poco del agua residual cruda para la muestra del influente y tratada para la muestra del efluente, debía recolectarse una muestra para los parámetros de control del agua residual y otra para los fármacos, es decir, dos influentes y dos efluentes. En caso de ser necesaria la preservación de la muestra, ésta fue almacenada en frascos color ámbar y refrigerada a 4°C para conservar sus características representativas (preferentemente la caracterización era realizada inmediatamente a la toma

de muestra). Cabe destacar que se realizó una prueba para determinar la vida útil de las muestras sin perder sus características cuantificables para el caso de los fármacos, ésta consistió en almacenar una muestra bajo las condiciones antes descritas y medir su concentración hasta notar una variación con respecto a la primera medición realizada. El resultado fue que las muestras tomadas para los fármacos pudieron preservarse durante aproximadamente 20 días conservando su estado, posterior al tiempo mencionado disminuye la concentración de ambos fármacos.

La cantidad de muestra a obtener debía considerar el volumen a utilizar en cada parámetro más un excedente para solventar posibles errores o pérdidas dependiendo del tratamiento por aplicar.

Tratamiento de las muestras

La medición de la materia orgánica, nutrientes, pH, conductividad y sólidos no requería un tratamiento específico, solamente se realizaba alguna dilución en caso de ser necesario por la concentración presente de cada contaminante, sin embargo y preferentemente, la muestra debía ser cuantificada directamente para evitar la mayor cantidad de errores posibles. Cabe mencionar que en el caso de nitritos y nitratos se volvía necesaria la filtración de la muestra cuando la carga de sólidos como turbiedad era muy notable, esto produciría interferencias en la medición de dichos parámetros y con ello el aumento de errores.

La muestra de los fármacos por espectrofotometría uv requirió de la eliminación de la turbiedad para descartar interferencias, para esto, fue necesario filtrarlas con papel filtro whatman # 40 para la retención de sólidos suspendidos que confieran un color a la muestra ya que la medición en esta región del espectrofotómetro está sujeta a un mayor número de interferencias que en el ultravioleta visible. La muestra filtrada debía diluirse para llevar la concentración de los fármacos al intervalo delimitado por la curva de calibración.

2.3 Generación de energía

DESARROLLO DE UN SISTEMA ELECTRÓNICO PARA EL MONITOREO DE UN STACK DE 40 CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS

En este capítulo se explican las bases del diseño del Sistema de Monitoreo en Tiempo Real usando 5 tarjetas de Adquisición de Datos de National Instruments programadas con el Software de LabVIEW para el monitoreo en tiempo real de un stack de 40 celdas de combustible microbianas (CCMs). Además explica el diseño de cada una de las tarjetas electrónicas y diseño del banco de resistencias programables.

Análisis de requisitos

El análisis de requisitos que se presenta en esta sección aborda únicamente el desarrollo del sistema de monitoreo en tiempo real de las CCM.

Requisitos funcionales

Estos requisitos se clasifican en dos tipos: Requisitos nominales y requisitos no nominales.

Requisitos nominales

Son aquellos requisitos necesarios para el funcionamiento de la interfaz bajo situaciones normales.

FN.1 Sistema de monitoreo en tiempo real para un stack de 40 CCM.

- Importancia: Esencial.
- Validez: Visualizar el comportamiento del voltaje del stack de las 40 CCM en la interfaz gráfica, conectadas las 40 CCM, en serie, en paralelo e independientemente, con y sin el banco de resistencias programables.

FN.2 Configuración de las CCM.

- Importancia: Esencial.
- Validez: Capacidad del sistema para el monitoreo en conexión de las CCM en serie y en paralelo.

FN.3 Elección de cargas resistivas desde la interfaz.

- Importancias: Esencial.
- Validez: El usuario debe tener la libertad de elegir desde la interfaz la carga deseada entre las terminales de una CCM, conectadas en serie y en paralelo.

FN.4 Equipo de cómputo.

- Importancia: Esencial.
- Validez: El equipo de cómputo debe de tener la capacidad de ejecutar el ejecutable de la interfaz gráfica desarrollado en LabVIEW sin tener instalado el software de LabVIEW. Esto requiere de una velocidad de procesador mínima aproximada de 1.4GHz.

Requisitos no nominales

Son aquellos requisitos para el funcionamiento de la interfaz en condiciones anormales o de error.

FF.1 Indicador de conexión de tarjetas DAQ.

- Importancia: Esencial.
- Alcanzable: Indicar que haya comunicación entre software y las tarjetas DAQ para que el sistema pueda funcionar correctamente.
- Relevante: Nos indica una posible falla en la interfaz.

FF.2 Equipo libre de software malicioso.

- Importancia: Condicional.
- Alcanzable: Para evitar un mal funcionamiento de la interfaz se debe evitar la infección de algún software malicioso.
- Relevante: El correcto funcionamiento de la interfaz.

FF.3 Bus de transferencia de energía en buen estado.

- Importancia: Esencial.
- Alcanzable: Para evitar que el voltaje de las CCM sea leído correctamente por las DAQ, el bus que transporta su energía debe estar en buenas condiciones.

- Medible: Una buena medición de voltaje generados por las CCM.

Requisitos de calidad

CA.1 El sistema debe tener un aspecto ordenado.

- Importancia: Esencial.
- Alcanzable: Evitar una mala presentación del sistema de adquisición de datos que cause confusión entre la conexión de los buses de comunicación de las tarjetas.

CA.2 Los buses encargados de la transferencia de energía deberán tener un aspecto profesional.

- Importancia: Esencial.
- Alcanzable: Evitar confusiones de que número de CCM se estará midiendo voltaje.

CA.3 Pruebas de funcionamiento.

- Importancia: Esencial.
- Alcanzable: Realizar pruebas de medición para garantizar el funcionamiento del sistema.
- Medible: Mediciones de voltaje de las CCM.

Requisitos de evolución

Ev.1 Aumentar el rango de establecimiento del perfil de cargas resistivas en el banco de resistencias programables.

Requisitos del proyecto

Aquellos requisitos que condicionan y afectan al desarrollo del proyecto.

PR.1 El proyecto debe estar terminado en un periodo de 4 meses.

- Importancia: Esencial.
- Alcanzable: Desarrollar el proyecto siguiendo la metodología expuesta anteriormente.
- Relevante: Los objetivos y los resultados deberán ser satisfactorios.

Requisitos de soporte

SO.1 Software LabVIEW.

- Importancia: Esencial.
- Alcanzable: Contar con el software LabVIEW.

SO.2 Requisitos de ordenador para un correcto funcionamiento de la interfaz.

- Importancia: Esencial.
- Alcanzable: Procesador aproximado a los 1.4 GHz.

SO.2 Tarjetas de adquisición de datos para la medición de voltaje de las CCM.

- Importancia: Esencial.
- Alcanzable: Observar en tiempo real el voltaje generado por las CCM, además almacenar estos datos en un archivo txt.

Diseño de interfaz gráfica

La interfaz gráfica desarrollada en el entorno del software LabVIEW de National Instruments tiene como objetivo monitorear los niveles de voltaje de un stack de 40 CCM. También incluye la función de comunicar y controlar un prototipo de banco de resistencias programables para definir los diferentes perfiles de carga a colocar en el stack de 40 CCM. El diseño de la interfaz gráfica fue realizado considerando el análisis de requisitos presentado en la sección anterior. Esto permite proponer un diagrama de flujo que ilustra las funcionalidades de la interfaz gráfica, el cual se muestra en la Figura 7.

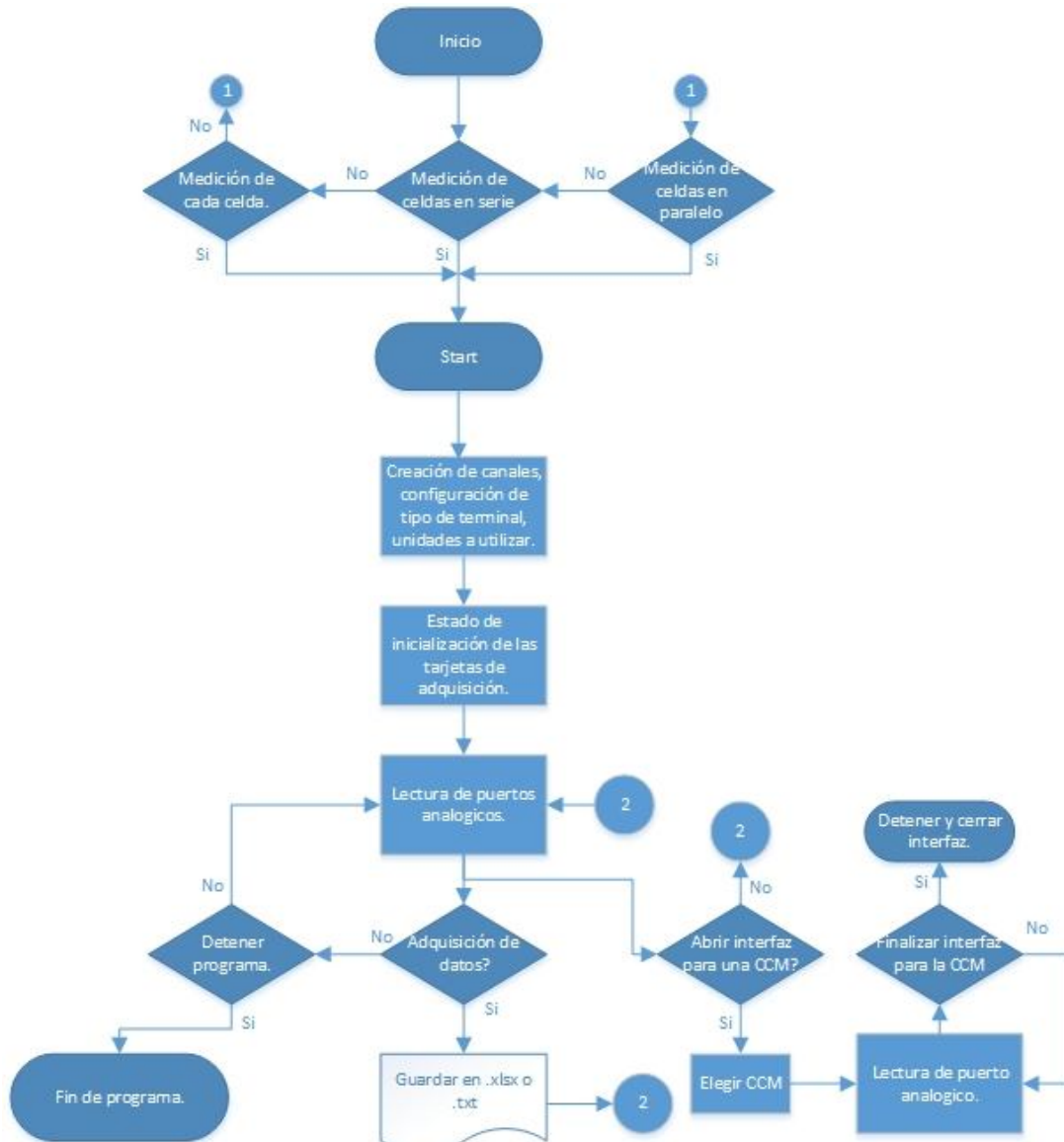


Figura 7. Diagrama de flujo de la interfaz gráfica

3. Resultados

3.1 Biodegradación de emergentes

3.1.1 REMOCIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN REACTORES CON BIOMASA INMOVILIZADA

Cantidad de biomasa y tiempos de retención de sólidos en los reactores

La Tabla 3.1.1.1 muestra la cantidad de biomasa por unidad de área y los tiempos de retención de sólidos de los reactores en las distintas fases experimentales. Se observa que las cargas orgánicas altas aumentan la acumulación de biomasa, así los reactores PE1 y PU1 (C.O. de 3 y 6 $\text{g}_{\text{DQO}} \text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$) acumularon menores cantidades de biomasa en comparación con los reactores PE2 y PU2 (C.O. de 9 y 12 $\text{g}_{\text{DQO}} \text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$). La Figura 3.1.1.1 presenta la evolución de la biomasa en ambos soportes, puede verse que en los reactores con cubos de poliuretano (PU1 y PU2) se mantuvieron mayores cantidades de biomasa durante las cuatro fases, también se ve que el inicio del 50 % de recirculación del efluente provocó disminución de la biomasa, ésta diferencia fue mayor para los reactores PE2 y PU2. En un reactor con biomasa inmovilizada, la recirculación ocasiona el aumento del flujo de entrada y velocidades más altas del fluido a través del reactor, provocando el desprendimiento de exceso de biopelícula, a la vez que se mejora la transferencia de masa (Rittman y McCarty, 2001). Por otro lado, las cargas orgánicas bajas favorecieron los altos tiempos de retención de sólidos, de manera que los más altos TRS se encontraron durante la Fase 2 de los reactores PE1 y PU1 (C.O. de 3 $\text{g}_{\text{DQO}} \text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$), mientras que los menores TRS se tuvieron en la fase 4 de los reactores PE2 y PU2 (C.O. de 12 $\text{g}_{\text{DQO}} \text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$). Igualmente los TRS fueron más altos en los reactores empacados con cubos de poliuretano.

Tabla 3.1.1.1 Cantidad de biomasa y tiempos de retención de sólidos

Carga orgánica ($\text{g}_{\text{DQO}} \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Recirculación (%)	Cintas de polietileno		Cubos de poliuretano	
		Biomasa ($\text{g}_{\text{sv}} \text{m}^{-2}$)	TRS (d)	Biomasa ($\text{g}_{\text{sv}} \text{m}^{-2}$)	TRS (d)
3.0 (arranque)	0	6.2 ^{PE1}	28 ^{PE1}	7.0 ^{PU1}	36 ^{PU1}
		5.9 ^{PE2}	31 ^{PE2}	6.8 ^{PU2}	33 ^{PU2}
3.0*	0	6.3-6.6	26-34	7.3-7.9	27-37
3.0*	50	5.9-6.0	19-28	6.3-7.1	26-32
6.0*	0	6.0-6.1	14-20	6.5-6.8	20-25
9.0**	0	8.9-9.0	11-13	9.8-10.3	13-14
9.0**	50	7.4-8.1	10-13	9.0-10.2	11-16
12.0**	0	8.2-8.6	8-9	10.3-10.5	9-10

* Reactores PE1 y PU1

** Reactores PE2 y PU2

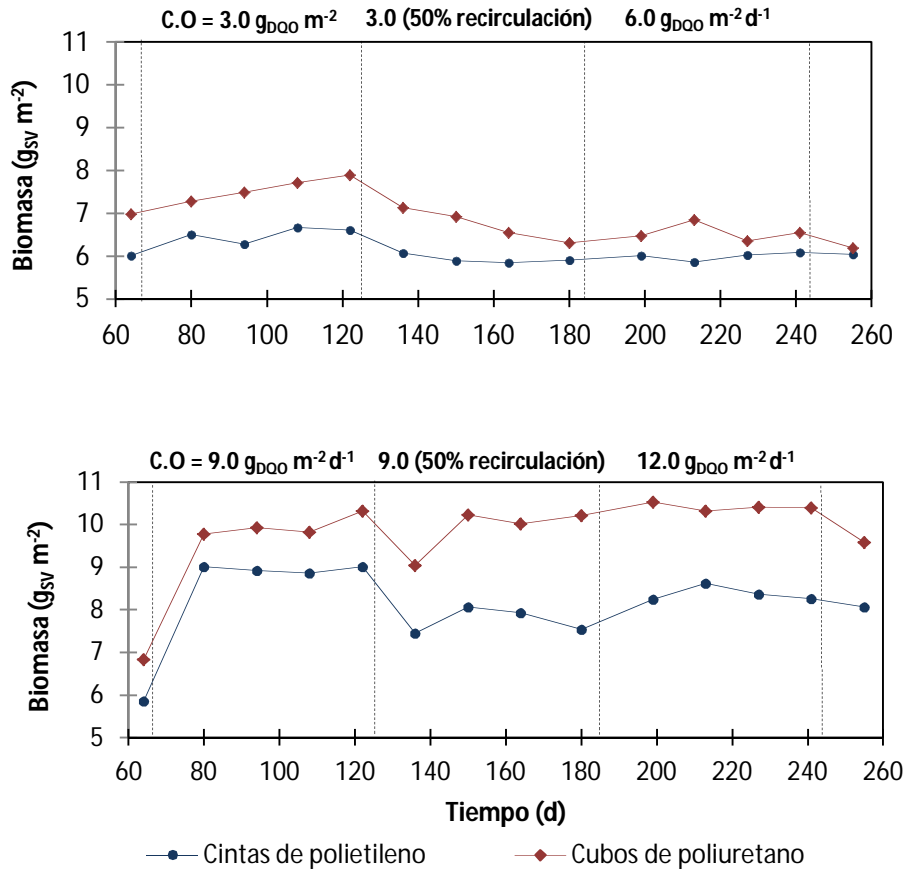


Figura 3.1.1.1. Evolución de la biomasa durante la experimentación

Desempeño de los reactores en la remoción de la materia orgánica

En la Figura 3.1.1.2 se presenta el seguimiento de la DQO en los reactores, la Fase 1 tuvo una duración de 64 días. Durante los primeros 30 días, las remociones de materia orgánica medida como DQO en los cuatro reactores aumentaron gradualmente hasta llegar al 60%, después la DQO en los efluentes disminuyó paulatinamente hasta que a partir del día 48 los reactores PU alcanzaron el 80% de remoción, en los reactores PE esto ocurrió hasta el día 52. En los últimos 10 días de la fase (día 54-64), los sistemas se mantuvieron estables y tuvieron tasas de remoción mayores a 2.4 g_{DQO} m⁻² d⁻¹.

Una vez alcanzada la estabilización del proceso, se inició la Fase 2 que incluye la adición de los fármacos al agua residual, donde los reactores PE1 y PU1 continuaron trabajando con carga orgánica de 3 g_{DQO} m⁻² d⁻¹ durante 60 días, en esta fase los dos reactores se mantuvieron estables en cuanto a la remoción de DQO (remociones mayores al 80 %), esto representa tasas de remoción promedio de 2.6 g m⁻² d⁻¹ en ambos reactores y valores hasta de 32 mg L⁻¹ en los efluentes, no hubo una diferencia relevante entre la remoción de DQO y el tipo de soporte. El TRH para esta fase estuvo entre 2.8 y 4.1 horas, no se observó influencia del TRH en la remoción de la DQO debido a que se mantuvo la misma carga orgánica.

Durante la Fase 2 de los reactores PE2 y PU2 se incrementó la carga orgánica a 9 g_{DQO} m⁻² d⁻¹, como consecuencia hubo aumento del caudal (247.9-359.8 L d⁻¹) y disminución del TRH

(0.9-1.4 h), al comienzo de la fase se observó una disminución en la remoción de DQO en ambos soportes y les llevó alrededor de 30 días alcanzar nuevamente remociones mayores al 80%, en los siguientes 30 días que duró la fase, las remociones fueron mayores al 80%, en los últimos 14 días se obtuvieron valores de DQO de $59 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ y $52 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ para PE2 y PU2 respectivamente.

Posteriormente fue estudiado el efecto del 50% de recirculación en los cuatro reactores (día 125-184), en un reactor con biomasa inmovilizada, el creciente flujo de entrada que resulta de la recirculación permite alcanzar una distribución más homogénea del sustrato y oxígeno mejorando la transferencia de masa (Rittman y McCarty, 2001). No se observó disminución relevante de la DQO en los efluentes de los reactores PE1 y PU1 (carga orgánica de $3 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) por el efecto de la recirculación, sin embargo, este efecto fue más notorio en los cubos de poliuretano. De manera similar, en los reactores PE2 y PU2 (carga orgánica de $9 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), no se observó una clara reducción de la DQO en el efluente por el efecto de la recirculación, solo hubo una disminución de $59 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ a $56 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$ el reactor PE2, al mismo tiempo la reducción en el PU2 fue de $52 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ a $44 \pm 4 \text{ mg L}^{-1}$.

En la fase 4 (día 185-245), los reactores PE1 y PU1 tuvieron incremento en la carga orgánica de 3 a $6 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, por lo cual disminuyó el TRH (1.3-1.7 h) y la remoción de DQO, a los dos reactores les llevó alrededor de 30 días alcanzar nuevamente remociones mayores al 80%, en los últimos 14 días de la fase las remociones fueron de 82.8 ± 1.6 y 85.2 ± 2.1 para PE1 y PU1 respectivamente. En los reactores PE2 y PU2 también se incrementó la carga orgánica de 9 a $12 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, durante esta fase que duró 60 días no se logró llegar al 80 % de remoción de DQO en ningún reactor, aún así el reactor PU2 obtuvo mejores resultados, 79.3 ± 2.5 % de remoción en los últimos 14 días en comparación a 74.7 ± 2.3 % en el reactor PE2. En la Figura 3.1.1.2 se observa que no existió una disminución relevante de la DQO durante el inicio la Fase 5, al aplicar el 50 % de recirculación del efluente a las cargas orgánicas de 6 y $12 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ después del día 244. En la Tabla 3.1.1.2 se presenta un resumen de las remociones de DQO obtenidas en los reactores durante las diferentes fases experimentales.

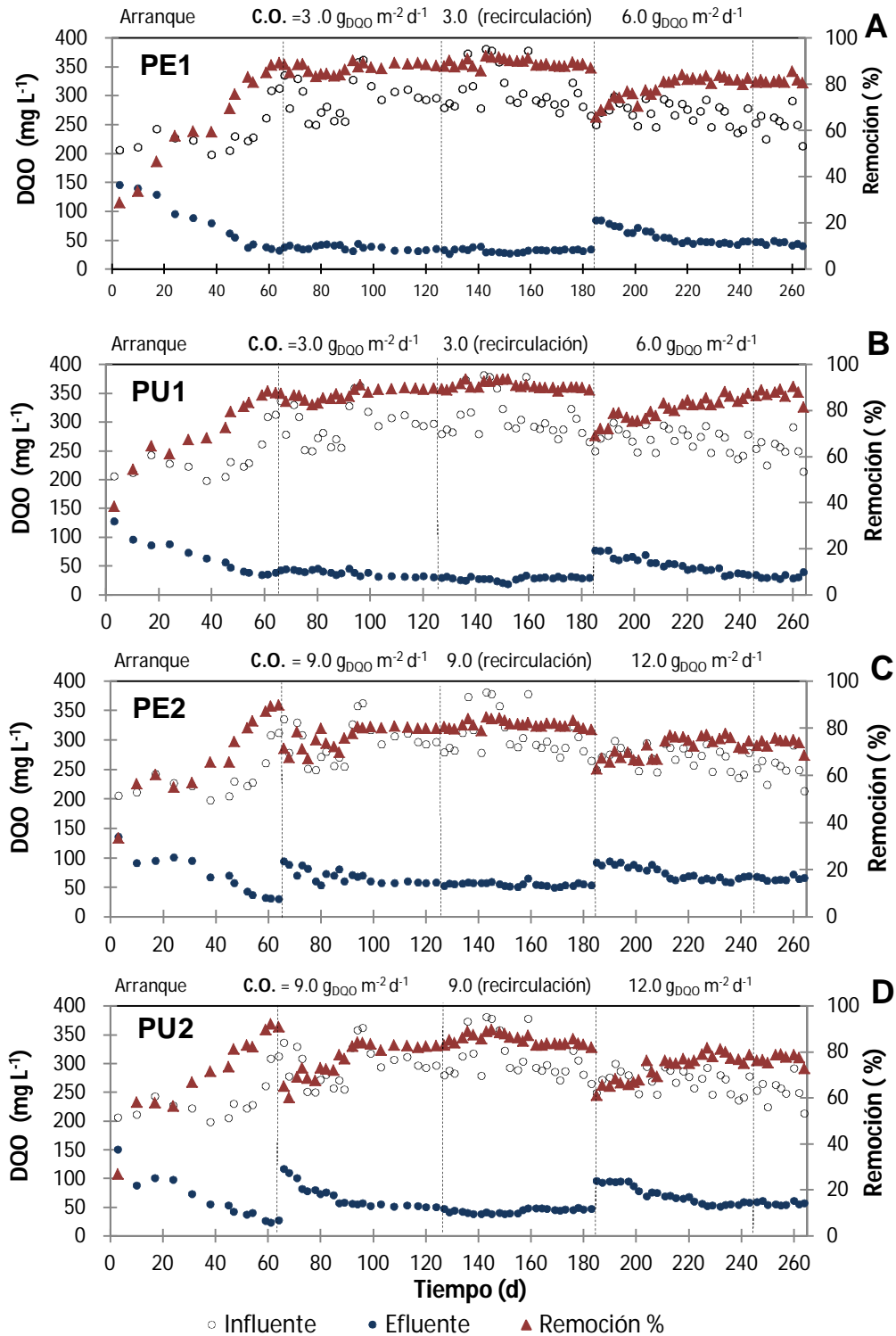


Figura 3.1.1.2. Comportamiento de la DDO durante la experimentación
Reactor 1.Cinta de polietileno; B) Reactor 1.Cubos de poliuretano; C) Reactor 2.Cinta de polietileno; D) Reactor 2.Cubos de poliuretano

Tabla 3.1.1.2. Remoción de materia orgánica medida como DQO en las diferentes fases experimentales

Carga orgánica ($\text{g}_{\text{DQO}} \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Influyente (mg L^{-1})	Cintas de polietileno			Cubos de poliuretano		
		DQO					
		Efluente (mg L^{-1})	Remoción %	Tasa de remoción ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Efluente (mg L^{-1})	Remoción %	Tasa de remoción ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)
3.0 (arranque)	236±37	75±42* PE1	67±19.7* ^{PE1}	2±0.6* ^{PE1}	61±27* PU1	73.6±13.7* PU1	2.2±0.4* ^{PU1}
		40±8** ^{PE1}	83.9±5** ^{PE1}	2.5±0.2** ^{PE1}	37±4** ^{PU1}	85.7±2.8** PU1	2.6±0.1** PU1
		69±33* PE2	69.9±16.6* ^{PE2}	2.1±0.5* ^{PE2}	63±38* PU2	72.5±18* ^{PU2}	2.2±0.5* ^{PU2}
		39±7** ^{PE2}	84.2±0.2** ^{PE2}	2.5±0.5** ^{PE2}	33±8** ^{PU2}	86.7±4.9** ^{PU2}	2.6±0.2** PU2
3.0 (sin recirculación) PE1 y PU1	298±33	38±4*	87.2±2.2*	2.6±0.6*	38±5*	87.1±2.5*	2.6±0.1*
		33±2**	88.9±0.6**	2.7±0.02*	32±0.7**	89.5±0.3**	2.7±0.01*
3.0 (50% recirculación) PE1 y PU1	309±36	33±3*	89.3±1.7*	2.7±0.05*	28±3*	90.8±1.65*	2.8±0.05*
		34±1**	88.3±0.6**	2.7±0.02*	30±1**	89.7±0.7**	2.7±0.02*
6.0 (sin recirculación) PE1 y PU1	270±19	58±14*	79±5.4*	4.8±0.3*	53±14*	80.4±4.9*	4.9±0.3*
		46±2**	82.1±1.4**	5.0±0.1**	38±5**	85.2±2.1**	5.2±0.1**
9.0 (sin recirculación) PE2 y PU2	298±33	69±12*	77±4.7*	6.9±0.4*	68±20*	76.6±7.2*	7.0±0.8*
		59±1**	80±0.4**	7.3±0.04*	52±1**	82.7±0.35**	8.0±0.03*
9.0 (50% recirculación) PE2 y PU2	309±36	56±3*	81.8±1.6*	7.4±0.1*	44±4*	85.6±2.2*	7.8±0.2*
		54±3**	81.2±1.3**	7.4±0.1**	46±2**	83.8±1.1**	7.6±0.08*
12.0 (sin recirculación) PE2 y PU2	270±19	75±12*	72.1±4.4*	8.7±0.5*	71±16*	73.6±6*	9.0±0.7*
		65±4**	74.7±2.3**	9.0±0.3**	55±3**	78.4±2.5**	9.6±0.3**

*Valores promedio de la fase

**Valores promedio para los últimos 14 días de la fase

Remoción de nitrógeno amoniacal en los reactores

En la Figura 3.1.1.3 se muestra el seguimiento del nitrógeno amoniacal durante las fases experimentales. En el transcurso de la Fase 1 las remociones de N-NH_4 tuvieron un incremento progresivo, de tal manera que a partir del día 24 se consiguió el 80% de remoción en los reactores PU1 y PU2, esto ocurrió hasta el día 48 en el reactor PE1 y en el día 55 en el reactor PE2, después los reactores se mantuvieron estables y tuvieron remociones constantes mayores al 80 % con tasas de remoción de $0.4 \pm 0.1 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, la fase de arranque fue mantenida hasta el día 63.

A partir del día 64 dio inicio la etapa de adición de los fármacos (Fase 2), en esta fase las concentraciones de N-NH_4 en el influente incrementaron a valores promedio de $43 \pm 14 \text{ mg L}^{-1}$. La Tabla 7.3 muestra un resumen de los resultados en los reactores. Los reactores PE1 y PU1 aumentaron las remociones al continuar trabajando con carga orgánica de $3 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Los porcentajes de remoción del reactor PE1 llegaron hasta 95.6 ± 2 % con valores promedio en el efluente de 1.7 ± 0.7 mg L⁻¹ N-NH₄ y tasas de remoción de 0.4 ± 0.2 g_{N-NH₄} m⁻² d⁻¹, el comportamiento del reactor PU1 fue similar, logrando remociones de 97 ± 1 % y concentraciones en el efluente de 1.0 ± 0.9 mg L⁻¹. En las gráficas puede verse que no se observó un cambio significativo en los efluentes de los reactores PE1 y PU1 cuando las concentraciones de N-NH₄ en los influentes fueron más altas.

Tras el aumento de la carga orgánica a 9 g_{DQO} m⁻²d⁻¹ en los reactores PE2 y PU2, los porcentajes de remoción de N-NH₄ disminuyeron. En el reactor PE2 la remoción disminuyó hasta el 50%, luego las remociones aumentaron de forma progresiva hasta que después del día 82 se llegó nuevamente al 80% de remoción, se midieron concentraciones promedio en los efluentes de 6.7 ± 0.3 mg L⁻¹ en los últimos 14 días de la fase. Al mismo tiempo, el reactor PU2 (cubos de poliuretano) alcanzó mayores remociones de N-NH₄ en comparación con el PE2 (cintas de polietileno), después de tan solo 7 días del cambio de fase se lograron conseguir nuevamente remociones por arriba del 80%, con valores en los efluentes de 4.4 ± 0.3 mg L⁻¹ en los últimos 14 días de la fase.

En un reactor con biomasa inmovilizada, el creciente flujo de entrada que resulta de la recirculación ocasiona una distribución más homogénea del sustrato y oxígeno, mejorando la transferencia de masa de los compuestos hacia las bacterias nitrificantes que se encuentran en el interior de la biopelícula mejorando la nitrificación (Rittman y McCarty, 2001; EPA 832-F-00-015). Además otro beneficio de la recirculación es la dilución de los compuestos en la corriente del influente, como consecuencia hay una reducción en la concentración de materia orgánica, lo que hace a las bacterias nitrificantes más competitivas, incrementando la eficiencia de la nitrificación y la concentración de oxígeno disuelto en el líquido (EPA 832-F-00-015).

Al estudiar el efecto del 50% de recirculación en los reactores, se observó una clara disminución de N-NH₄ en los efluentes. Las concentraciones de N-NH₄ en el reactor PE1 disminuyeron de 1.7 ± 0.7 g L⁻¹ a 0.5 ± 0.2 g L⁻¹ y las del reactor PU1 se redujeron de 1.0 ± 0.9 g L⁻¹ a 0.4 ± 0.2 g L⁻¹. El efecto de la recirculación fue más notorio en los reactores PE2 y PU2 (carga orgánica de 9 g_{DQO} m⁻²d⁻¹) donde se alcanzaron remociones arriba del 85 % en el reactor PE2 y arriba del 90 % en el reactor PU2. La biomasa inmovilizada en los cubos de poliuretano tuvo mayor capacidad de remoción de N-NH₄ en comparación con las cintas de polietileno y las mayores remociones se alcanzaron al trabajar con carga orgánica de 3 g_{DQO} m⁻²d⁻¹ + 50 % de recirculación.

El posterior incremento en la carga orgánica de los reactores PE1 y PU1 a 6 g_{DQO} m⁻²d⁻¹ provocó una disminución en las remociones de N-NH₄, en el reactor PE1 las remociones fueron menores al 90 % durante toda la fase, mientras que el reactor PU1 alcanzó mayores remociones, después de día 211 logró conseguir nuevamente remociones por arriba del 90 %.

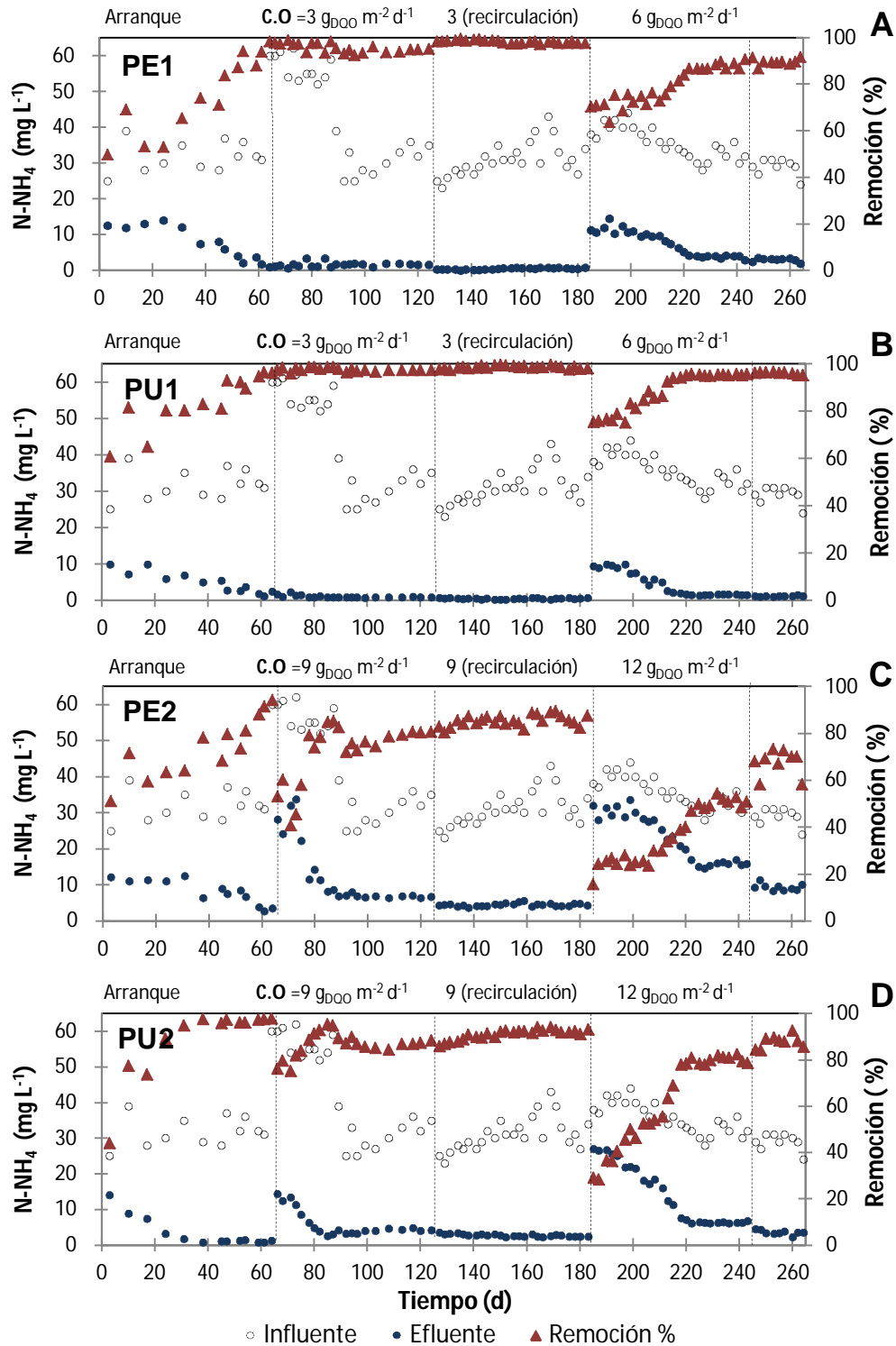


Figura 3.1.1.3. Comportamiento del nitrógeno amoniacal durante la experimentación
Reactor 1.Cintas de polietileno; B) Reactor 1.Cubos de poliuretano; C)Reactor 2.Cintas de polietileno; D)Reactor 2.Cubos de poliuretano

De igual forma, tras el aumento de la carga orgánica a $12 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ en los reactores PE2 y PU2 los porcentajes de remoción de N-NH_4 disminuyeron, las remociones en el reactor PE2 al final de la fase fueron de tan solo $51.2 \pm 2.1 \%$, el reactor PU2 obtuvo mejores resultados y

sus remociones al final de la fase llegaron al $81.5 \pm 1.6\%$. En la Figura 3.1.1.3 se ve también un decremento en las concentraciones de $N-NH_4$ en los efluentes de los reactores al aplicar el 50 % de recirculación del efluente a las cargas orgánica de de 6 y 12 $g_{DQO} m^{-2} d^{-1}$. En la Tabla 3.1.1.3 se presenta el resumen de las remociones de obtenidos en los reactores durante las diferentes fases experimentales.

Tabla 3.1.1.3. Remoción de $N-NH_4$ en las diferentes fases experimentales

Carga orgánica ($g_{DQO} m^{-2} d^{-1}$)	Influente ($mg L^{-1}$)	Cintas de polietileno			Cubos de poliuretano		
		N-NH ₄					
		Efluente ($mg L^{-1}$)	Remoción %	Tasa de remoción ($g m^{-2} d^{-1}$)	Efluente ($mg L^{-1}$)	Remoción %	Tasa de remoción ($g m^{-2} d^{-1}$)
3.0 (arranque)	34±9	7.6±4.8* PE1	75.2±17.3* PE1	0.3±0.1* PE1	4.9±2.9* PU1	83.9±11.7* PU1	0.4±0.1* PU1
		3.1±1.8** PE1	90.9±5.4** PE1	0.4±0.1** PE1	2.4±0.9** PU1	93.6±2.6** PU1	0.4±0.1** PU1
		8.1±3.4* PE2	73.9±13.2* PE2	0.3±0.1* PE2	3±4* PU2	88.7±15.8* PU2	0.4±0.1* PU2
		4.4±2.4** PE2	84.7±7.9** PE2	0.4±0.1** PE2	1.1±0.3** PU2	97.1±0.8** PU2	0.4±0.1** PU2
3.0 (sin recirculación) PE1 y PU1	43±14	1.7±0.7*	95.6±2*	0.4±0.2*	1±0.9*	97.2±1.4*	0.4±0.2*
		1.8±0.2**	94.6±0.7**	0.3±0.03**	0.9±0.1**	97.4±0.1**	0.3±0.02**
3.0 (50% recirculación) PE1 y PU1	31±5	0.5±0.2*	98.3±0.7*	0.3±0.1*	0.4±0.2*	98.5±0.6*	0.3±0.1*
		0.7±0.1**	97.8±0.4**	0.3±0.1**	0.4±0.2**	98.5±0.7**	0.3±0.1**
6.0 (sin recirculación) PE1 y PU1	36±8	7.6±3.4*	79.3±7.9*	0.6±0.1*	4.4±3.3*	88.3±8*	0.7±0.1*
		3.8±0.9**	88.3±1.6**	0.7±0.1**	1.5±0.1**	95.3±0.2**	0.74±0.1**
9.0 (sin recirculación) PE2 y PU2	43±14	12.9±9.7*	71.9±14.1*	1.0±0.4*	5.8±3.7*	88.2±6.6*	1.2±0.4*
		6.7±0.3**	79.9±0.9**	0.8±0.1**	4.4±0.3**	86.8±1.5**	0.9±0.1**
9.0 (50% recirculación) PE2 y PU2	31±5	4.5±0.4*	85.4±2.4*	0.8±0.2*	2.7±0.4*	91.1±2.2*	0.9±0.2*
		4.4±0.3**	86.5±2.5**	0.9±0.2**	2.5±0.2**	92.5±1**	1±0.2**
12.0 (sin recirculación) PE2 y PU2	36±8	23±6.6*	36.7±12.1*	0.6±0.2*	14±8.3*	62.7±19.3*	1±0.3*
		15.9±0.6**	51.2±2.1**	0.8±0.1**	6.3±0.3**	81.5±1.6**	1.3±0.1**

*Valores promedio de la fase

**Valores promedio para los últimos 14 días de la fase

El $N-NO_2$ y $N-NO_3$ muestran el proceso de nitrificación, éstos variaron dependiendo de las concentraciones de $N-NH_4$ en los influentes (Figura 3.1.1.4). Durante todas las fases hubo menores concentraciones de $N-NO_2$ en los efluentes en comparación al $N-NO_3$. Las mayores concentraciones de $N-NO_3$ se observaron en los días 64-87, cuando se encontraron altas

concentraciones de N-NH₄. Los reactores PU1 y PU2 presentaron mayor producción de N-NO₃ en comparación a los PE1 y PE2. El resumen de los resultados de las concentraciones promedio de N-NO₂ y N-NO₃ en los efluentes de los reactores para cada fase experimental se presenta en la Tabla 3.1.1.4, donde se pueden observar y las cargas promedio de N-NH₄ aplicadas en cada fase.

Tabla 3.1.1.4. N-NO₂ y N-NO₃ en los efluentes de los reactores

Carga orgánica (g _{DQO} m ⁻² d ⁻¹)	N-NH ₄ Influyente (mg L ⁻¹)	Carga N-NH ₄ (g m ⁻² d ⁻¹)	Cintas de polietileno		Cubos de poliuretano	
			N-NO ₂	N-NO ₃	N-NO ₂	N-NO ₃
			Efluente (mg L ⁻¹)		Efluente (mg L ⁻¹)	
3.0 (arranque)	34±9	0.4±0.1	11.9±3.0* ^{PE1}	14.1±2.9* ^{PE1}	8.0±4.5* ^{PE1}	14.3±4.6* ^{PE1}
			11.3±1.9** ^{PE1}	16.6±2.5** ^{PE1}	7.3±3.7** ^{PE1}	18.1±3.9** ^{PE1}
			9.6±2.1* ^{PE2}	13.8±3.0* ^{PE2}	7.9±4.0* ^{PE2}	14.8±4.0* ^{PE2}
			8.3±2.5** ^{PE2}	12.8±2.7** ^{PE2}	9.3±5.2** ^{PE2}	16.5±4.2** ^{PE2}
3.0 (sin recirculación) PE1 y PU1	43±14	0.5±0.2	12.3±3.9* 9±0.6**	19.8±7.6* 14.6±4.4**	14.5±6.2* 10.1±1.4**	20.7±5.3* 18.1±1.2**
3.0 (50% recirculación) PE1 y PU1	31±5	0.3±0.1	6.8±3.5* 4.7±2.1**	15±3.7* 12±2.4**	7.2±3.0* 5.2±1.8**	20.4±4.4* 17.1±6.1**
6.0 (sin recirculación) PE1 y PU1	36±8	0.8±0.1	11.8±2.6* 11.1±2**	13.1±2.5* 13±2.3**	7.2±3.0* 5.2±1.8**	20.4±4.4* 17.1±6.1**
9.0 (sin recirculación) PE2 y PU2	43±14	1.4±0.5	10.4±3.9* 11.3±0.6**	15±5* 18.4±1.5**	9.9±3.2* 7.8±1.9**	22.8±6.4* 17.4±2.1**
			9.0 (50% recirculación) PE2 y PU2	31±5	0.9±0.2	6.7±2.1* 6.6±1**
12.0 (sin recirculación) PE2 y PU2	36±8	1.6±0.2	10.6±2.3* 9.8±1.8**	13.4±3.3* 16.3±1.6**	4.6±1.8* 3.7±1.8**	17.9±3.8* 16.1±3.7**

*Valores promedio de la fase

**Valores promedio para los últimos 14 días de la fase

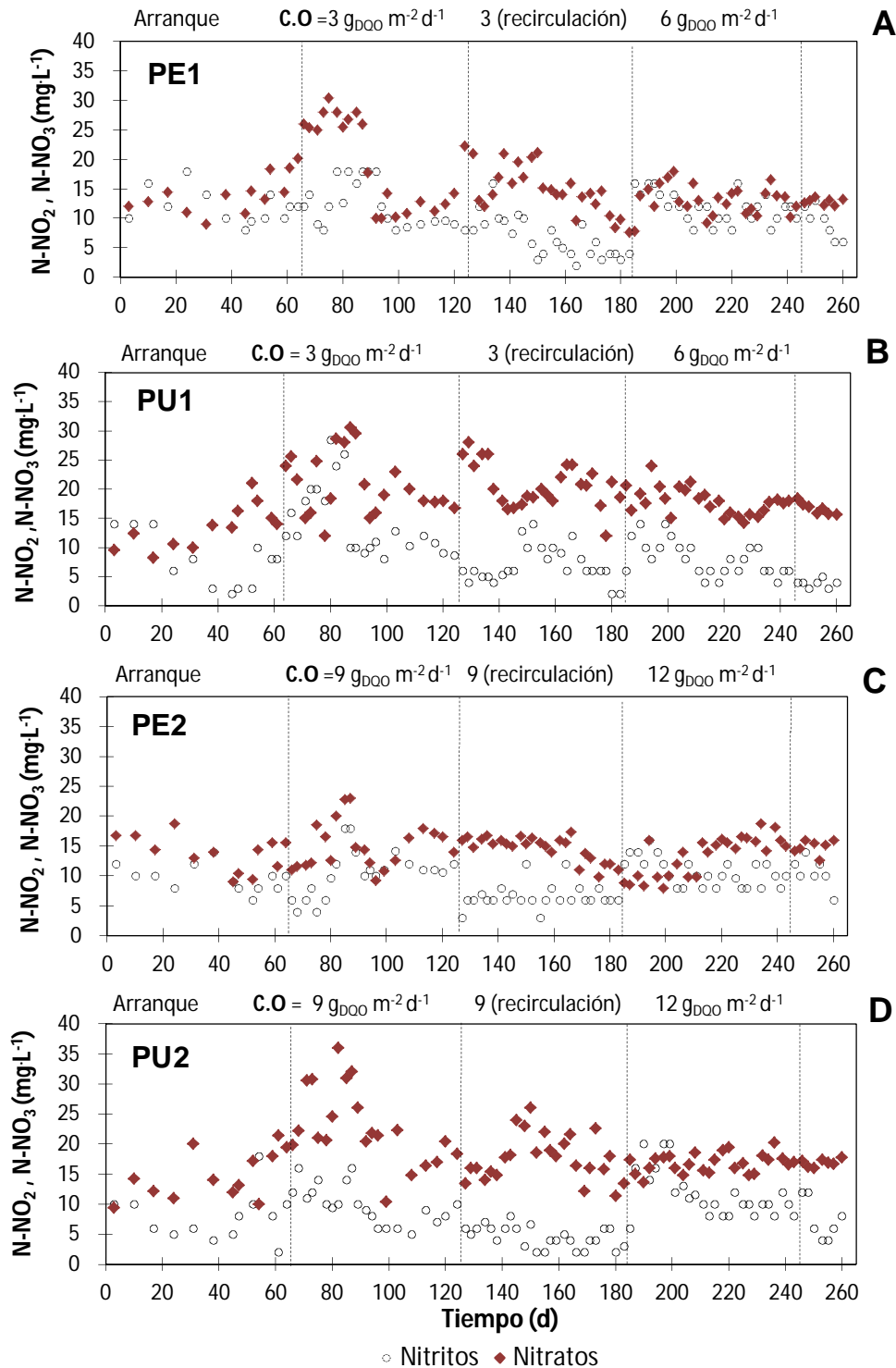


Figura 3.1.1.4. N-NO₂ y N-NO₃ presentes en el efluente durante la experimentación
A) Reactor 1.Cintas de polietileno; B) Reactor 1.Cubos de poliuretano; C) Reactor 2.Cintas de polietileno; D) Reactor 2.Cubos de poliuretano

REMOCIÓN DE ÁCIDO MEFENÁMICO

A partir del día 65 se inició la adición del ácido mefenámico al agua residual con una concentración aproximada de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. En la Tabla 3.1.1.5 se presenta un resumen de los resultados obtenidos durante la operación de los reactores. Se observa que el aumento en la carga orgánica (disminución del TRH y TRS) afectó la remoción del compuesto. En las Figuras 3.1.1.5 y 3.1.1.6 se muestra el seguimiento del ácido mefenámico en los reactores, al trabajar con carga orgánica de $3.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ sin recirculación (reactores PE1 y PU1) el TRH estuvo entre 2.8-4.1 h, el reactor PU1 empacado con cubos de poliuretano obtuvo menores concentraciones de ácido mefenámico en los efluentes ($2.2 \pm 0.03 \mu\text{g L}^{-1}$ al final de la fase) en comparación a $3.25 \pm 0.06 \mu\text{g L}^{-1}$ en los efluentes del reactor PE1 empacado con cintas de polietileno, representando remociones de $60.4 \pm 2.7 \%$ y $41.4 \pm 3.9 \%$, respectivamente. La mejor remoción en los cubos de poliuretano puede deberse al mayor TRS (27-37 d en los cubos y 26-34 d en las cintas), ya que la remoción de N-NH_4 fue similar en ambos soportes.

Tabla 3.1.1.5 Remoción de ácido mefenámico en las diferentes fases experimentales

Carga orgánica ($\text{g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	Influyente ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ÁCIDO MEFENÁMICO					
		Cintas de polietileno			Cubos de poliuretano		
		Efluente ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoción n %	Tasa de remoción ($\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	Efluente ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoción n %	Tasa de remoción ($\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)
3.0 (sin recirculación)	5.48±0.41	3.79±0.56*	30.4±12.3*	16.9±7.2*	2.9±0.69*	46.5±14.2*	26±8.6*
		3.25±0.06**	41.4±3.9*	22.9±3.2**	2.2±0.03**	60.4±2.7*	33.6±2.9**
3.0 (50 % recirculación)	6.04±0.37	2.24±0.63*	62.4±11.8	37.1±10*	1.6 ±0.32*	73.4 ±6*	43.6±7.6*
		1.45±0.19**	77.6±2.7**	51.2±3**	1.17±0.22**	81.7±3.5*	54.3±3.3**
6.0 (sin recirculación)	5.2±2.47	3.5±0.44*	32.3±7.5*	37.4±10.1*	2.75±0.47*	47.2±8.3*	54.9±11.6*
		3.08±0.08**	39.7±1.5**	47±3.6**	2.19±0.08**	57.1±0.9**	68.3±5.4**
9.0 (sin recirculación)	5.48±0.41	4.39±0.42*	19.3±10.5*	32.5±18.4*	3.52 ±0.87*	34.8±18.5*	58.3±31.4*
		3.95±0.17**	28.8±5**	47.9±10.4**	2.7±0.06**	51.4±2.8*	85.5±8.4**
9.0 (50 % recirculación)	6.04±0.37	3.46 ±0.31*	42.3±7.4*	75.3±20.2*	2.2 ±0.41*	63.1±7.7*	114±22.3*
		3.02 ±0.2**	52.7±3.3**	104.4±9.6**	1.94±0.25**	72.8±4.4*	144.8±9.9**
12.0 (sin recirculación)	5.2±2.47	4.52±0.53*	13.2±8.5*	30.5±21*	4.19±0.6*	19.4±9.4*	45.2±23.8*
		4.03±0.07**	20.9±1.4**	49.6±6.3**	3.58±0.19**	29.8±3.8**	71.3±12.3**

*Valores promedio de la fase

**Valores promedio para los últimos 14 días de la fase

En la Fase 3 de los reactores PE1 y PU1 (C.O de $3.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} + 50\%$ de recirculación) se lograron las mejores remociones de ácido mefenámico, es notorio el incremento de la remoción como consecuencia de la recirculación del efluente, a pesar de que en esta fase disminuyeron los TRS debido al desprendimiento de biomasa, en esta fase también se lograron las mayores remociones de N-NH_4 . Las concentraciones en los efluentes de las cintas fueron de $1.45 \pm 0.19 \mu\text{g L}^{-1}$ lográndose remociones de $77.6 \pm 2.7\%$, en el caso de los cubos de poliuretano las concentraciones de los efluentes fueron de $1.17 \pm 0.22 \mu\text{g L}^{-1}$, alcanzando remociones de $81.7 \pm 3.5\%$. Aunque la recirculación implicó una disminución del tiempo de retención de sólidos, ésta puede favorecer la transferencia de los compuestos en la biomasa inmovilizada incrementando su remoción (Rittman y McCarty, 2001). Otro beneficio de la recirculación es reducción de la demanda química de oxígeno en el influente, lo que hace a las bacterias nitrificantes más competitivas, incrementando la eficiencia de la nitrificación y la concentración de oxígeno disuelto en el líquido (EPA 832-F-00-015).

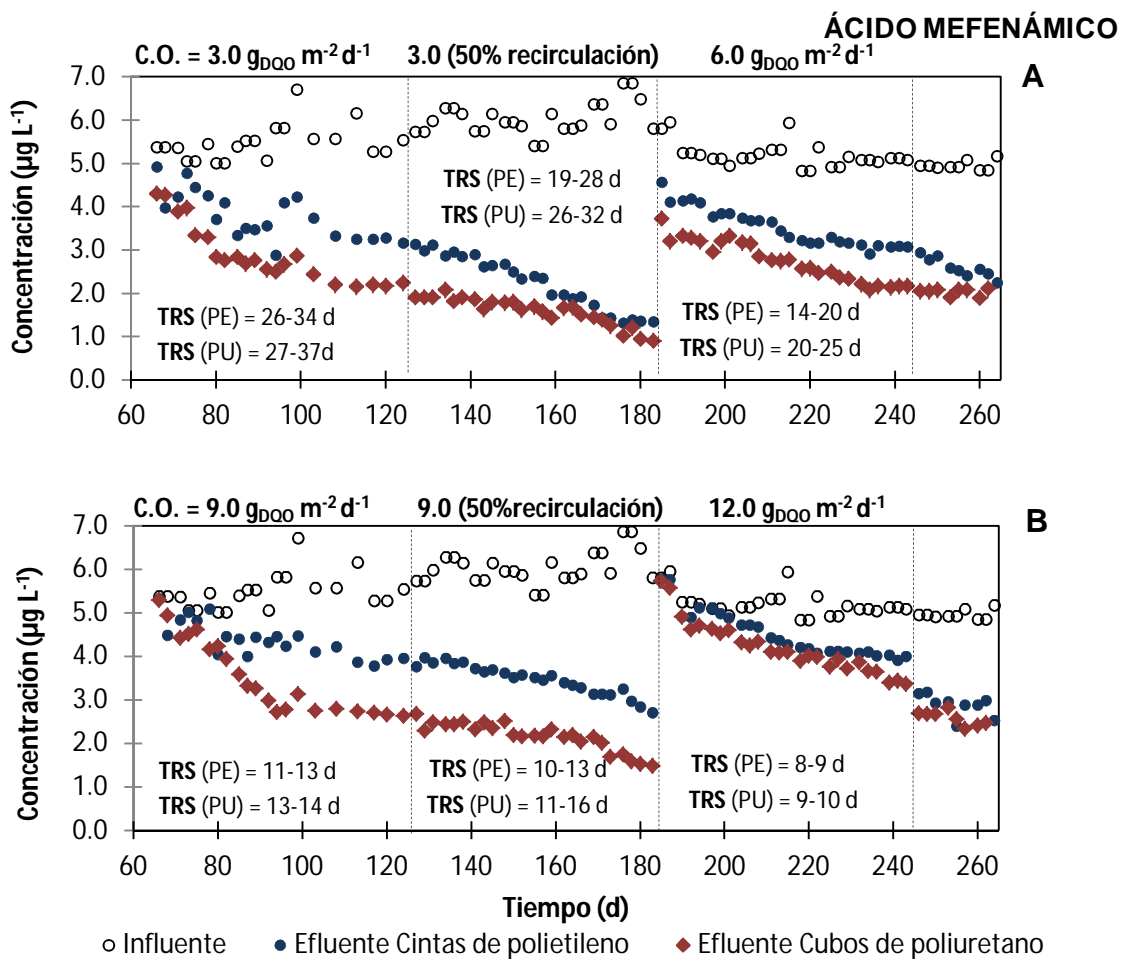


Figura 3.1.1.5 Comportamiento del ácido mefenámico durante la experimentación
A) Reactores PE1 y PU1; B) Reactores PE2 y PU2

Al aumentar la carga orgánica a $9.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ en los reactores PE2 y PU2 hubo disminución del TRH a 0.9-1.4 h y del TRS a 11-14 d, como resultado también se observaron menores

porcentajes de remoción del ácido mefenámico, las concentraciones en los efluentes fueron de $3.95 \pm 0.17 \mu\text{g L}^{-1}$ al final de la fase en las cintas y $2.7 \pm 0.06 \mu\text{g L}^{-1}$ en los cubos, representando remociones de $28.8 \pm 5 \%$ y $51.4 \pm 2.8 \%$, respectivamente. Al aplicar el 50% de recirculación a esta carga orgánica, mejoró la remoción del compuesto en ambos soportes, presentando remociones de $52.7 \pm 3.3\%$ en las cintas y $72.8 \pm 4.4 \%$ en los cubos, mostrando nuevamente que los cubos de poliuretano fueron más efectivos en la remoción de ácido mefenámico. En esta fase, las remociones de N-NH_4 y los TRS se mantuvieron más altos en los cubos en comparación a las cintas.

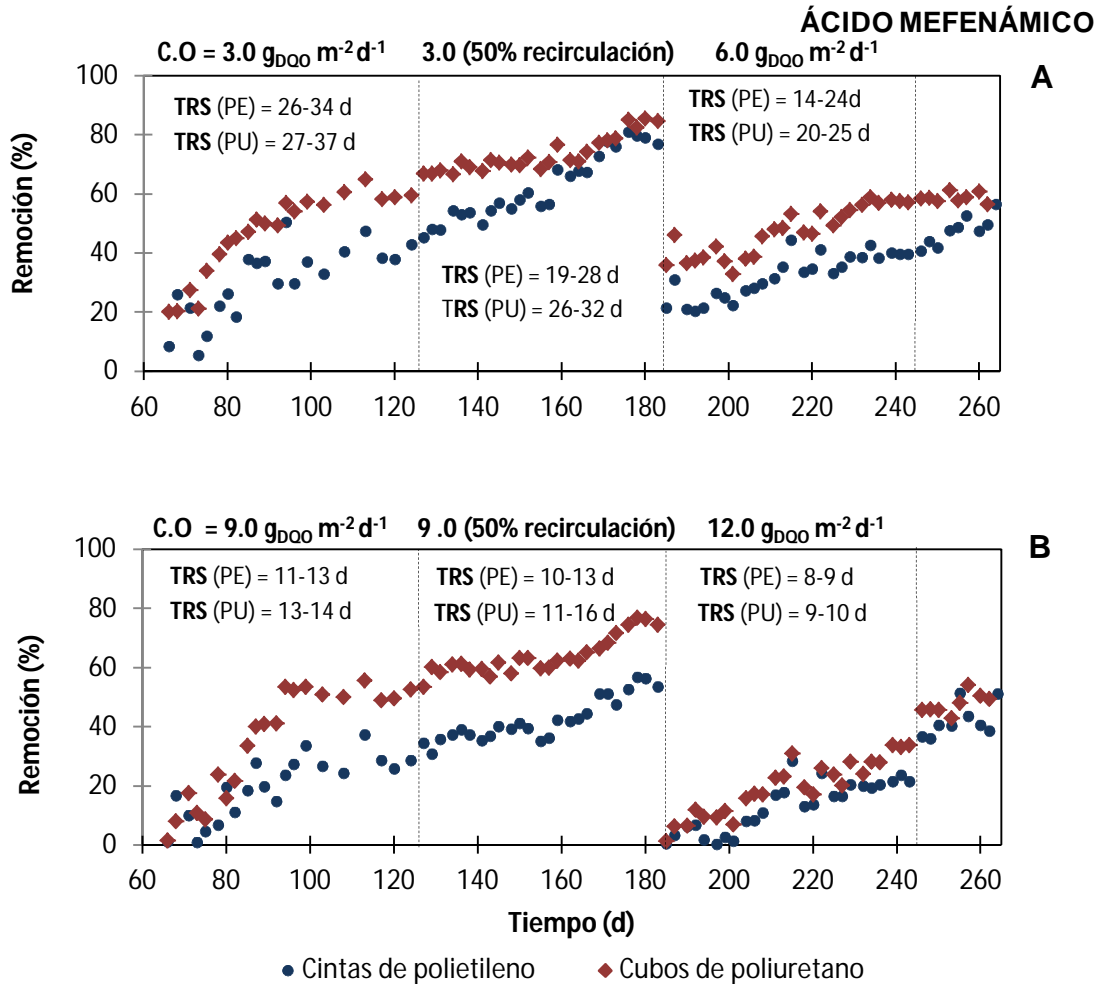


Figura 3.1.1.6 Remoción de ácido mefenámico durante la experimentación
A) Reactores PE1 y PU1; B) Reactores PE2 y PU2

En la Tabla 3.1.1.5 puede verse que las concentraciones de ácido mefenámico en los efluentes del reactor PE1 (C.O. de $6.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ sin recirculación) y PE2 (C.O. de $9.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ + 50% de recirculación) son similares, igualmente los efluentes de los reactores PU1 (carga orgánica de $6.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ sin recirculación) y PU2 (carga orgánica de $9.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ + 50% de recirculación) son similares. El 50 % de recirculación del efluente mejoró la

remoción del ácido mefenámico, por lo que la recirculación permite trabajar con mayores cargas orgánicas, obteniendo resultados semejantes a cargas orgánicas bajas sin recirculación.

Las mayores remociones se lograron en la Fase 3 de los reactores PE1 y PU1 (C.O. de $3.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ + 50% de recirculación), en esta fase también se presentaron las mayores remociones de DQO, N-NH_4 , además de altos TRS en cada empaque. Los cubos de poliuretano (reactores PU1 y PU2) mostraron mejores resultados en comparación con las cintas de polietileno (reactores PE1 y PE2) en todas las fases, de igual forma los cubos de poliuretano mostraron mayores remociones de DQO, N-NH_4 , además de mayor cantidad de biomasa y altos TRS en comparación a las cintas. Por el contrario, las menores remociones (<30 %) en los dos tipos de soporte se obtuvieron durante la Fase 4 (C.O. de $12 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), mientras se presentaron los menores TRS y menores remociones de N-NH_4 .

Falås *et al.*, (2013) explicaron que el ácido mefenámico es removido más rápidamente en el proceso con soportes que en el lodo aerobio y sugieren que la adaptación microbiana a los gradientes en la biopelícula puede favorecer su degradación, por lo tanto es de esperarse que al favorecerse la transferencia de masa a través de los gradientes de la biomasa inmovilizada como consecuencia de la recirculación, se favorezca también la degradación del compuesto.

En la Tabla 2.1.1.6 se presenta una comparación de los resultados en este estudio con los obtenidos en lodos activados y biorreactores con membranas. Se puede notar que al trabajar con carga orgánica de $3.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ sin y con recirculación en los cubos de poliuretano se superan las remociones reportadas en los lodos activados, e incluso en dos de los estudios con biorreactores con membranas, a pesar de los menores TRH trabajados, las remociones reportadas en los lodos activados solo son superadas en las cintas de polietileno al aplicar el 50% de recirculación del efluente. Es importante notar que los estudios reportados con lodos activados muestran incluso mayores remociones que dos de los estudios con MBR, esto puede deberse a los altos TRH. Las remociones de 92% reportadas por uno de los estudios de biorreactor con membranas no fueron alcanzadas bajo ninguna de las condiciones estudiadas en ninguno de los dos empaques, a pesar de la similitud en las concentraciones de los influentes, esto puede deberse al menor TRH y TRS en este estudio.

Tabla 3.1.1.6. Comparación de resultados del ácido mefenámico con otros estudios

ACIDO MEFENAMICO	Este estudio		Lodos Activados	Biorreactor con membranas
	Cintas de polietileno	Cubos de poliuretano		
Carga orgánica ($g_{DQO} m^{-2} d^{-1}$)	Remoción %			
3.0 (sin recirculación)	41.4±3.9** TRS=26-34 d TRH= 2.8-4.1 h	60.4±2.7** TRS=27-37 d TRH= 2.8-4.1 h		
3.0 (50 % recirculación)	77.6±2.7** TRS=19-28 d TRH=3.1-4.3 h	81.7±3.5** TRS=26-32 d TRH= 3.1-4.3 h		40.5±23.7^a TRS>60 d TRH=15 h
6.0 (sin recirculación)	39.7±1.5** TRS=14-24 d TRH=1.3-1.7 h	57.1±0.9** TRS=20-25 d TRH= 1.3-1.7 h	2-50^b TRH=7.0-15.9 h	Influyente: 1.07 μL^{-1}
9.0 (sin recirculación)	28.8±5** TRS=11-13 d TRH= 0.9-1.4 h	51.4±2.8** TRS=13-14 d TRH= 0.9-1.4 h	65^c TRS=6 d TRH=20 h	35.5±28.3^a TRS>60 d TRH=7.2 h
9.0 (50 % recirculación)	52.7±3.3** TRS=10-13 d TRH= 1.0-1.4 h	72.8±4.4** TRS=11-16 d TRH=1.0-1.4 h	55-58^c TRS=16 d TRH=40 h	92±0^d TRS=30-50 d TRH=98 h Influyente: 6.140 ± 1.779 μL^{-1}
12.0 (sin recirculación)	20.9±1.4** TRS=8-9 d TRH=0.7-0.8 h	29.8±3.8** TRS=9-10 d TRH=0.7-0.8 h		

Referencias: ^a Radjenovic *et al.*, 2009; ^b Tauxe-Wuersch *et al.* 2005; ^c Jelic *et al.*, 2011; ^d Kovalova *et al.*, 2012

**Valores promedio para los últimos 14 días de la fase

Del día 65 al 87 hubo una mayor concentración de nitrógeno amoniacal en el influente (39-62 $mg L^{-1}$), esto no tuvo ningún efecto positivo en las remociones del ácido mefenámico. Falás *et al.*, (2012) realizaron una comparación de la remoción de 100 $\mu g L^{-1}$ de fármacos ácidos en experimentos en lote con soportes y lodos activados tomados de diversas de plantas de tratamiento. Ellos demostraron que los reactores con soportes tipo Kaldnes K1 y Biofilm Chip presentan mayor remoción de ácido mefenámico, en comparación con el lodo activado nitrificante, a pesar de que la capacidad de nitrificación fue más baja para la biomasa inmovilizada, esto quiere decir que no necesariamente cuando existe una mayor actividad de remoción de nitrógeno amoniacal, la remoción del ácido mefenámico será mayor. Además al trabajar con cargas orgánicas de 3.0 $g_{DQO} m^{-2} d^{-1}$ los cubos de poliuretano obtuvieron remociones de nitrógeno amoniacal similares a las cintas de polietileno, aún así la eficiencia de remoción del ácido mefenámico en los cubos fue mayor. De acuerdo a Falás *et al.*, (2012), parece ser que el proceso de nitrificación por sí mismo no tiene influencia en la eficiencia de biodegradación de ácido mefenámico y que la remoción puede deberse a bacterias heterótrofas. En este estudio las remociones del ácido mefenámico a baja carga orgánica son considerablemente mayores en los cubos de poliuretano, a pesar de una remoción de $N-NH_4$ similar en ambos soportes.

Al trabajar con carga orgánica de 9.0 $g_{DQO} m^{-2} d^{-1}$, los cubos de poliuretano tuvieron mayor capacidad de remoción de $N-NH_4$, nuevamente los mayores porcentajes de remoción del

ácido mefenámico fueron mayores en los cubos, esto concuerda con los resultados de las pruebas de biodegradabilidad realizadas, donde se mostró que el ácido mefenámico es mejor biodegradado por el consorcio amonio-nitrito oxidante, aunque las bacterias heterótrofas también son capaces de llevar a cabo su biodegradación.

También se llevó a cabo la cuantificación del ácido mefenámico en la biomasa inmovilizada, se tomaron muestras cada dos semanas, en la Figura 3.1.1.7 se observa que el ácido mefenámico se encuentra en una mayor cantidad en la biomasa inmovilizada en las cintas de polietileno en comparación con los cubos de poliuretano. No se observó ninguna tendencia entre la cantidad de compuesto en la biomasa y las diferentes fases experimentales, las concentraciones de ácido mefenámico en la biomasa permanecieron similares en el transcurso de las fases.

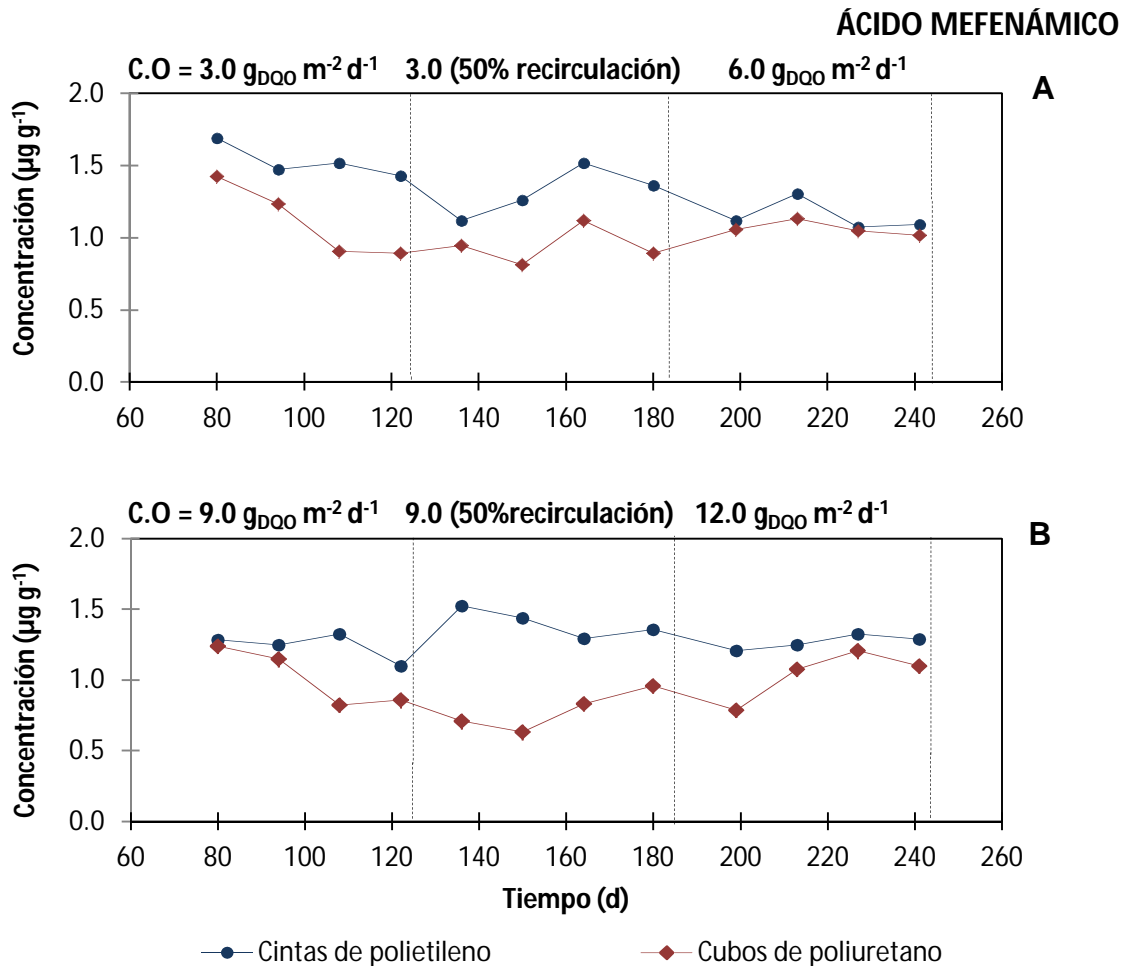


Figura 3.1.1.7. Ácido mefenámico en la biomasa inmovilizada durante la experimentación
A) Reactores PE1 y PU1; B) Reactores PE2 y PU2

REMOCIÓN DE FLUOXETINA

La fluoxetina se adicionó al agua residual para obtener concentraciones en el influente alrededor de 2 µg L⁻¹. La Tabla 3.1.1.7 muestra un resumen de los resultados obtenidos con cada tipo de soporte, ahí se observa que las altas remociones se favorecen al trabajar con carga orgánica baja (mayor TRH y TRS). En las Figuras 3.1.1.8 y 3.1.1.9 se presentan los

resultados del comportamiento de la fluoxetina durante la experimentación, puede verse al trabajar con carga orgánica de $3.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ sin recirculación (reactores PE1 y PU1), el reactor PU1 empacado con cubos de poliuretano obtuvo menores concentraciones de fluoxetina en los efluentes ($0.35 \pm 0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ al final de la fase) en comparación a $0.47 \pm 0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ en los efluentes del reactor PE1 empacado con cintas de polietileno, representando remociones de $83.4 \pm 1 \%$ y $77.5 \pm 1.2 \%$, respectivamente. En la Fase 3 de los reactores PE1 y PU1 (C.O. de $3.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} + 50 \%$ de recirculación) se lograron los mejores resultados de remoción de fluoxetina, es notorio el incremento de la remoción como consecuencia de la recirculación del efluente, sin importar la disminución del TRS. A pesar de las mejores remociones de N-NH_4 y los mayores TRS en los cubos de poliuretano, no se observó gran diferencia entre la remoción de fluoxetina y el tipo de soporte, las remociones en el reactor PE1 fueron de $93.9 \pm 0.3 \%$ y de $94.9 \pm 0.8 \%$ en el PU1, presentando valores en los efluentes de $0.14 \pm 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ y $0.11 \pm 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Con el aumento de la carga orgánica a $6.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, la remoción de fluoxetina disminuyó y se obtuvieron porcentajes de remoción menores al 90% .

Tabla 3.1.1.7. Remoción de fluoxetina en las diferentes fases experimentales

Carga orgánica ($\text{g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	Influent e ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FLUOXETINA					
		Cintas de polietileno			Cubos de poliuretano		
		Efluente ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoción %	Tasa de remoción ($\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	Efluente ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoción %	Tasa de remoción ($\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)
3.0 (sin recirculación)	2.13±0.13	0.68±0.26*	67.7±12.1*	14.6±3*	0.59±0.29*	72.4±13.8*	15.7±3.2*
		0.47±0.05**	77.5±1.2**	16±0.4**	0.35±0.02**	83.4±1**	17.3±0.6*
3.0 (50 % recirculación)	2.24±0.1	0.22±0.09*	90.3±4.3*	19.7±2.5*	0.19±0.08*	91.4±3.7*	20.1±2.5*
		0.14±0.01**	93.9±0.3**	21.9±0.9**	0.11±0.01**	94.9±0.8**	22.2±0.9*
6.0 (sin recirculación)	2.03±0.07	0.34±0.11*	83.4±5.3*	37.52±4.4*	0.24±0.09*	88.2±4.2*	39.9±4.4*
		0.27±0.02**	86.8±1.2**	41.4±3.6**	0.17±0.01**	91.5±0.4**	43.9±4**
9.0 (sin recirculación)	2.13±0.13	1.05±0.43*	50.6±20.6*	32.6±12.7*	0.71±0.35*	66.6±16.8*	43.3±11.1*
		0.69±0.03**	67.1±1.3**	41.6±2**	0.41±0.04**	80.4±1.6**	50.2±1.5*
9.0 (50 % recirculación)	2.24±0.1	0.33±0.11*	85.1±5.1*	55.7±7.5*	0.27±0.11*	88±5*	58±7.9*
		0.2±0.03**	91.3±1.6**	63.7±2**	0.16±0.02**	92.8±0.8**	65.2±2.6*
12.0 (sin recirculación)	2.03±0.07	1.25±0.4*	38.2±10.2*	35±19.8*	0.98±0.4*	51.3±18.3*	46.9±18.9*
		0.77±0.05**	62.5±3.3**	59.6±7**	0.55±0.06**	73.3±3.6**	70.4±8.2*

*Valores promedio de la fase

**Valores promedio para los últimos 14 días de la fase

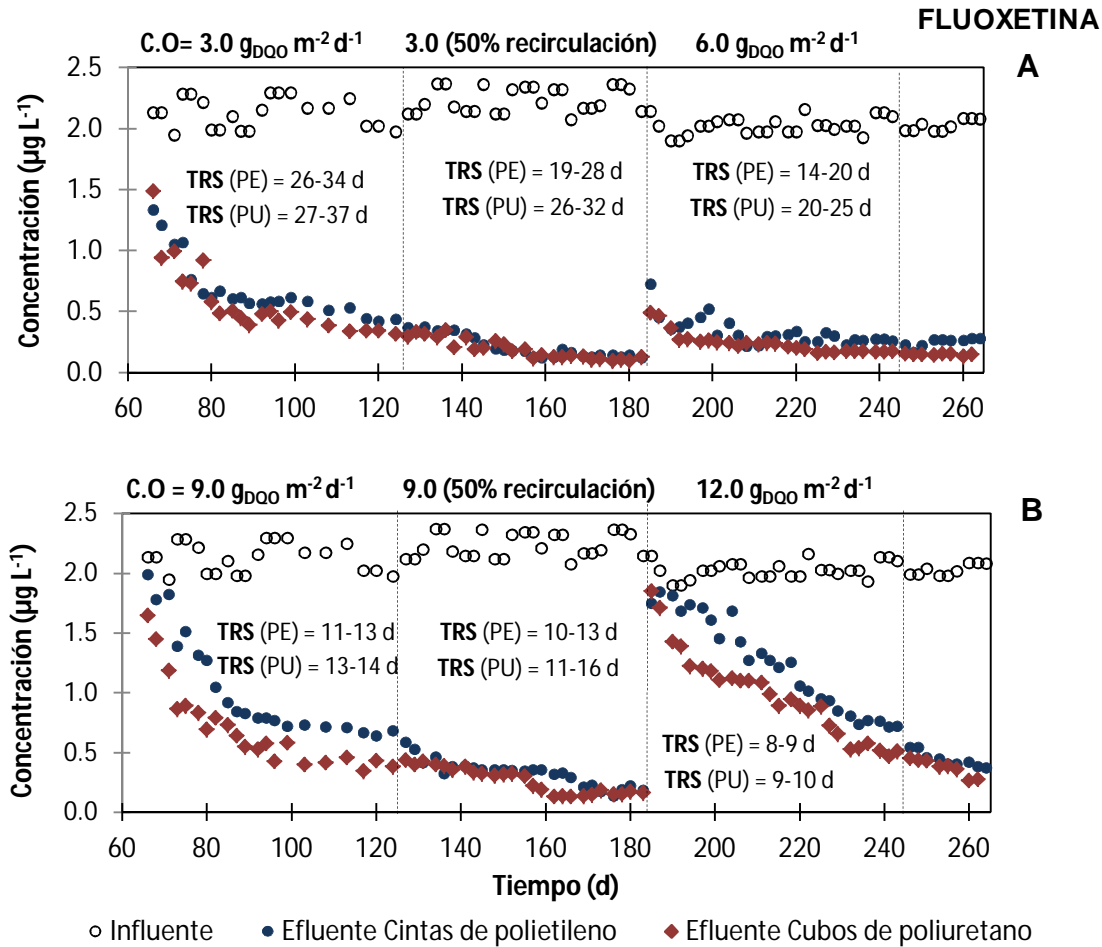


Figura 3.1.1.8. Comportamiento de la fluoxetina durante la experimentación
A) Reactores PE1 y PU1; B) Reactores PE2 y PU2

En la Fase 2 de los reactores PE2 y PU2, al aumentar la carga orgánica a $9.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ hubo menores TRH y TRS, como consecuencia las remociones de fluoxetina fueron menores, aún así los mejores resultados se obtuvieron en el reactor PU2 (cubos de poliuretano), presentando remociones de $80.4 \pm 1.6 \%$ al final de la fase, mientras que las remociones del reactor PE2 fueron de $67.1 \pm 1.3 \%$. Igualmente al aplicar el 50% de recirculación del efluente mejoró la remoción del compuesto en ambos soportes, alcanzando remociones similares en los últimos 14 días de la fase, hasta de $92.8 \pm 0.8 \%$ en el PU2 y de $91.3 \pm 1.6 \%$ en el PE2. Con el aumento de la carga orgánica a $12.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, se obtuvieron las menores remociones de fluoxetina, los porcentajes de remoción fueron de tan solo $62.5 \pm 3.3 \%$ en las cintas y $73.3 \pm 3.6 \%$ en los cubos de poliuretano. En la Tabla 7.7 puede verse que las concentraciones de fluoxetina son similares en los efluentes de los reactores PE1 y PE2 al trabajar con carga orgánica de $6.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ sin recirculación y $9.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ + 50% de recirculación respectivamente. El mismo comportamiento fue observado en el caso de los cubos de poliuretano, por lo que la recirculación permite trabajar con mayores cargas orgánicas y obtener resultados semejantes a cargas orgánicas bajas sin recirculación.

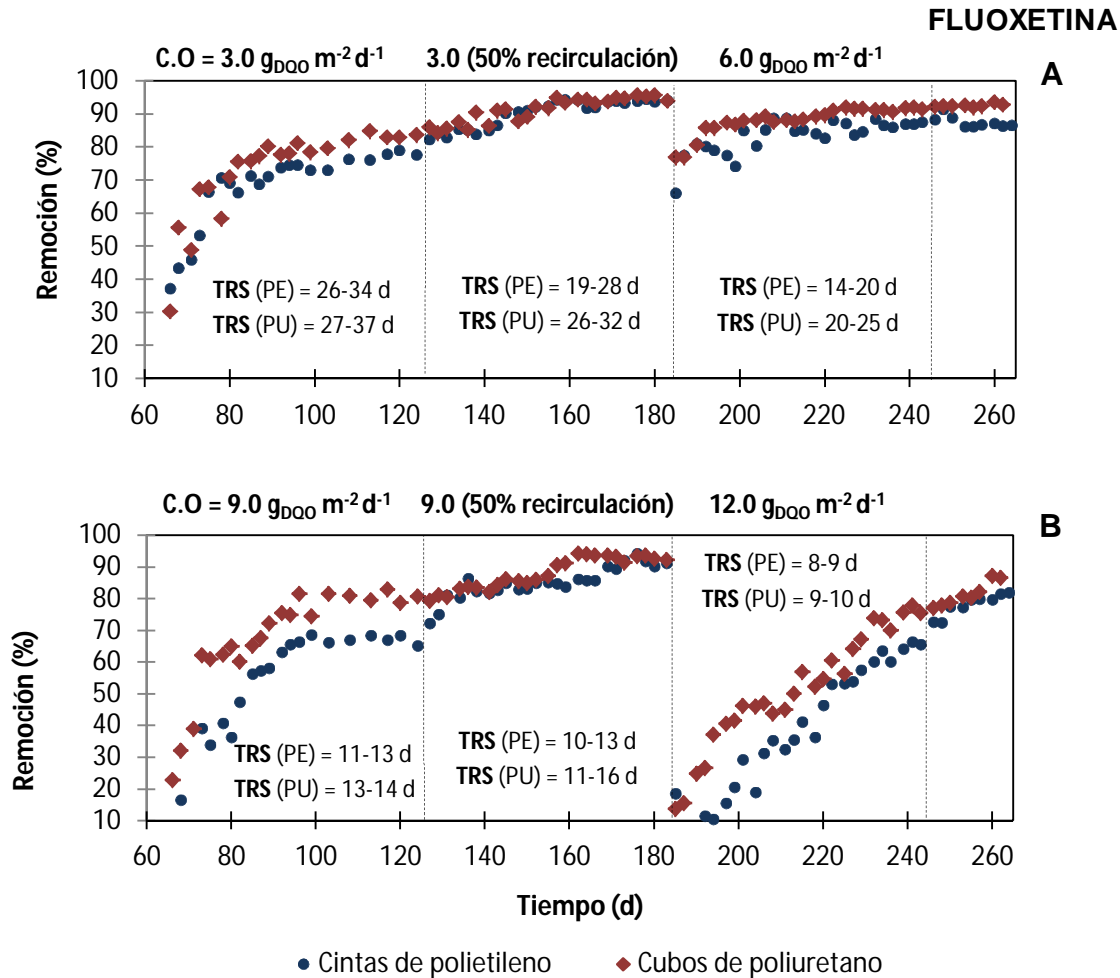


Figura 3.1.1.9. Remoción de la fluoxetina durante la experimentación
A) Reactores PE1 y PU1; B) Reactores PE2 y PU2

Algunos autores no han encontrado una correlación entre las constantes cinéticas de biodegradación de fluoxetina y las tasas de nitrificación (Fernandez-Fontaina *et al.*, 2012). En este estudio, las remociones de fluoxetina fueron similares para ambos soportes al estudiar la condición con recirculación, a pesar de las mayores remociones de $N-NH_4$ y los altos TRS en los cubos de poliuretano. Por otro lado, de acuerdo a las pruebas de biodegradabilidad realizadas, la fluoxetina puede ser biodegradada en porcentajes similares tanto por las bacterias heterótrofas como por el consorcio amonio-nitrito oxidante, esta puede ser una explicación por la cual no se observó un efecto significativo entre la mayor remoción de $N-NH_4$ en los cubos y la remoción de fluoxetina. Otros autores han reportado el efecto positivo de incrementar el TRS para la remoción de fármacos como la fluoxetina (Neptune, 2010; Suarez *et al.*, 2010). En este estudio, las diferencias en las remociones de fluoxetina solo fueron observadas cuando se trabajaron las condiciones sin recirculación.

En la Tabla 3.1.1.8 se presenta una comparación de los resultados en este estudio con los lodos activados y los biorreactores con membranas. Se puede notar que al trabajar con carga orgánica de $3.0 \text{ g}_{DQO} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ con recirculación en ambos tipos de soporte, se superan las remociones reportadas en los lodos activados, aún en el lodo activado nitrificante, mientras que la condición sin recirculación también logra superar los resultados obtenidos en otros procesos de lodos activados, a pesar de los menores tiempos de residencia hidráulica trabajados. En el caso de los biorreactores con membranas, se han reportado remociones

hasta de 98 %, estas remociones no fueron alcanzadas bajo ninguna de las condiciones probadas en ninguno de los dos empaques, esto puede deberse también al menor tiempo de residencia hidráulica y tiempo de retención de sólidos estudiados.

Tabla 3.1.1.8. Comparación de resultados de la fluoxetina con otros estudios

FLUOXETINA	Este estudio		Lodos Activados	Biorreactor con membranas
	Cinta de polietileno	Cubos de poliuretano		
Carga orgánica (g _{DOO} m ⁻² d ⁻¹)	Remoción %			
3.0 (sin recirculación)	77.5±1.2** TRS=26-34 d TRH= 2.8-4.1 h	83.4±1** TRS=27-37 d TRH= 2.8-4.1 h		
3.0 (50 % recirculación)	93.9±0.3** TRS=19-28 d TRH=3.1-4.3 h	94.9±0.8** TRS=26-32 d TRH= 3.1-4.3 h	33.1±28.9 ^a TRS=10 d TRH 11.5 h	98±1.9 ^a TRS>60 d TRH 15 h
6.0 (sin recirculación)	86.8±1.2** TRS=14-20 d TRH=1.3-1.7 h	91.5±0.4** TRS=20-25 d TRH= 1.3-1.7 h	90 ^c Lodo activado nitrificante TRS=>50 d TRH=24 h	98±1.6 ^a TRS>60 d TRH 7.2 h
9.0 (sin recirculación)	67.1±1.3** TRS=11-13 d TRH= 0.9-1.4 h	80.4±1.6** TRS=13-14 d TRH= 0.9-1.4 h	40 ^d TRS=8.1 d TRH=11.9 h	76.8 ^b
9.0 (50 % recirculación)	91.3±1.6** TRS=10-13 d TRH= 1.0-1.4 h	92.8±0.8** TRS=11-16 d TRH=1.0-1.4 h	33.0 ^e	80 ^e
12.0 (sin recirculación)	62.5±3.3** TRS=8-9 d TRH=0.7-0.8 h	73.3±3.6** TRS=9-10 d TRH=0.7-0.8 h		

Referencias:

^a Radjenovic *et al.*, 2009; ^b Rosal *et al.*, 2010; ^c Suarez *et al.*, 2010; ^d Kovalova *et al.*, 2012; ^e Al Aukudy *et al.*, 2014

**Valores promedio para los últimos 14 días de la fase

La fluoxetina posee alto log K_{ow} (4.05-4.17) y alto log K_d (2.9-4.1 L kg_{SS}⁻¹), en las pruebas de sorción realizadas en este estudio con diferentes tipos de biomasa, la fluoxetina presentó un log K_d de 2.41 -2.56 L kg_{SS}⁻¹ (Anexo 1), por lo que se espera que este compuesto posea un mayor potencial de sorción en comparación con el ácido mefenámico y el metoprolol. Luo *et al.*, (2014a) plantearon que los compuestos que tienden a sorberse en los sólidos se espera que sean mejor eliminados en los tratamientos de lodos activados. Además se dice que para los compuestos con elevado log K_d como es el caso de la fluoxetina, su remoción podría estar más influenciada por el TRS (Vieno *et al.*, 2007).

Se llevó a cabo la cuantificación de la fluoxetina en la biomasa inmovilizada, en la Figura 3.1.1.10 se observa que la fluoxetina estuvo en mayor cantidad en las cintas de polietileno en comparación con los cubos de poliuretano. Los resultados mostraron concentraciones más altas en los reactores que trabajaron con carga orgánica baja.

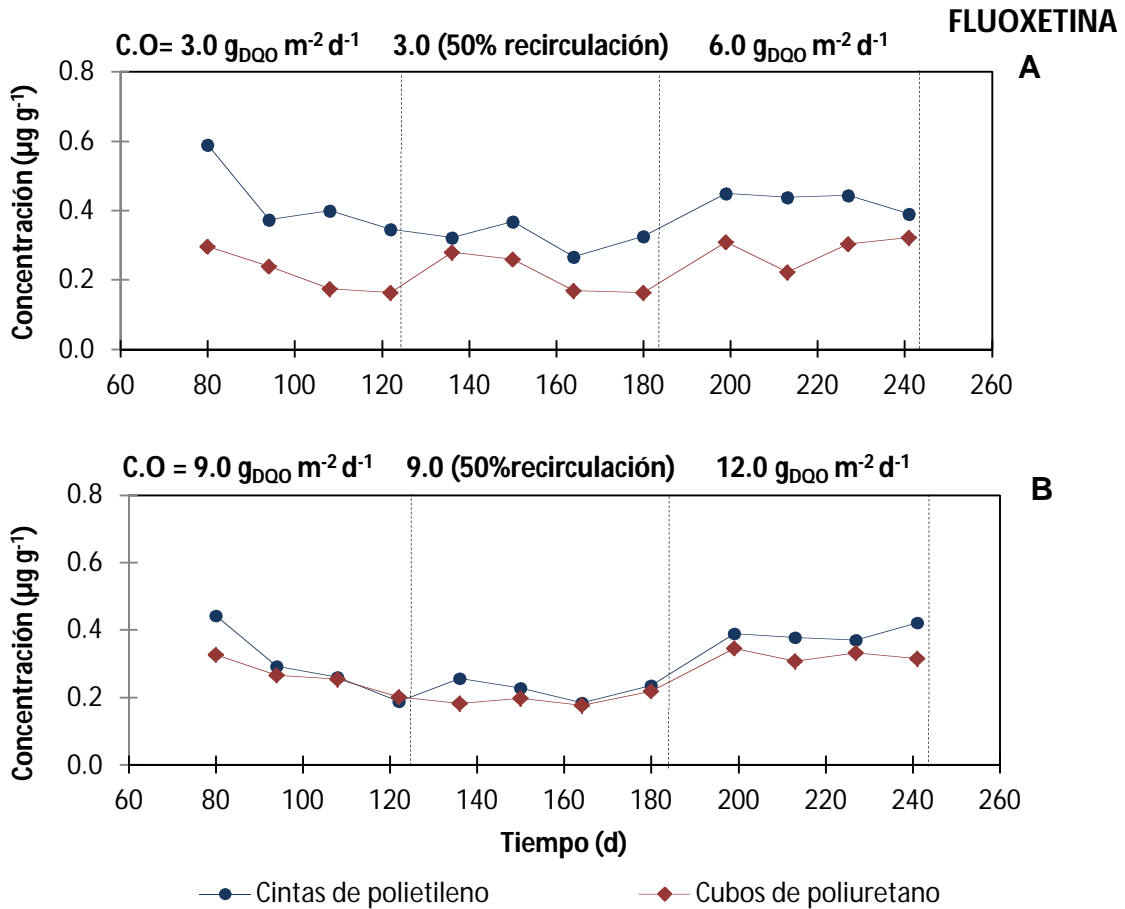


Figura 3.1.1.10. Fluoxetina en la biomasa inmovilizada durante la experimentación
A) Reactores PE1 y PU1; B) Reactores PE2 y PU2

REMOCIÓN DE METOPROLOL

El metoprolol fue adicionado al agua residual para obtener concentraciones alrededor de 5 µg L⁻¹. La Tabla 3.1.1.9 muestra los resultados en las fases con cada tipo de soporte, ahí se observa que las remociones disminuyeron con el aumento de la carga orgánica. Durante la fase 2 (C.O. de 3 g_{DQO} m⁻² d⁻¹) se presentaron concentraciones similares de metoprolol en los efluentes de los reactores PE1 y PU1, 2.39±0.11 µg L⁻¹ al final de la fase en las cintas de polietileno y 2.31±0.23 µg L⁻¹ en los cubos de poliuretano, representando remociones hasta de 60.6±4.1 % y 59.2±2.9 %, respectivamente.

En las Figuras 3.1.1.11 y 3.1.1.12 se muestra el seguimiento del metoprolol en los reactores, los mejores resultados se obtuvieron en la Fase 3 de los reactores PE1 y PU1 (C.O. de $3.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2}\text{d}^{-1} + 50\%$ de recirculación), a pesar de la disminución de los TRS en esta fase se lograron las mayores remociones de N-NH_4 . Al aplicar la recirculación, los cubos de poliuretano (reactor PU1) mostraron mayores remociones en comparación con las cintas de polietileno (reactor PE1), las concentraciones de los efluentes de los cubos fueron de $1.47 \pm 0.3 \mu\text{g L}^{-1}$, alcanzando remociones de $72.7 \pm 5.1 \%$, mientras las concentraciones en los efluentes de las cintas fueron de $1.76 \pm 0.24 \mu\text{g L}^{-1}$, lográndose remociones de $67.5 \pm 4.3 \%$. Al mismo tiempo los cubos de poliuretano mostraron mejores remociones de DQO, N-NH_4 y mayores TRS en comparación a las cintas. El posterior aumento a una carga orgánica de $6 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2}\text{d}^{-1}$ (Fase 4) ocasionó disminución en las eficiencias de remoción de ambos soportes, obteniendo remociones de $58.1 \pm 4.3 \%$ y $64.2 \pm 3.5 \%$ al final de la fase de los reactores PE1 y PU1 respectivamente.

En la Fase 2 de los reactores PE2 y PU2, la disminución del TRH (0.9-1.4 h) y TRS (10-16 d) como consecuencia del aumento de la carga orgánica a $9.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2}\text{d}^{-1}$, provocó una disminución en los porcentajes de remoción del metoprolol, las remociones fueron de $40.4 \pm 2.7\%$ en el reactor PE2 y $49 \pm 2.8\%$ en el PU2. En esta fase la remoción de N-NH_4 fue considerablemente mayor en el reactor PU2, esto puede tener relación con los mayores porcentajes de remoción de metoprolol en los cubos de poliuretano. Al aplicar el 50% de recirculación del efluente mejoró la remoción del compuesto en ambos soportes, presentando remociones de $55.6 \pm 6.7\%$ en las cintas y $65.7 \pm 2.3 \%$ en los cubos. Posteriormente, las menores remociones fueron obtenidas al incrementar la carga orgánica a $12.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2}\text{d}^{-1}$, seguido de un aumento en las remociones al aplicar el 50 % de recirculación.

De acuerdo a las pruebas de biodegradabilidad realizadas, el metoprolol puede ser biodegradado tanto por el consorcio amonio-nitrito oxidante como por las bacterias heterótrofas (Anexo 1), pudo observarse que esta biodegradación es más rápida en el consorcio amonio-nitrito oxidante, esto puede ser una explicación de la mayor remoción cuando incrementa la remoción de N-NH_4 . Por lo tanto a pesar de que Vieno *et al.*, (2007) explican que el efecto del incremento del TRS no ha llegado a ser claro para compuestos como el metoprolol, en este estudio el mayor TRS en los cubos benefició la remoción al trabajar con cargas orgánicas altas.

Se ha visto que la recirculación mejora la remoción del metoprolol, permite trabajar con cargas orgánicas altas y al mismo tiempo obtener resultados semejantes a cargas orgánicas bajas sin recirculación. En la Tabla 7.9 pueden verse resultados similares en los efluentes al trabajar cargas orgánicas de $6.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2}\text{d}^{-1}$ sin recirculación y de $9.0 \text{ g}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-2}\text{d}^{-1} + 50\%$ de recirculación.

Tabla 3.1.1.9. Remoción de metoprolol en las diferentes fases experimentales

Carga orgánica ($g_{DQO} m^{-2} d^{-1}$)	Influyente ($\mu g L^{-1}$)	METOPROLOL					
		Cintas de polietileno			Cubos de poliuretano		
		Efluente ($\mu g L^{-1}$)	Remoción (%)	Tasa de remoción ($\mu g m^{-2} d^{-1}$)	Efluente ($\mu g L^{-1}$)	Remoción (%)	Tasa de remoción ($\mu g m^{-2} d^{-1}$)
3.0 (sin recirculación)	5.51±0.38	3.21±0.72*	40.9±16.5*	22.9±9.6*	2.94±0.48*	46.1±11.7*	25.9±7.3*
		2.39±0.11**	59.2±2.9**	34.4±2.9**	2.31±0.23*	60.6±4.1**	35.4±3.2**
3.0 (50 % recirculación)	5.74±0.34	1.9±0.19*	66.8±3.6*	37.2±3.4*	1.86±0.3*	67.8±4.4*	38±4.2*
		1.76±0.24**	67.5±4.3**	37.7±3**	1.47±0.3**	72.7±5.1**	40.8±3.3**
6.0 (sin recirculación)	5.23±0.33	2.82 ±0.55*	45.8±11.3*	53.7±16.8*	2.41±0.59*	53.7±11.7*	63.1±17.3*
		2.25±0.11**	58.1±4.3**	73.3±13.5**	1.92±0.08*	64.2±3.5**	81.5±13.5*
9.0 (sin recirculación)	5.51±0.38	3.74±0.45*	31.7±11.3*	53.3±19.4*	3.66 ±0.51*	32.9±12.9*	55.5±23*
		3.49±0.13**	40.4±2.7**	70.5±6.7**	2.99±0.11*	49±2.8**	85.9±7.5**
9.0 (50 % recirculación)	5.74±0.34	2.83±0.37*	50.8±4.9*	84.7±8.7*	2.38±0.37*	58.6±4.9*	98.6±11.3*
		2.39±0.22**	55.6±4**	92.8±2.9**	1.85±0.1**	65.7±2.3**	109.4±6.7*
12.0 (sin recirculación)	5.23±0.33	3.87±0.55*	25.8±10.7*	60.5±28.2*	3.7±0.62*	28.9±13.1*	68.7±17.3*
		3.55±0.06**	33.8±4.7**	85.8±20.5**	3.15±0.06*	41.3±4.6**	103.2±22.8**

*Valores promedio de la fase

**Valores promedio para los últimos 14 días de la fase

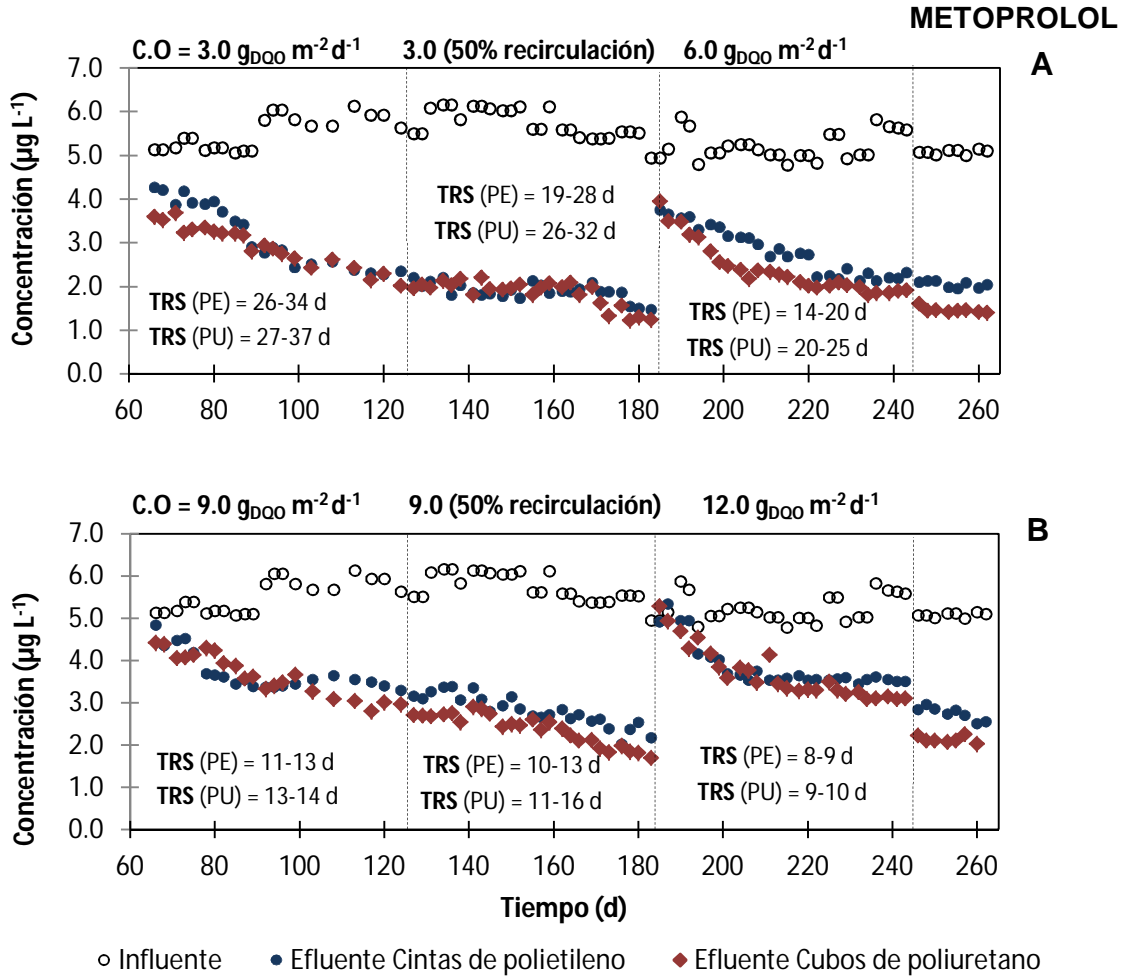


Figura 3.1.1.11 Comportamiento del metoprolol durante la experimentación
A) Reactores PE1 y PU1; B) Reactores PE2 y PU2

Las bajas remociones de metoprolol en comparación con la fluoxetina y el ácido mefenámico pueden deberse a que el metoprolol tiene valores de $\log K_{ow}$ reportados en la literatura de 1.69-1.88 y un valor de $\log K_d$ de 0.2-1.8 $L\ kg_{SS}^{-1}$, mientras que el calculado en las pruebas de sorción realizadas con diferentes tipos de biomasa en este estudio se encuentra entre $\log K_d$ de 1.94 -2.06 $L\ kg_{SST}^{-1}$ (Anexo 1), por lo que se espera que este compuesto posea un potencial de sorción al lodo más bajo que el ácido mefenámico y la fluoxetina, dificultando su biodegradación. Luo *et al.*, (2014a) plantearon que es más probable que los compuestos polares como el metoprolol se encuentren en los efluentes de las plantas de tratamiento de lodos activados (Luo *et al.*, 2014a).

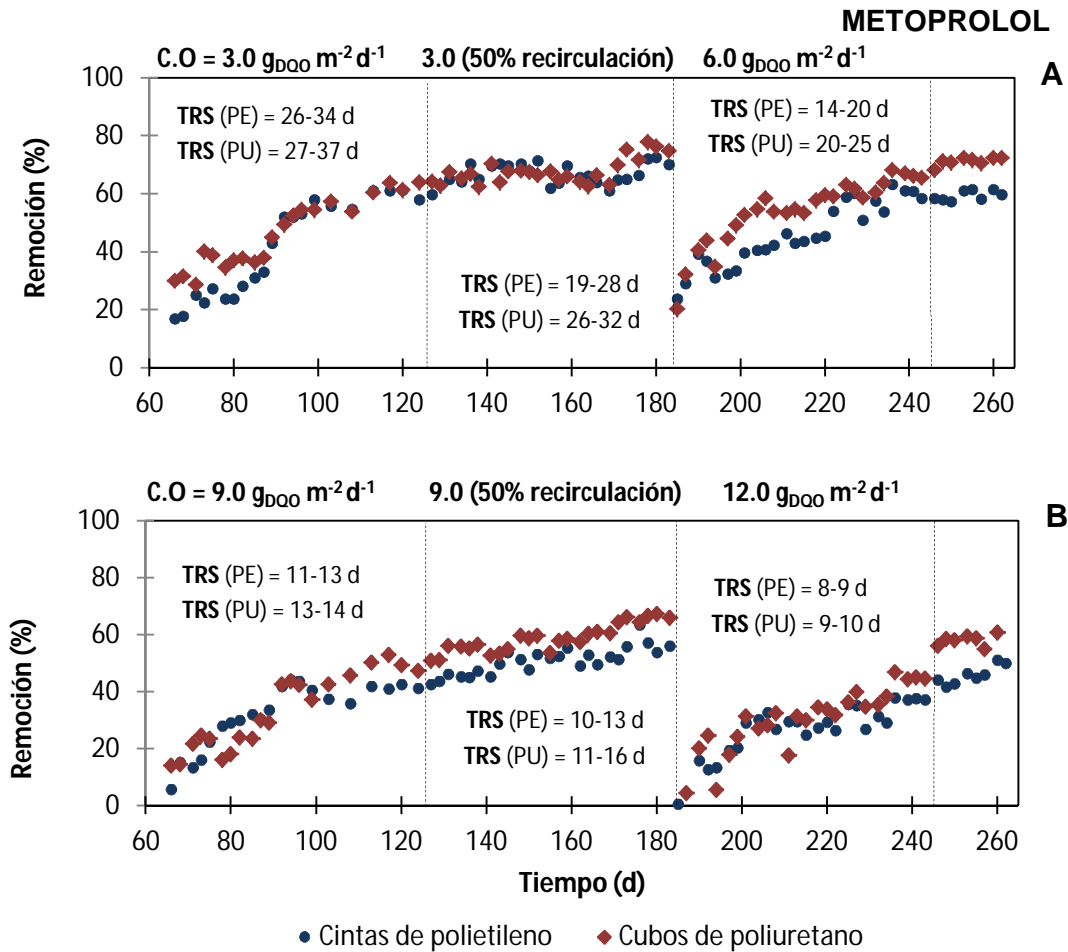


Figura 3.1.1.12 Remoción de metoprolol durante la experimentación
A) Reactores PE1 y PU1; B) Reactores PE2 y PU2

En la Tabla 3.1.1.10 se presenta una comparación de los resultados en este estudio con los lodos activados y los biorreactores con membranas. Se puede notar que al trabajar con carga orgánica de 3.0 g_{DQO} m⁻² d⁻¹ sin y con recirculación se superan las remociones reportadas en los lodos activados con ambos tipos de soporte. En el caso de los biorreactores con membranas, se han reportado remociones hasta de 55±13 %, estas remociones son comparables a las alcanzadas en los cubos de poliuretano en la fase sin recirculación del efluente, mientras que en la fase que involucra el 50% de recirculación, se lograron remociones mayores con ambos tipos de empaque. Es importante notar que estas mayores remociones se lograron trabajando con TRH menores a los reportados en otros estudios.

Tabla 3.1.1.10. Comparación de resultados del metoprolol con otros estudios

METOPROLOL	Este estudio		Lodos Activados	Biorreactor con membranas
	Cinta de polietileno	Cubos de poliuretano		
Carga orgánica (g _{DQO} m ⁻² d ⁻¹)	Remoción %			
3.0 (sin recirculación)	59.2±2.9** TRS=26-34 d TRH= 2.8-4.1 h	60.6±4.1** TRS=27-37d TRH= 2.8-4.1 h		
3.0 (50 % recirculación)	67.5±4.3** TRS=19-28 d TRH=3.1-4.3 h	72.7±5.1** TRS=26-32 d TRH= 3.1-4.3 h	24.7±44.9 ^a TRS=10d TRH 11.5 h	44.2±29.6 ^a TRS>60 d TRH 15 h
6.0 (sin recirculación)	58.1±4.3** TRS=14-20 d TRH=1.3-1.7 h	64.2±3.5** TRS=20-25 d TRH= 1.3-1.7 h	6.5 ^b	29.5±47.9 ^a TRS>60 d TRH 7.2 h
9.0 (sin recirculación)	40.4±2.7** TRS=11-13 d TRH= 0.9-1.4 h	49±2.8** TRS=13-14 d TRH= 0.9-1.4 h	35 ^c TRS=6 d TRH=20 h	55±13 ^d TRS=30-50 d TRH=98 h Influyente: 1.325 ± 0.330 µg L ⁻¹
9.0 (50 % recirculación)	55.6±4** TRS=10-13 d TRH= 1.0-1.4 h	65.7±2.3** TRS=11-16 d TRH=1.0-1.4 h		26 ^e TRS=35 d
12.0 (sin recirculación)	33.8±4.7** TRS=8-9 d TRH=0.7-0.8 h	41.3±4.6** TRS=9-10 d TRH=0.7-0.8 h		

Referencias: ^a Radjenovic *et al.*, 2009; ^b Rosal *et al.*, 2010; ^c Jelic *et al.*, 2011; ^d Kovalova *et al.*, 2012; ^e Nielsen *et al.*, 2013

**Valores promedio para los últimos 14 días de la fase

Se realizó la cuantificación del metoprolol en la biomasa inmovilizada, en la Figura 3.1.1.13 se observa que el metoprolol se encuentra en una mayor cantidad en las cintas de polietileno, en comparación con los cubos de poliuretano. No se observó ninguna tendencia y se mostraron concentraciones similares en las diferentes fases.

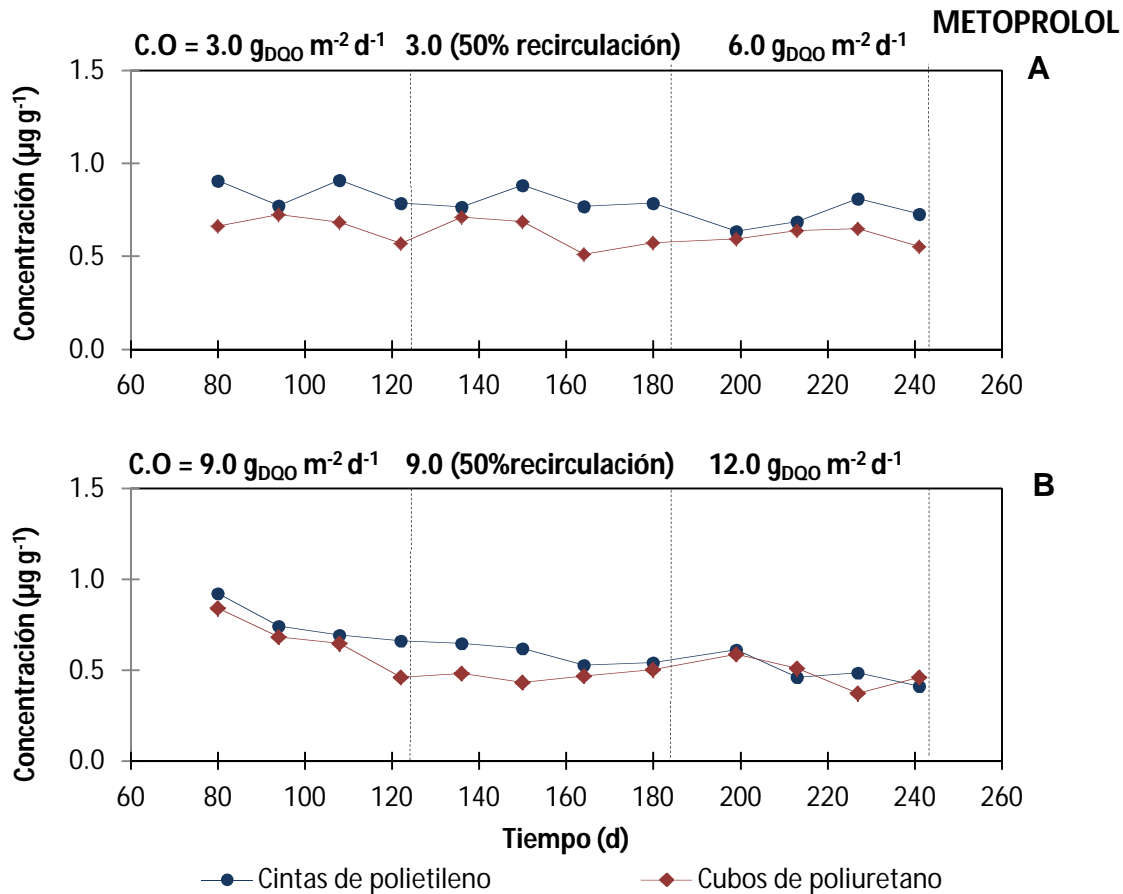


Figura 3.1.1.13 Metoprolol en la biomasa inmovilizada durante la experimentación
A) Reactores PE1 y PU1; B) Reactores PE2 y PU2

3.2 Remoción de compuestos emergentes mediante sistema de biofiltración

3.2.1.EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA EN LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN UN SISTEMA DE BIOFILTRO EMPACADO CON MATERIAL ORGÁNICO

Implementación del método espectrofotométrico UV

Determinación de la longitud de onda dominante

El método espectrofotométrico en el rango UV implementado sirvió para cuantificar tanto a la metformina como al ciprofloxacino, la diferencia consistió en la longitud de onda dominante y los límites de detección y cuantificación para cada fármaco. El trazado del espectrofotograma determinó la longitud de onda para cada compuesto quedando en 233 nm para la metformina y en 277 nm para el ciprofloxacino, los resultados se muestran en las Figuras 3.1.1.14 y 3.1.1.15.

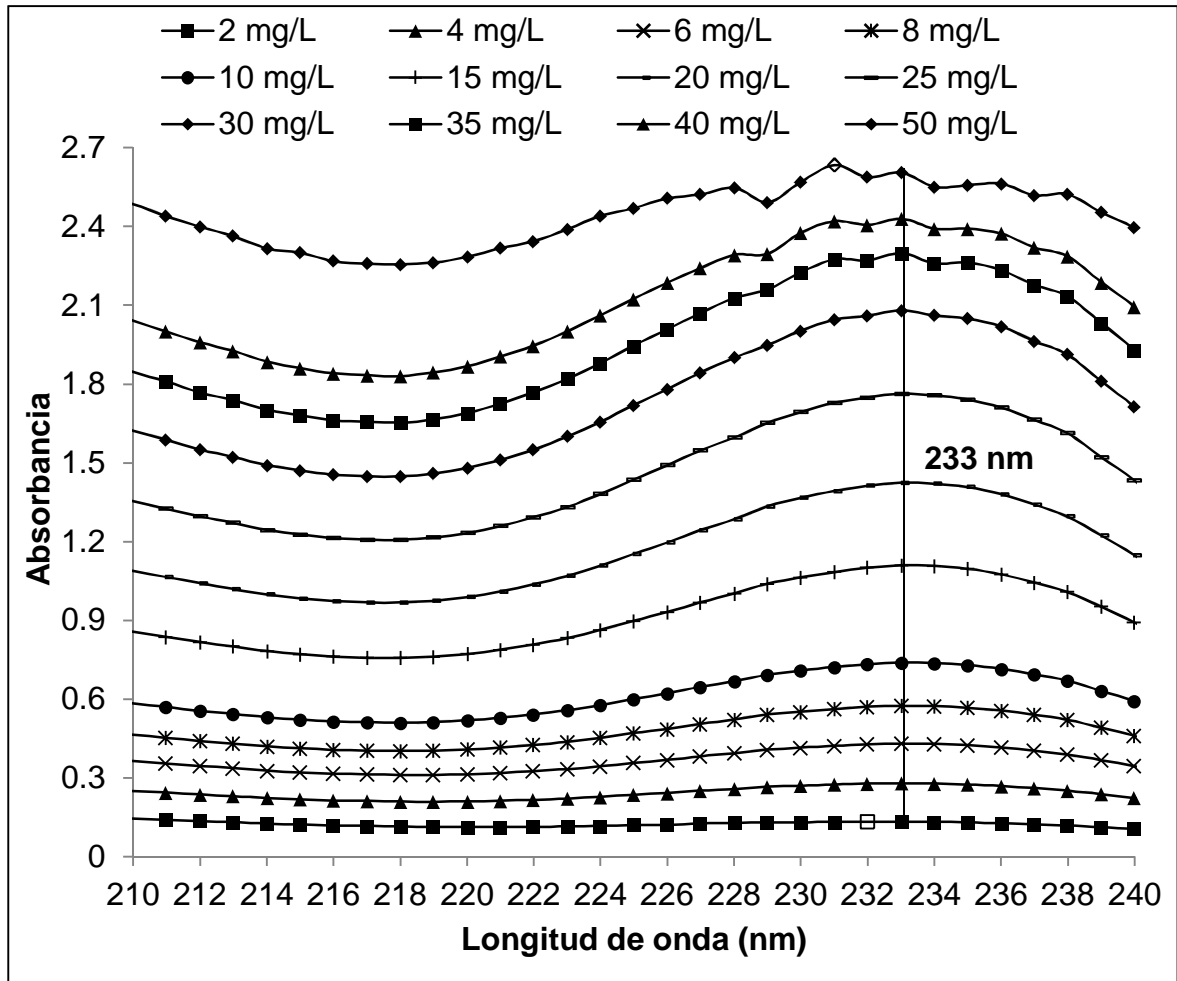


Figura 3.1.1.14 Espectrofotograma del clorhidrato de metformina a diferentes concentraciones

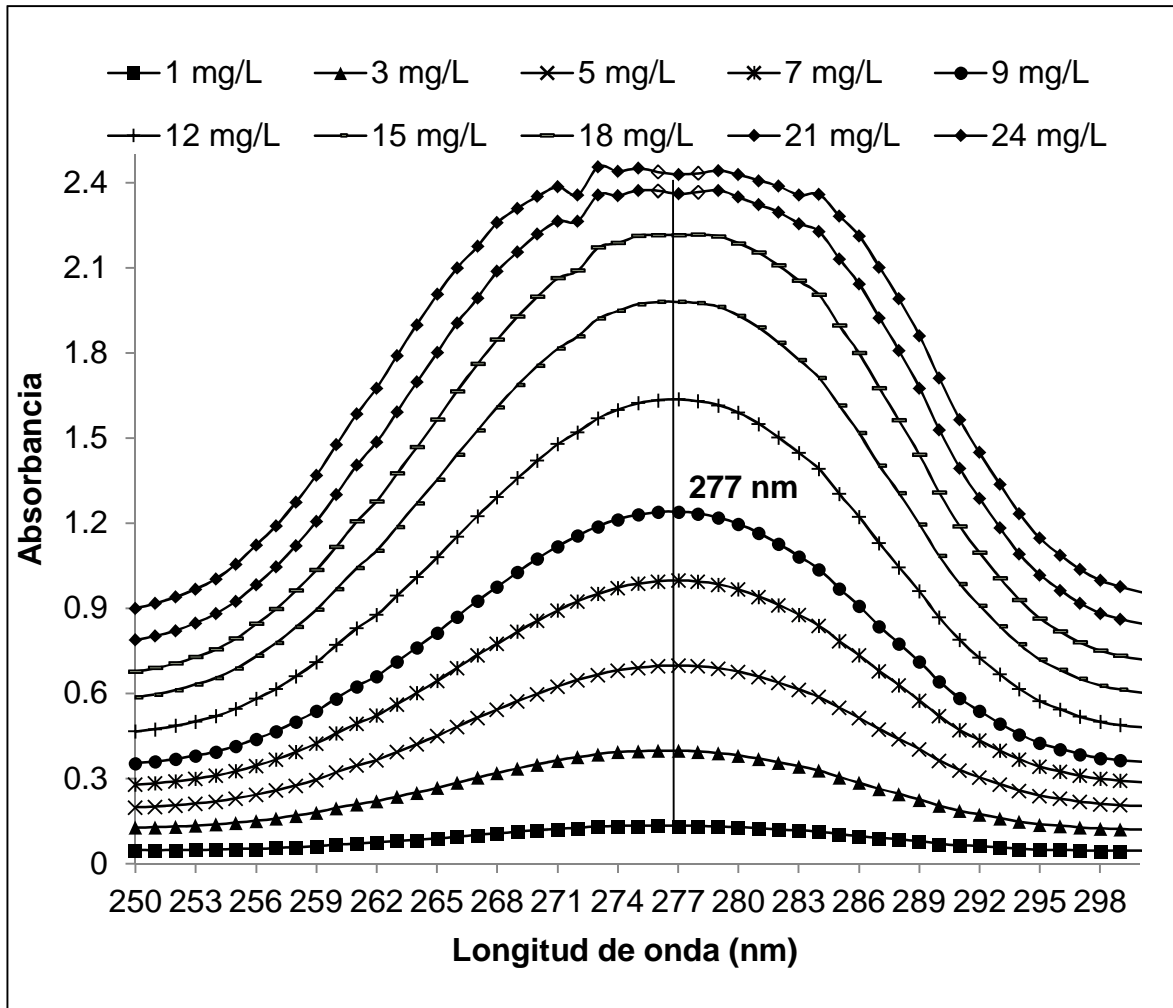


Figura 3.1.1.15 Espectrofotograma del clorhidrato de ciprofloxacino a diferentes concentraciones

Para determinar la longitud de onda dominante de los fármacos, se tomaron 15 diluciones de la solución madre en matraces volumétricos de 100 mL y se probaron diferentes concentraciones hasta detectar el intervalo de trabajo en el espectrofotómetro. Se realizó el barrido espectrofotométrico de las muestras en un rango de 200 nm a 400 nm (rango ultravioleta) para probar las longitudes de onda mencionadas por Arayne y colaboradores en un estudio del 2009, en el que utilizaron soluciones farmacéuticas de metformina para su cuantificación por medio de un método espectrofotométrico UV, y en ese mismo rango de longitud de onda para verificar el comportamiento del ciprofloxacino.

Una vez determinada la longitud de onda de cada compuesto, se realizó un barrido del agua residual cruda y agua residual adicionada con ambos fármacos, en la Figura 3.1.1.16 se muestra el espectrofotograma de las dos muestras y se observa que las características fisicoquímicas del agua residual cruda no representan una interferencia para la identificación y cuantificación de la metformina y el ciprofloxacino, ya que la detección de ambos se realiza en un área diferente del espectro, además, debido a la alta concentración en que son adicionados los fármacos, cuando se realizó la medición de las muestras del biofiltro se requería de una dilución, lo que significa un clarificado de la muestra.

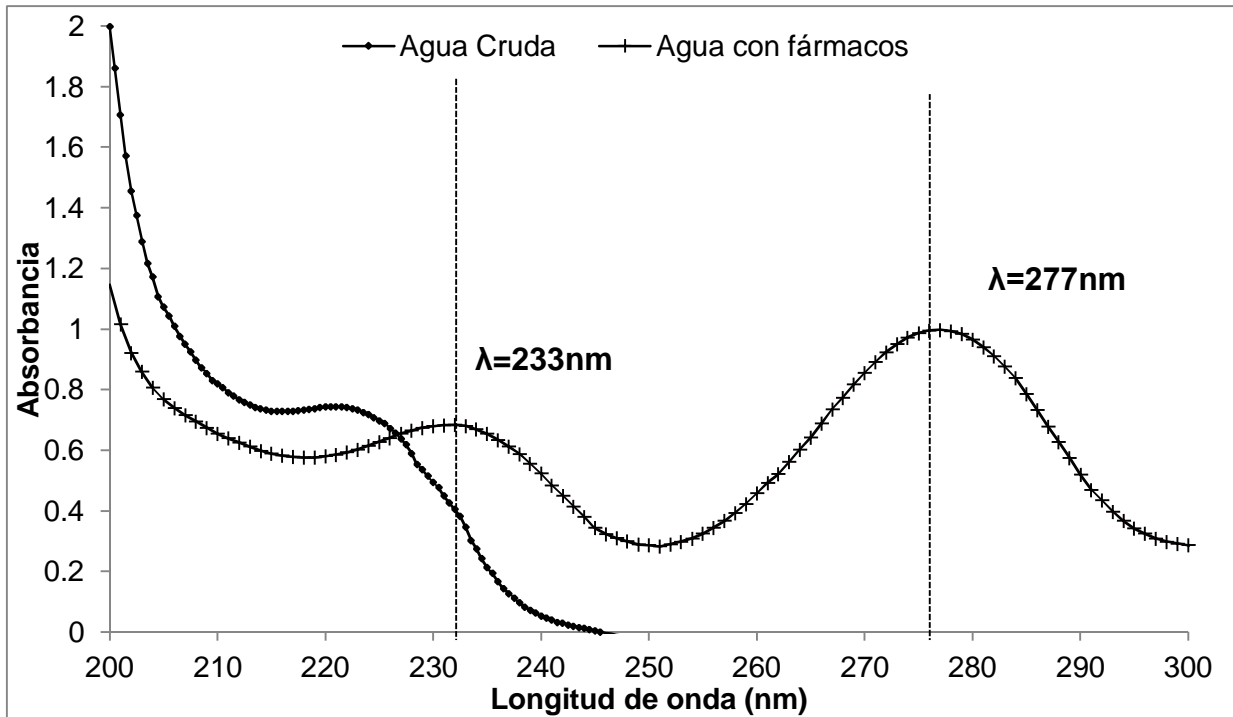


Figura 3.1.1.16 Comparación de espectros del agua residual y agua fortificada con fármacos

Trazado de las curvas de calibración

La curva de calibración para la metformina se muestra en la Figura 3.1.1.17 y la curva de calibración del ciprofloxacino se muestra en la Figura 3.1.1.18.

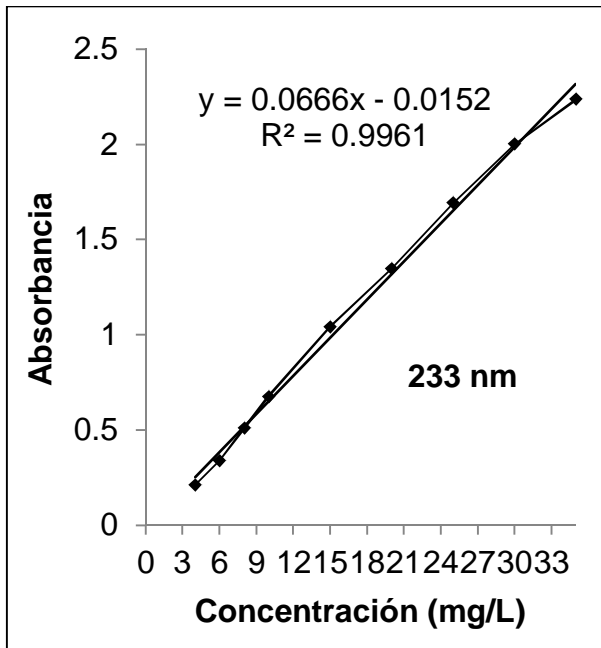


Figura 3.1.1.17 Curva de calibración de la metformina

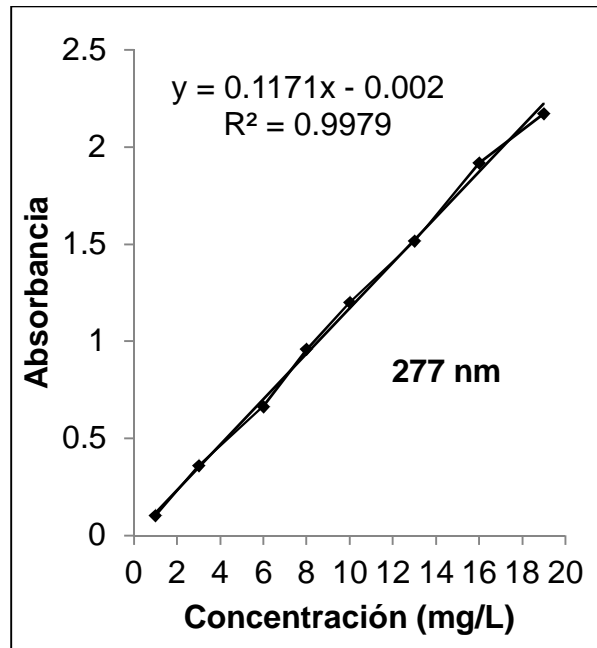


Figura 3.1.1.18 Curva de calibración del ciprofloxacino

Para comprobar que no hubiera interferencias causadas por las características fisicoquímicas del agua residual (por ejemplo, los sólidos y el color), se realizó un barrido del agua residual fortificada y un estándar de cada fármaco en la región ultravioleta del espectrofotómetro, estas muestras fueron procesadas tal como se describe en la metodología.

En las Figuras 3.1.1.19 y 3.1.1.20 se observa el comportamiento de los fármacos con el método analítico propuesto, la línea vertical punteada indica la posición de la señal intensa correspondiente a la presencia del fármaco, en ambos casos se ubica en la longitud de onda de 233 nm para la metformina y 277 nm para el ciprofloxacino. En estas mismas gráficas se observa que tras los 220 nm las líneas tienen una tendencia ascendente, esto se debe a la presencia de compuestos detectados en esta región del espectro, sin embargo, por su ubicación no representan interferencia alguna para la determinación de los fármacos seleccionados.

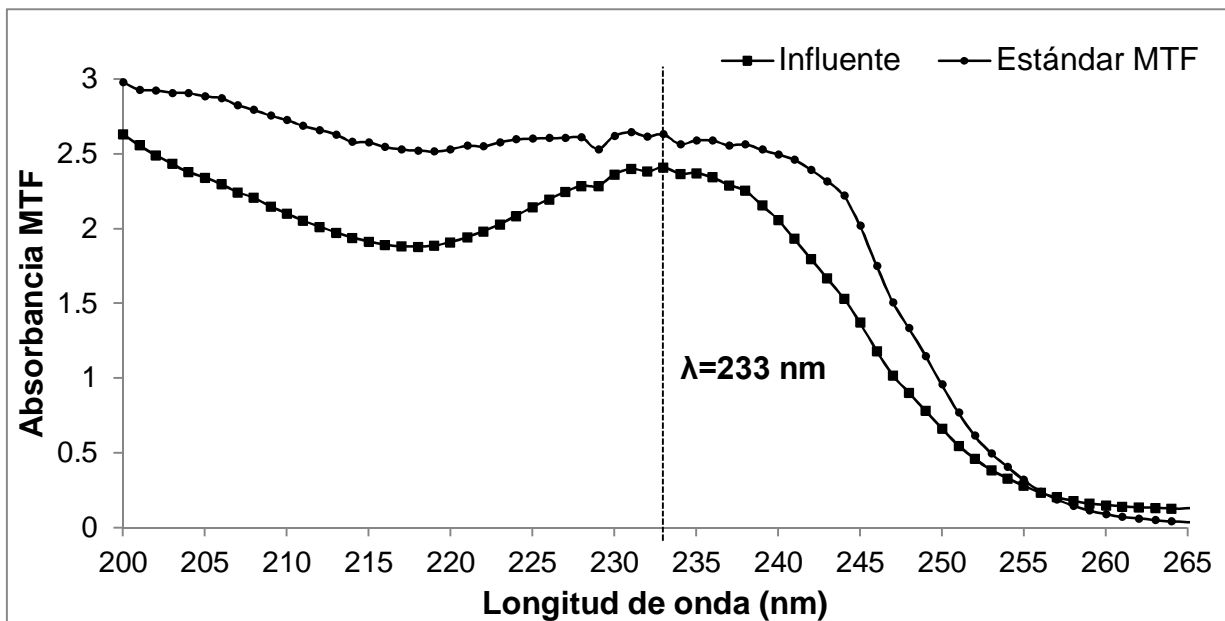


Figura 3.1.1.19 Barrido de las muestras del biofiltro y los estándares de la metformina

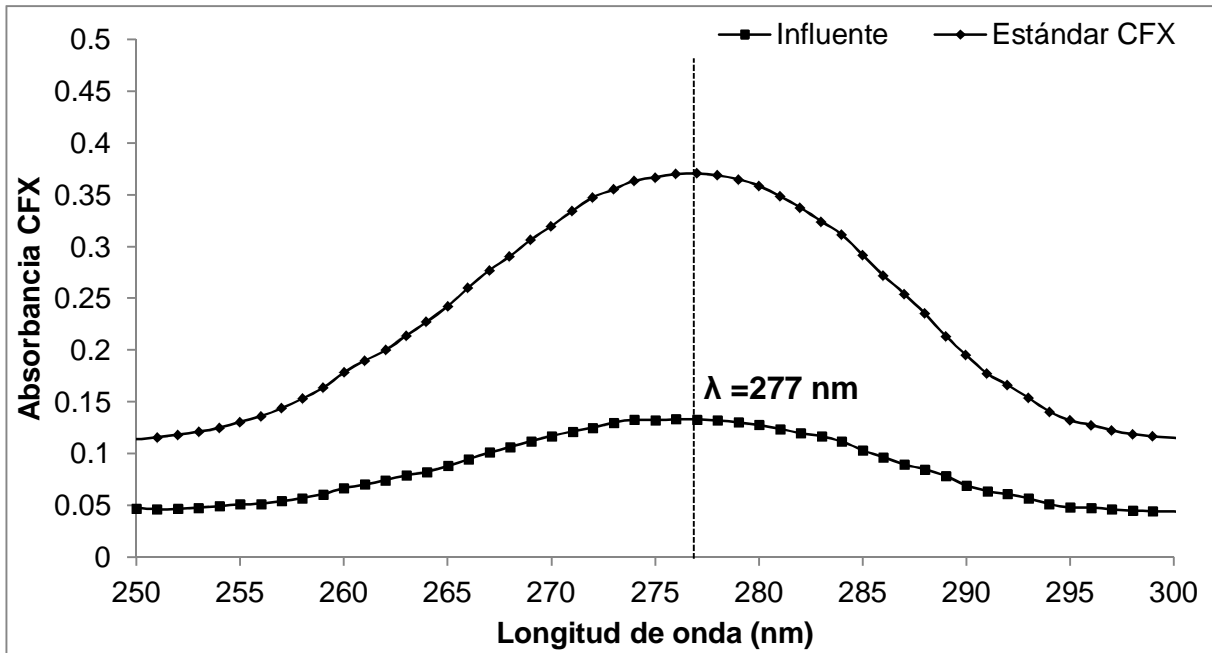


Figura 3.1.1.20 Barrido de las muestras del biofiltro y los estándares del ciprofloxacino

4.1.3.- Determinación de los límites de detección (LDD) y cuantificación (LDC) del método

Para la determinación del LDD se utilizaron los resultados de la lectura de 10 blancos analíticos y se muestran en la Tabla 3.1.1.11.

Tabla 3.1.1.11. Resultados de la medición de blancos para la determinación del LDD

No. de blanco	Absorbancia (MTF)	Absorbancia (CFX)
1	0.0892	0.0798
2	0.0801	0.0711
3	0.0853	0.0711
4	0.1075	0.0739
5	0.0862	0.0779
6	0.0933	0.0721
7	0.0855	0.0728
8	0.0862	0.0779
9	0.0878	0.0731
10	0.0931	0.0804
Promedio	0.0894	0.0750
Desv. Est.	0.0074	0.0036

Aplicando las ecuaciones 1 y 2 en los blancos utilizados para la metformina se tiene que:

$$Y_{LDD} = 0.0894 \text{ mg/L} + 3(0.0074)$$

$$C_{LDD} = \frac{(0.0894 \text{ mg/L} + 3(0.0074)) + 0.0152}{0.0666} = 1.9039 \text{ mg/L}$$

$$C_{LDC} = 3.18 \left(1.9039 \frac{mg}{L} \right) = 6.0544 \text{ mg/L}$$

Por lo tanto la concentración del límite de detección del método para la metformina es de 1.9039 mg/L y el límite de cuantificación fue de 6.0544 mg/L.

Aplicando las ecuaciones 1 y 2 en los blancos utilizados para el ciprofloxacino se tiene que:

$$Y_{LDD} = 0.0750 \text{ mg/L} + 3(0.0036)$$

$$C_{LDD} = \frac{(0.0750 \text{ mg/L} + 3(0.0036) + 0.002)}{0.1171} = 0.79 \text{ mg/L}$$

$$C_{LDC} = 3.18 \left(0.79 \frac{mg}{L} \right) = 2.5122 \text{ mg/L}$$

Por lo tanto la concentración del límite de detección del método para el ciprofloxacino es de 0.79 mg/L y el límite de cuantificación fue de 2.5122 mg/L.

Montaje del sistema de biofiltración

Determinación de la porosidad in situ y TRH

De acuerdo con las pruebas de vaciado se obtuvo que la columna de acrílico empacada con las astillas de madera cuenta con un porcentaje de porosidad de 76.8%, que equivale a un volumen de agua retenido de 2.69 L. El TRH fue calculado mediante la siguiente ecuación descrita por Garzón (2001):

$$TRH = \frac{V_t}{Q} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

TRH = Tiempo de residencia hidráulica (d).

V_t = V. agua en tratamiento (L) (V. porosidad – V. espacios vacíos).

Q = Caudal (L/d).

Puesto que el sistema sería evaluado con tres diferentes cargas hidráulicas, se determinó el TRH para cada una de ellas aplicando la ecuación de espacios vacíos resultante de las pruebas de vaciado. En la Tabla 3.1.1.12 se muestran los resultados.

Tabla 3.1.1.12. Cálculos para determinar el TRH del biofiltro para tres caudales diferentes

Ecuación de espacios vacíos	Y = -22ln(x)+2271.2		
Caudal (L/d)	1.44	2.16	2.88
Volumen de espacios vacíos (L)	2.26	2.25	2.25
Volumen de porosidad (L)	2.69	2.69	2.69
Volumen de agua residual en tratamiento (L)	0.43	0.44	0.44
TRH (h)	7	5	4

Pruebas abióticas y efecto del caudal de entrada

Las pruebas abióticas fueron realizadas con la finalidad de evaluar el desempeño del medio filtrante para retener por adsorción a los fármacos utilizados aplicando tres caudales distintos, mismos que representan los caudales utilizados en la evaluación del sistema biológico. En la Tabla 3.1.1.13 se muestran los porcentajes de remoción más altos obtenidos de cada compuesto en los tres sistemas de filtración, estos porcentajes representan la cantidad de medicamento retenido en el medio filtrante.

Tabla 3.1.1.13. Máximos porcentajes de remoción alcanzados en los sistemas abióticos

	Caudal (L/d)	Carga Hidráulica (m ³ /m ² *d)	% Remoción MTF	% Remoción CFX
Filtro 1	1.44	0.37	23.48	47.77
Filtro 2	2.16	0.74	18.90	49.83
Filtro 3	2.88	0.55	18.68	45.59

Los valores presentados en la Tabla 3.1.1.14 indican que cada fármaco se comporta de manera distinta con respecto al caudal de entrada, lo cual puede deberse al valor del coeficiente de partición octanol/agua (K_{ow}) que presenta cada uno (-1.43 para la metformina y 1.32 para el ciprofloxacino), es decir, que tienen un K_{ow} Bajo. En la con la Tabla 4.4 se describe el comportamiento medioambiental de sustancias químicas de acuerdo con su K_{ow} .

Tabla 3.1.1.14. Descripción del significado medioambiental del K_{ow} de sustancias químicas

Coeficiente de partición octanol/agua (K_{ow})	¿Qué indica esta propiedad acerca de la sustancia química?	¿Qué es lo que ocurre si la sustancia química tiene...?	
		Alto K_{ow}	Bajo K_{ow}
Es una medida de la hidrofobicidad o la afinidad hacia los lípidos, de una sustancia disuelta en agua.	Potencial de adsorción. Potencial de bioconcentración de una sustancia química en los tejidos grasos).	Probable: -Bioacumulación -Bioconcentración -Adsorción en suelo y sedimentos.	Probable: -Movilidad -Solubilidad -Biodegradación -Metabolización
		Poco probable: -Movilidad	Poco probable: -Bioacumulación

Por lo tanto, de acuerdo con la información mostrada en la Tabla 3.1.1.14 se establece que tanto la metformina y el ciprofloxacino son compuestos con poco potencial de adsorción sobre una matriz sólida, pero con probabilidad de solubilidad y biodegradación.

En las gráficas se muestra el comportamiento de la metformina (Figura 3.1.1.21) y el ciprofloxacino (Figura 3.1.1.22) a las diferentes cargas hidráulicas durante los 22 días de

operación de los filtros abióticos. En ellas se muestra que durante los primeros 10 días hubo adsorción en el medio filtrante y a partir del día 11 se presentó un aumento de la concentración en el efluente incluso por encima de la concentración del influente indicando la desorción de los compuestos, posteriormente al día 16 se vuelve a presentar adsorción durante dos días indicándose así el ciclo de regeneración del medio filtrante y sus etapas de saturación.

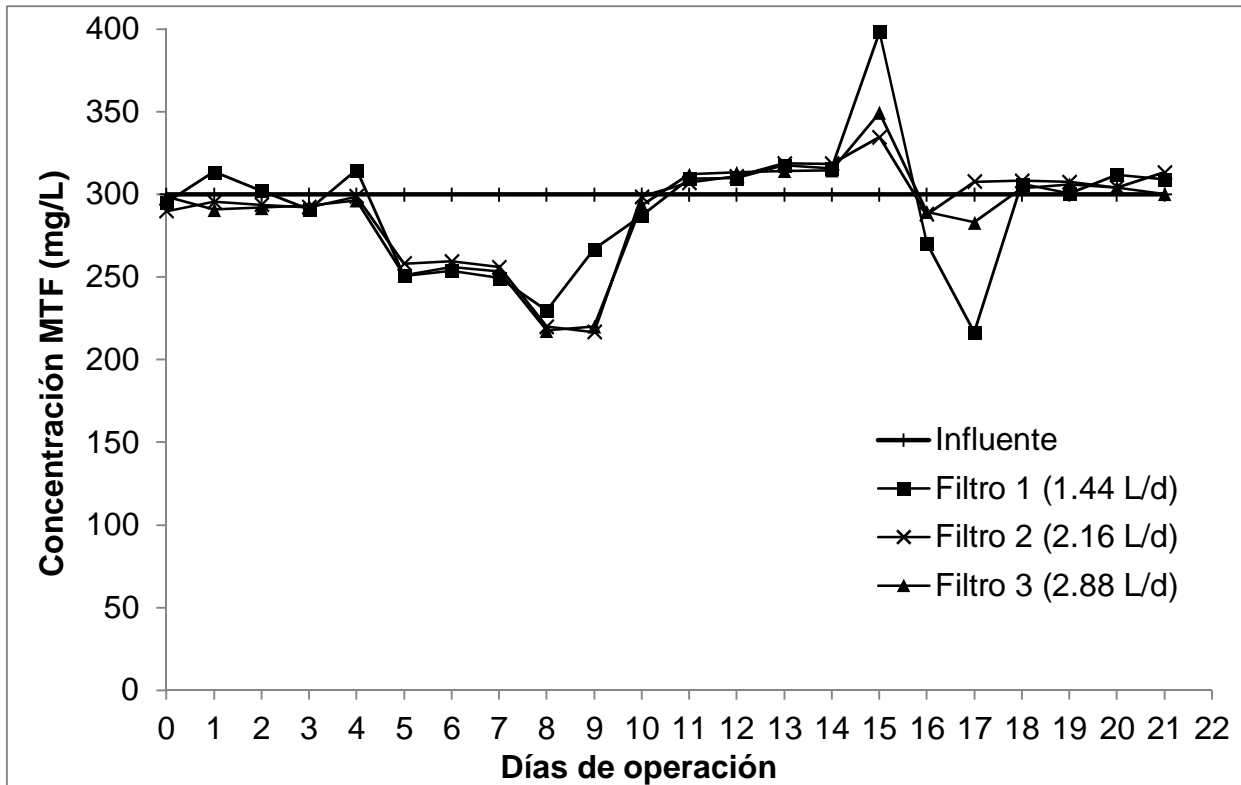


Figura 3.1.1.21 Comportamiento de la metformina en los sistemas abióticos operados a tres diferentes caudales

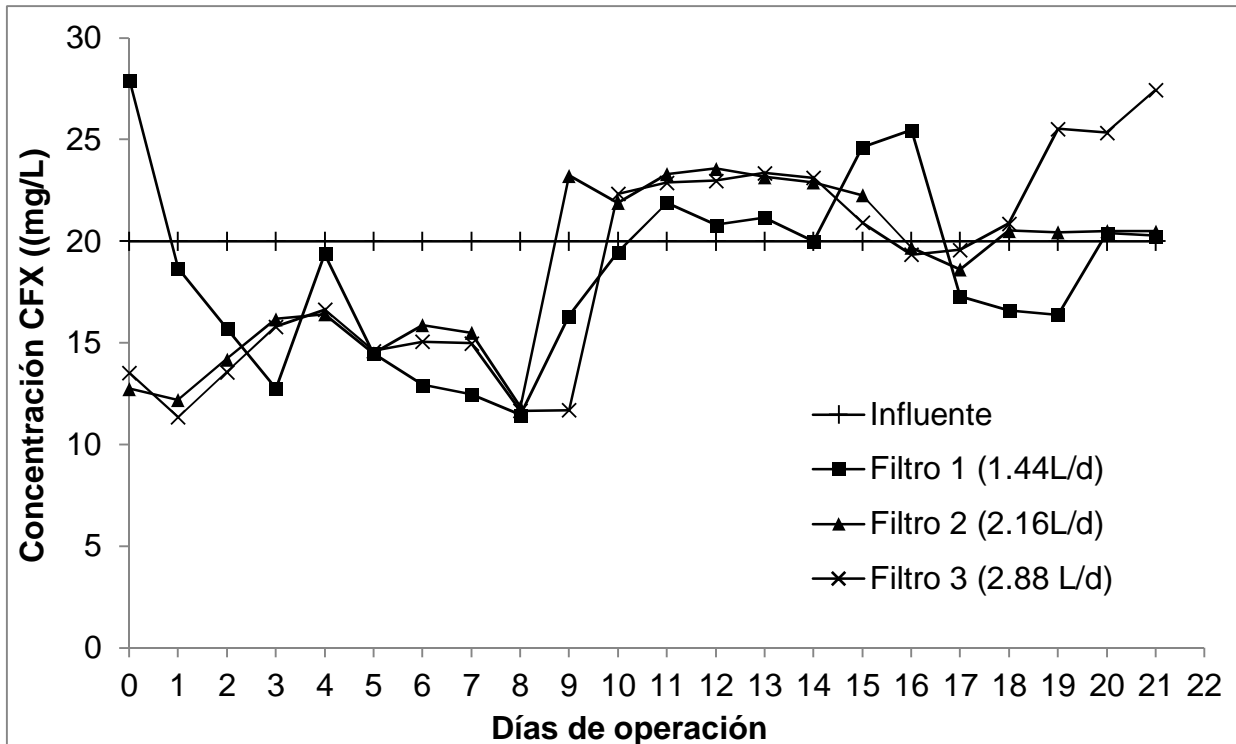


Figura 3.1.1.22 Comportamiento del ciprofloxacino en los sistemas abióticos operados a tres diferentes caudales

El análisis de varianza (ANOVA) realizado para evaluar los resultados obtenidos durante la evaluación de los filtros abióticos, indican que no existe una influencia significativa por efecto de la carga hidráulica para ambos compuestos. El valor obtenido de la razón F es menor que el valor establecido en tablas de referencia para ambos compuestos en este caso es de 4.96 (Véanse tablas 3.1.1.15 y 3.1.1.16)

Tabla 3.1.1.15. Análisis de varianza de la metformina en la prueba abiótica

Anova Metformina				
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados medios	Razón F
Tratamientos	5.69	2	2.85	0.04
Error	4350.34	63	69.05	
Total de la correlación	4356.03			

Tabla 3.1.1.16. Análisis de varianza del ciprofloxacino en la prueba abiótica

Anova Ciprofloxacino				
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados medios	Razón F
Tratamientos	341.38	2	170.69	0.19
Error	56751.63	63	900.82	
Total de la correlación	57093.01			

Esta prueba solo indicó el efecto de la carga hidráulica sobre la capacidad de adsorción de los medicamentos en el medio, sin embargo, el sistema biológico cuenta con la película microbiana, esto quiere decir que la remoción en el biofiltro se produce principalmente por biodegradación una vez aclimatados los microorganismos ya que los fármacos quedarían retenidos inicialmente en la biomasa y que descartando efectos bruscos por la hidrodinámica se afirma y comprueba que el tiempo de contacto entre la biomasa y los contaminantes favorece la biodegradación.

Caracterización del agua residual

El agua residual fue tomada de la unidad habitacional “El Texcal” del municipio de Jiutepec, Morelos, su caracterización presentó los valores mostrados en la Tabla 3.1.1.17.

Tabla 3.1.1.17. Composición del agua residual empleada

Parámetro	Concentración (mg/L)
DQO	228.38
SST	352.00
Turb (NTU)	220.00
NT	25.00
N-NH₄	16.80
N-NO₂	1.00
N-NO₃	0.60
PT	11.80
pH	7.29
Temp. (°C)	26.2
Cond. (mS/cm)	647
SDT (mg/L)	352

De acuerdo con Metcalf y Eddy (2003) estas características pertenecen a un agua residual urbana clasificada como de concentración baja.

Evaluación del biofiltro

Etapas 1: Arranque y estabilización del sistema de biofiltración sin adición de fármacos

La primera etapa de la evaluación consistió en el arranque y estabilización del biofiltro, tuvo una duración de 80 días en los que no se adicionó a los fármacos para el estudio, solamente se evaluó la remoción de materia orgánica medida como DQO, nutrientes (nitrógeno y fósforo), aplicando un caudal de 1.44 L/d y un TRH de 7 h, la velocidad de suministro de

materia orgánica medida como carga orgánica superficial (COS) promedio fue de 52.31 ± 19.03 gDQO/m²*d.

La concentración promedio de DQO en el influente durante los primeros 45 días fue de 224.48 ± 75.40 mg/L y en el efluente fue de 50.09 ± 24.64 mg/L, es decir, alcanzando una remoción promedio de 76.77 ± 10.58 %, a partir del día 50 el biofiltro presentó un incremento notable en la remoción de este parámetro, que fue de 88.07 ± 3.03 %, también incrementó la concentración de DQO en el influente (355.68 ± 88.85 mg/L), esto debido a que durante los primeros meses de operación hubo eventos de lluvia que diluyeron el agua residual y por tanto la carga orgánica disminuyó, sin embargo, a pesar del incremento en la concentración de DQO al cesar la lluvia después del día 50, el efluente presentó una concentración promedio de 41.60 ± 12.86 mg/L estabilizándose hasta el final de esta etapa. En la Tabla 3.1.1.18 se muestra un resumen de las concentraciones y porcentajes de remoción alcanzados durante la primera etapa.

Tabla 3.1.1.18. Concentración y remociones promedio de DQO durante la etapa de estabilización

Días de operación	TRH (h)	COS (g DQO/m ² *d)	Influente (mg DQO/L)	Efluente (mg DQO/L)	% Remoción
3-45	7	52.31 ± 19.03	224.48 ± 75.40	50.09 ± 24.64	76.77 ± 10.58
50-80	7	52.31 ± 19.03	355.68 ± 88.85	41.60 ± 12.86	88.07 ± 3.03

En la Figura 3.1.1.23 se muestra gráficamente el comportamiento de la DQO durante la etapa de estabilización. Un factor que justifica las bajas remociones obtenidas al inicio, es que durante los primeros días se desarrolló la biopelícula sobre el medio de soporte, la cantidad de microorganismos y la limitación de sustrato por la lluvia provocó las variaciones en la remoción hasta el día 36, a partir de allí, el porcentaje de remoción fue aumentando hasta mostrar estabilidad después del día 53, fue durante estos días que también hubo un incremento en la concentración de DQO, esto indica un mayor suministro de sustrato y por consiguiente el engrosamiento de la biopelícula al generarse más biomasa producto de la biodegradación de materia orgánica, el aumento a la remoción también demostró la adaptación de los microorganismos a las características fisicoquímicas del agua residual. Este comportamiento en la remoción indica también la efectividad en los canales formados entre la biopelícula que son los encargados de la difusión del aire para oxigenar al biofiltro y se sabe que la remoción en este tipo de sistema está limitada por la difusión de sustrato en la biopelícula (Reyes-Lara y Reyes-Mazzoco, 2009).

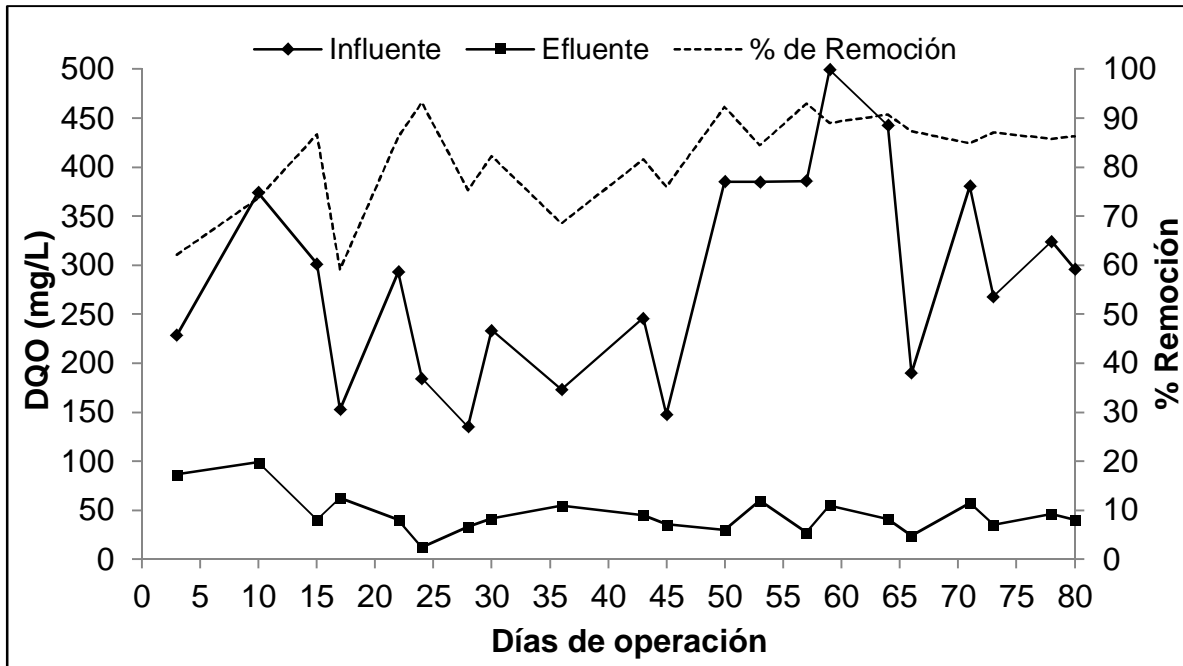


Figura 3.1.1.23 Variación de la concentración de MO medida como DQO y porcentaje de remoción durante la aclimatación del sistema

Otros factores que intervienen en la biodegradación de materia orgánica son el pH y la temperatura (T). En la Figura 3.1.1.24 se muestra el comportamiento de estos dos parámetros durante esta primera etapa. El pH fue cuantificado en el influente y efluente y la temperatura solamente en el influente.

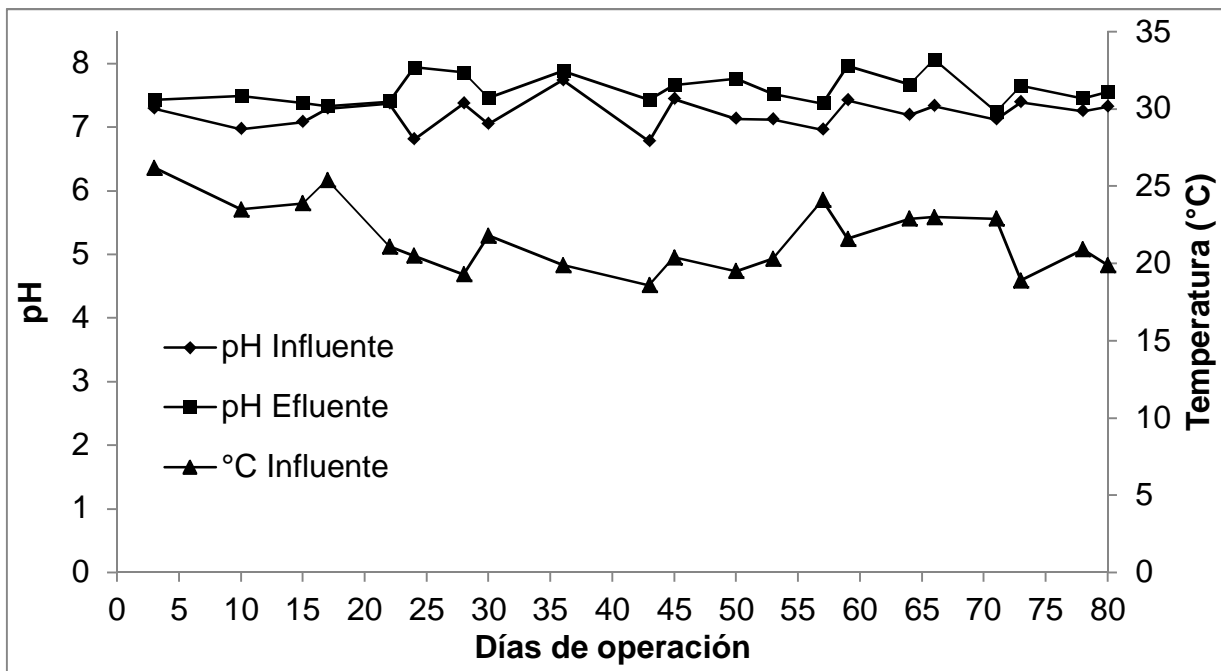


Figura 3.1.1.24 Comportamiento del pH y la temperatura durante la etapa de estabilización

Las bacterias pueden vivir y reproducirse en una gran gama de valores de pH. La mayoría de las bacterias prefiere un valor pH de cerca de 7. Por lo común, la reproducción es buena cuando los valores de pH llegan hasta 8.5. Por encima de este valor la actividad microbiana disminuye muy rápido y para un valor inferior a 6 la actividad bacteriana disminuye igualmente, por su parte la temperatura óptima para el desarrollo de los microorganismos está entre 20 y 40 °C, es decir, a temperatura mesófila (Jedlitschka y Tazir, 1989). De acuerdo con la Figura 3.1.1.24 los valores de pH se encuentran dentro del rango óptimo para el desarrollo de los microorganismos con un promedio en el influente de 7.21 ± 0.29 y en el efluente de 7.59 ± 0.15 y una temperatura de 21.6 ± 2.16 °C.

La remoción de $N-NH_4^+$ se mantuvo constante a partir del día 15 alcanzando valores de 99% y concentraciones en el efluente por debajo de 1mg/L, mientras que la concentración promedio de NO_3^- producida y cuantificada en el efluente durante esta etapa tuvo un valor promedio de 1.8 ± 1.1 mg/L al mostrarse una estabilización en la remoción de $N-NH_4^+$, sin embargo, el monitoreo del nitrógeno total presentó porcentajes de remoción de hasta 90% sugiriendo el desarrollo del proceso nitrificación/desnitrificación, esto posiblemente a que en la biopelícula debieron formarse pequeñas zonas anóxicas debido al grosor de la misma, a su vez, el proceso de desnitrificación podría explicar el pequeño aumento del pH en el efluente, ya que de acuerdo con Fernández (2004) por cada mg de nitrógeno desnitrificado en forma de nitratos, se generan aproximadamente 3 mg de alcalinidad expresada como $CaCO_3$ implicando una recuperación parcial de la alcalinidad consumida en el proceso de nitrificación. Mientras que la alta oxidación del $N-NH_4$ representa una buena distribución de la aireación a través de los canales en la capa superficial de la biopelícula. La descripción del proceso de remoción del nitrógeno durante esta etapa se muestra en la Figura 3.1.1.25, aquí se puede apreciar que la remoción de nitrógeno amoniacal fue estable desde el día 15 y hasta el término de esta etapa, debido al pronto desarrollo de las bacterias nitrificantes y la baja carga hidráulica aplicada, por otra parte, la generación de nitratos se vio estable hasta después del día 45, día en el que la remoción de nitrógeno total también inició su estabilidad.

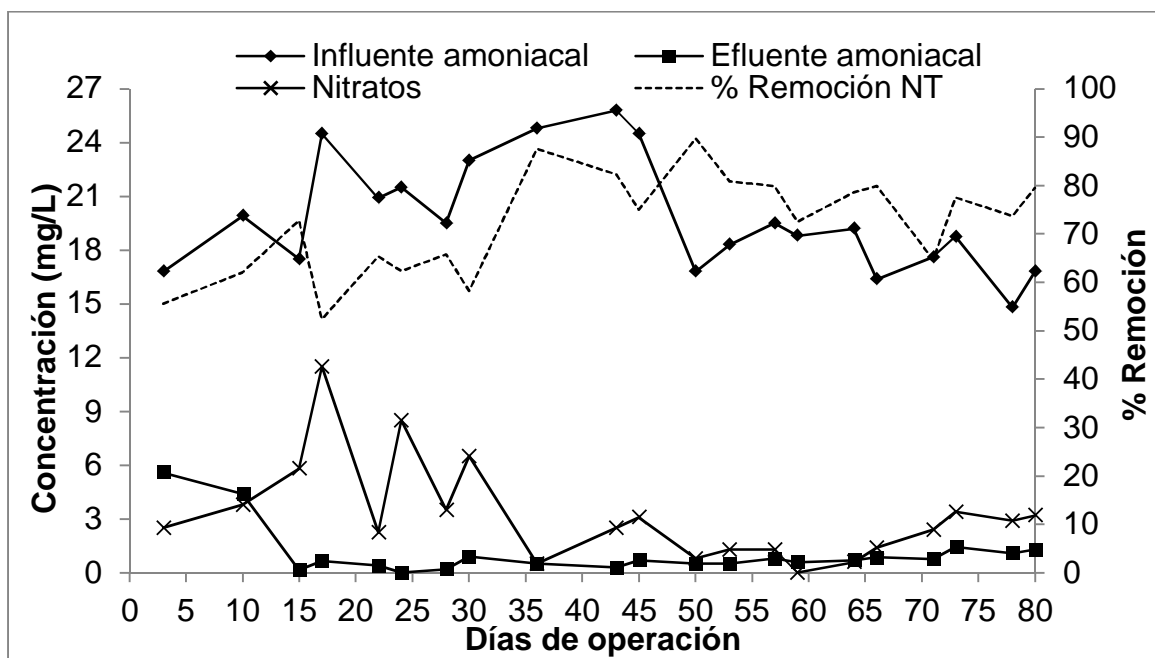


Figura 3.1.1.25 Remoción de nitrógeno amoniacal y proceso nitrificación/Desnitrificación para remoción de nitrógeno total

La Tabla 3.1.1.19 muestra el balance de masa de las distintas formas de nitrógeno en la operación del biofiltro durante los 80 días de estabilización.

Tabla 3.1.1.19. Balance de nitrógeno durante la estabilización del biofiltro.

Días de operación	Influyente N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	Efluente N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	Efluente N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	Efluente N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	Influyente NT (mg/L)	Efluente NT (mg/L)	% Remoción NT
3-45	21.7	1.25	2.81	4.59	26.69	8.66	67.2
	± 3.07	± 1.88	± 1.66	± 3.21	± 3.04	± 3.11	± 11.08
50-80	17.69	0.90	2.40	1.73	22.56	4.98	77.70
	± 1.49	± 0.33	± 1.71	± 1.17	± 1.87	± 1.26	± 6.50

En la tabla anterior, se puede apreciar cómo disminuye el valor de la desviación estándar para prácticamente todos los resultados después del día 50 y hasta el 80, lo cual comprueba la estabilización del sistema y el proceso de degradación biológica de nitrógeno en el agua residual por acción de la biopelícula.

La concentración promedio de fósforo total en el influente durante los 80 días de la primera etapa fue de 16.9 ± 4.91 mg/L y en el efluente fue de 9.7 ± 3.78 mg/L, esto significó una remoción promedio de 40 ± 18.8 %, estos valores indican que este parámetro no se estabilizó totalmente durante esta primera etapa, sin embargo, en la Tabla 3.1.1.20 se observa como después del día 45 se incrementa la remoción de este nutriente, justamente cuando la concentración de DQO aumentó considerablemente y esto se debe a la relación que existe entre el consumo de materia orgánica y la acumulación de polifosfatos en la célula bacteriana.

Tabla 3.1.1.20. Concentración y remociones promedio de fósforo total durante la etapa de estabilización

Días de operación	TRH (h)	Influyente PT (mg/L)	Efluente PT (mg/L)	% Remoción
3-45	7	14.4 ± 2.68	8.80 ± 2.46	38.00 ± 16.20
50-80	7	19.6 ± 5.45	10.70 ± 4.76	42.20 ± 22.00

En la Figura 3.1.1.26 se muestra el comportamiento del fósforo total durante la etapa de estabilización, a diferencia del nitrógeno y la DQO, la gráfica presenta fluctuaciones intensas durante los 80 días de operación. Los criterios necesarios para que se lleve a cabo la acumulación biológica de fósforo no pudieron presentarse en el biofiltro, por ejemplo, el área anaerobia que por la constante aireación no pudo ocupar un gran espacio en el biofiltro disminuyendo la cantidad de microorganismos acumuladores.

La remoción de fósforo pudo verse favorecida por el descenso de temperatura el cual se presenta con una diferencia de poco más de 5 °C, y como lo mencionan González y Wilderer (1991) la temperatura repercute en la liberación de fosfatos bajo condiciones anaerobias ya que a mayor temperatura se tiene menos liberación de ortofosfatos al medio.

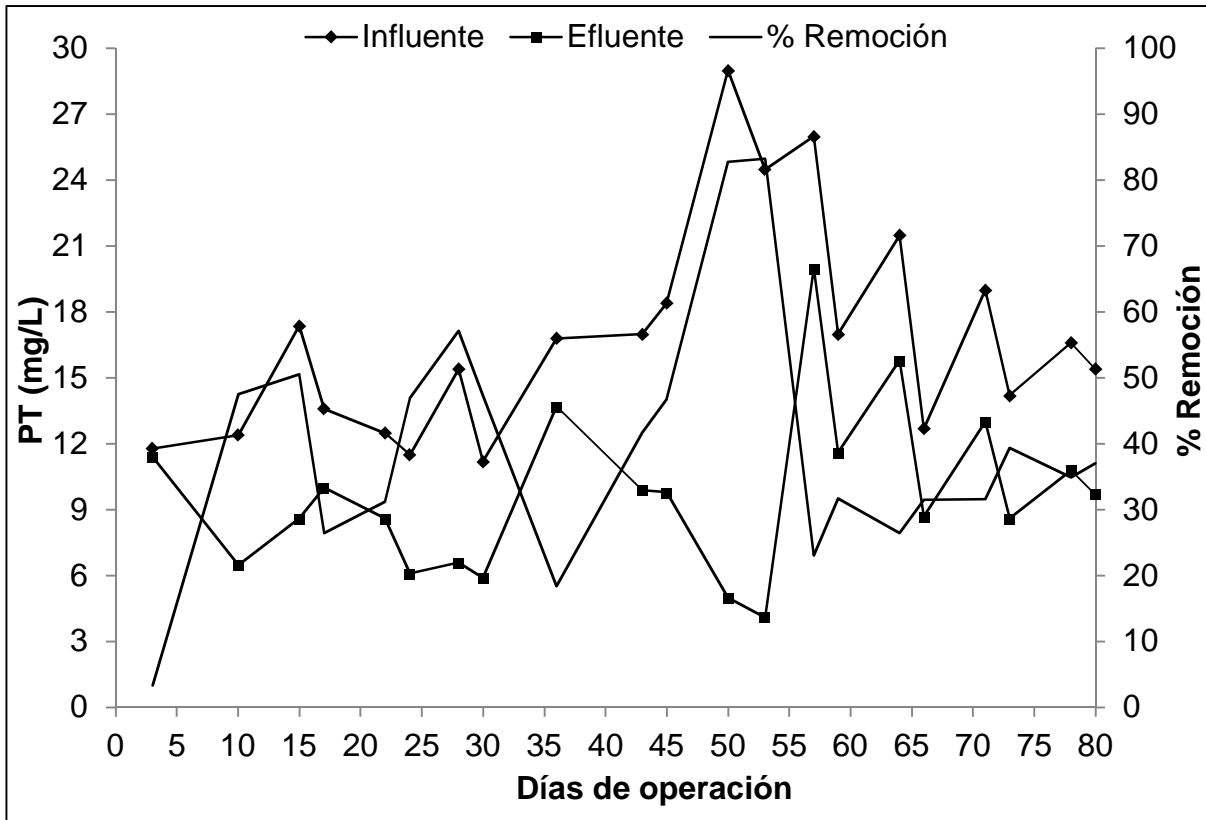


Figura 3.1.1.26 Variación de la concentración de PT y porcentaje de remoción durante la aclimatación del sistema

Etapa 2: Remoción de fármacos aplicando diferentes TRH

Una vez estabilizado el biofiltro durante la remoción de DQO, el agua residual fue fortificada con metformina (300 mg/L) y ciprofloxacino (20 mg/L) y se evaluó el desempeño del biofiltro aplicando tres diferentes cargas orgánicas con el objeto de determinar la variación en la remoción de los fármacos con diferentes condiciones de operación (Tabla 3.1.1.21). La variación del caudal se realizó hasta mostrar una remoción estable de los fármacos. El monitoreo de los fármacos se realizó diariamente en días hábiles durante un periodo de 103 días. Esta evaluación se inició una vez establecido y aplicado exitosamente el método de cuantificación de los fármacos, tarea que duró aproximadamente 3 meses y tiempo en el cual se realizaban mediciones aleatorias para comprobar el desempeño del sistema en cuanto a materia orgánica y nutrientes se refiere.

Tabla 3.1.1.21. Diferentes cargas aplicadas al biofiltro respecto al caudal de entrada

Parámetro	Caudal (L/d)		
	1.44	2.88	2.16
COS (gDQO/m ² d)	87.22±1.23	87.94±0.28	83.41±12.96
COV (gDQO/m ³ d)	208.8 ± 2.94	210.51±0.68	199.67±31.03
CHS (m ³ /m ² d)	0.18	0.37	0.27
CHV (m ³ /m ³ d)	0.41	0.82	0.62

En la tabla anterior se observa que el valor de la COS es muy parecido en las dos primeras cargas orgánicas aplicadas (87.22 gDQO/m²d y 87.94 gDQO/m²d) a pesar del cambio de caudal, esto se debió a que en los primeros días en que fueron adicionados los fármacos se incrementó la concentración de DQO en el influente, en parte por la aportación de los fármacos (aproximadamente 150 mg/L), ya que fueron adicionados en concentraciones elevadas y por otro lado la DQO propia del agua residual. Para esto fueron tomados los datos del análisis de dos muestras del influente en días distintos, uno antes de la adición de los fármacos y otro después de la adición de los fármacos. En este análisis se consideraron la DQO, NTU, SDT y conductividad debido a la relación que existe entre ellos, asimismo, al presentarse esta situación se analizó el efecto de la presencia de los fármacos con los nutrientes nitrógeno y fósforo.

En la Tabla 3.1.1.22. se observa que en ambas muestras se tiene una concentración similar de DQO, sin embargo, cuando se adicionan los fármacos se pierde la relación que tiene con la turbiedad, indicando una mayor demanda de oxígeno ante menor cantidad de materia suspendida, al mismo tiempo que se incrementa la concentración de SDT y la conductividad por la presencia de los fármacos disueltos en el agua residual. Ambas muestras mantienen en común el caudal de entrada de 1.4 L/d, por lo que la similitud entre las cargas orgánicas depende exclusivamente de la concentración de DQO, misma que se vio afectada por la adición de fármacos. En el caso de los nutrientes así como el pH se muestra que no causa ningún efecto la presencia de los fármacos en el influente ya que siguen presentando concentraciones similares a las obtenidas antes de adicionarlos.

Tabla 3.1.1.22. Comparación de parámetros

	Sin fármacos	Con fármacos
	25/Nov/2014	19/Mar/2015
DQO (mg/L)	443	489
UNT	204	84
SDT (mg/L)	318	448
Cond. (mS/cm)	654	903
NT (mg/L)	21.5	24
N-NH₄ (mg/L)	19	23.6
N-NO₂ (mg/L)	1	0
N-NO₃ (mg/L)	0.2	0.2
PT (mg/L)	21.5	12.5
pH	7.2	7.0

La concentración de los fármacos fue determinada en el influente y efluente del biofiltro, como se mencionó anteriormente, a los 23 días de haber sido adicionados los fármacos éstos no fueron cuantificados debido a la inconclusión del método analítico y por tal motivo, puede observarse que durante el lapso de 24 a 43 días de operación con los fármacos (con un caudal de 1.44 L/d y TRH de 7 h) ya existía una estabilización en la remoción de ambos compuestos, el porcentaje promedio de remoción fue de 82.88 ± 6.25 % de metformina con una concentración en el influente de 354.56 ± 21.98 mg/L y un efluente de 60.58 ± 21.33 mg/L y la remoción de 71.01 ± 6.22 % de ciprofloxacino con una concentración en el influente de 16.15 ± 3.20 mg/L y un efluente de 4.58 ± 0.82 mg/L (Figura 3.1.1.27 y 3.1.1.28).

A partir del día 44 se incrementó el caudal duplicando su valor, aumentando también la carga de contaminantes y manifestándose una alteración en la eficiencia de remoción para

ambos compuestos, en el caso de la metformina se disminuyó la eficiencia en aproximadamente 20% y el ciprofloxacino bajó prácticamente el 50%. Los porcentajes de remoción promedio obtenidos con un caudal de 2.88 L/d y TRH de 4 h, fueron de 76.26 ± 14.85 % de metformina y una concentración de 352.60 ± 15.75 mg/L en el influente y 43.98 ± 25.80 mg/L en el efluente, el ciprofloxacino fue removido en 41.16 ± 16.66 % con 15.45 ± 2.05 mg/L en el influente y 9.09 ± 2.52 mg/L de efluente. La disminución en la remoción pudo ser causada por la disminución del TRH al incrementar la carga hidráulica de $0.41 \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{d}$ a $0.82 \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{d}$, ya que disminuye el tiempo de contacto entre los contaminantes del agua y la biopelícula. Estadísticamente este fenómeno se comprueba a partir del análisis de varianza (Tablas 3.1.1.24 y 3.1.1.25) y la prueba de rangos múltiples que ofrece el programa statgraphics (Tablas 3.1.1.26 y 3.1.1.27), esta última se utiliza cuando la razón F en la tabla ANOVA indica diferencias significativas entre medidas muestrales y determina cuáles son significativamente diferentes entre sí, es decir el contraste entre las diferentes cargas aplicadas a partir de un intervalo de confianza para cada par de medidas (mínima diferencia significativa de Fisher).

La última fase, que fue operada con un caudal de 2.16 L/d y un TRH de 5 h, La remoción de los fármacos fue de 86.60 ± 7.47 % con un influente de 360.28 ± 22.30 mg/L y efluente de 43.98 ± 25.80 mg/L de metformina y la remoción de ciprofloxacino fue de 44.49 ± 11.55 % con un influente de 16.45 ± 1.50 mg/L y efluente de 9.00 ± 1.02 mg/L, en este caso, se disminuyó nuevamente la carga hidráulica de $0.82 \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{d}$ a $0.62 \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{d}$ y por lo tanto, al tener un valor intermedio se incrementa la remoción de ambos compuestos, la metformina es removida hasta en 92% mientras que el ciprofloxacino alcanza el 50% con un alto grado de estabilidad según indica el valor de la desviación estándar (Tabla 3.1.1.23).

Tabla 3.1.1.23. Valores promedio de concentración obtenidos en el influente y efluente del biofiltro y porcentajes de remoción por etapas

	TRH (h)	Días de operación	Concentración (mg/L)		Porcentaje de remoción (%)
			Influente	Efluente	
MTF	7	24-43	355.56 ± 21.98	60.58 ± 21.33	82.88 ± 6.25
	4	44-58	357.65 ± 12.62	126.70 ± 51.64	64.59 ± 14.00
		59-75	348.33 ± 17.31	47.72 ± 18.26	86.31 ± 5.33
CFX	5	78-88	341.53 ± 19.15	62.12 ± 18.32	81.89 ± 5.13
		89-103	375.62 ± 8.73	29.14 ± 21.40	92.28 ± 5.61
	7	24-43	16.15 ± 3.20	4.58 ± 0.82	71.01 ± 6.22
4	44-58	15.71 ± 2.38	9.86 ± 0.90	35.94 ± 11.08	
	59-75	15.23 ± 1.80	8.43 ± 3.24	45.58 ± 19.58	
5	78-88	15.19 ± 1.31	9.32 ± 1.42	37.73 ± 14.61	
	89-103	17.48 ± 0.46	8.73 ± 0.46	50.03 ± 2.47	

En las Figuras 3.1.1.27 y 3.1.1.28 se presenta el comportamiento de los fármacos durante 103 días de operación a partir de la adición de los mismos, en ésta se muestra el efecto que se produce al incrementar la carga hidráulica de entrada en el día 43 y su disminución el día 75. Las líneas verticales indican los cambios de caudal descritos en la Tabla 3.1.1.21.

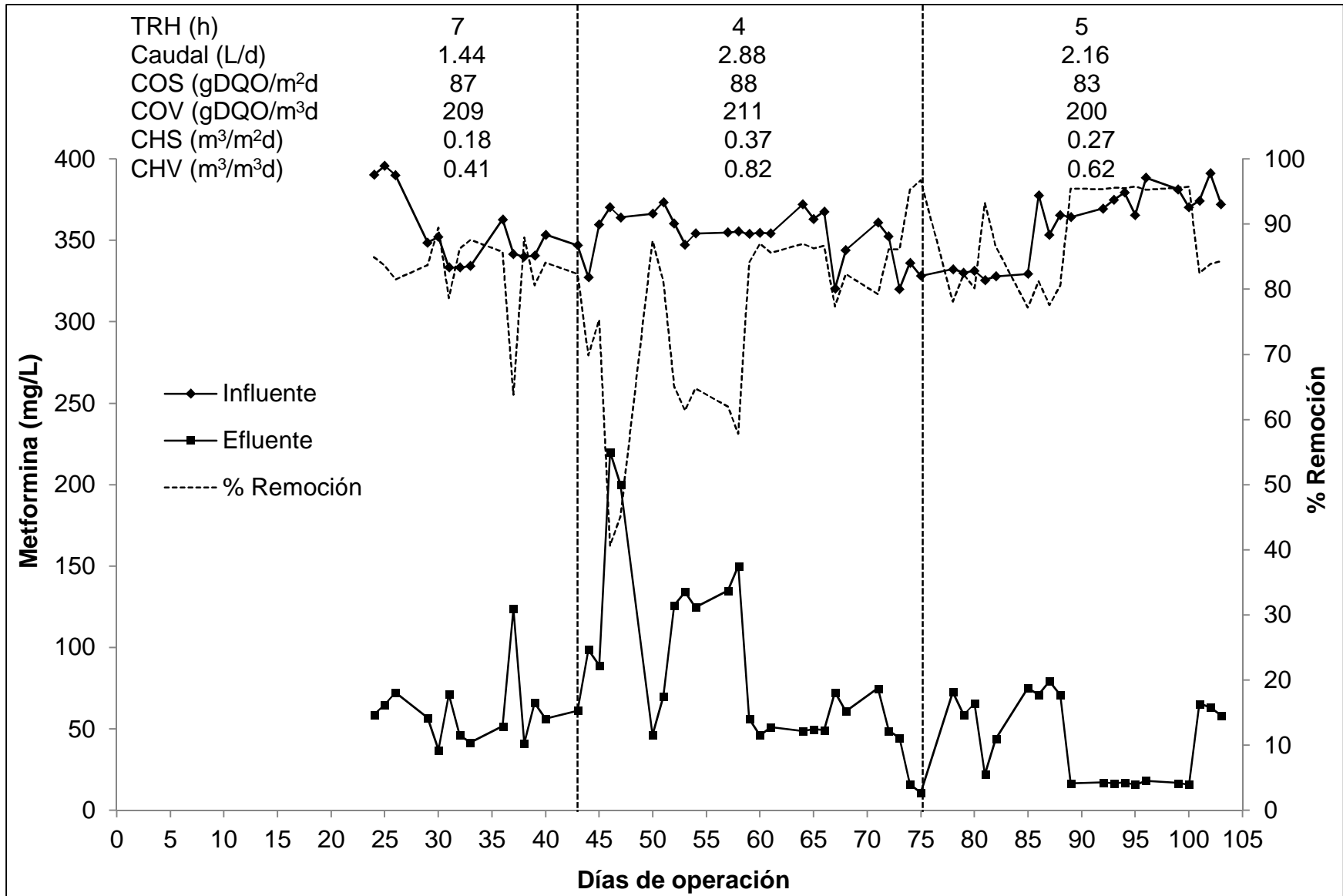


Figura 3.1.1.27. Variación de la concentración de metformina durante la operación del biofiltro

En la Figura 3.1.1.27 se muestra la evolución del biofiltro respecto a la remoción de metformina, durante los primeros días se aprecia la estabilidad en el sistema debido al tiempo en que se inició con el monitoreo, durante esta primera fase se mantuvo el TRH de 7 h con que se operó en la etapa de estabilización y adaptación al agua residual, sin embargo, hay un incremento en la carga orgánica por motivo de la aportación antes mencionada de DQO de los fármacos, esta fase fue monitoreada del día 24 hasta día 43 (indicado con una línea vertical punteada) de operación tras la adición de fármacos y presentó una remoción promedio de 82.88 ± 6.25 %.

El día 44 se analizó el cambio de carga hidráulica de 0.41 a $0.82 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{d}$ y el porcentaje de remoción se redujo de 82 a 69% en el caso de la metformina, este fenómeno se atribuyó principalmente a que el aumento de caudal disminuyó significativamente el TRH de 7 a 4 h limitando el contacto de los contaminantes con la biopelícula, sin embargo, como se observa en la gráfica el biofiltro se recuperó hasta estabilizarse nuevamente después del día 59 removiendo metformina hasta en 86%.

Por último, el día 75 marcado con una línea vertical punteada se realizó un cambio más a la carga hidráulica, esta ocasión disminuyéndolo de 0.82 a $0.62 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{d}$ y un TRH de 5 h, en esta fase no se afecta tan marcadamente la remoción de metformina como en la fase anterior, pudiendo ser debido a que el cambio de caudal fue menos brusco que el anterior y no consistió en disminuir el tiempo de contacto, es decir, favoreciéndolo nuevamente, esto se ve reflejado en las altas remociones de metformina, mismas que fueron las más elevadas durante toda la evaluación con valores de hasta 95%.

El análisis de varianza (Tabla 3.1.1.24) realizado para evaluar los resultados obtenidos durante la evaluación del biofiltro, indican que efectivamente existe una influencia significativa por el cambio del caudal de operación. El valor obtenido de la razón F es mayor que el valor establecido en tablas de referencia, que en este caso es de 5.01.

Tabla 3.1.1.24. Análisis de varianza aplicado a los resultados obtenidos de la cuantificación de metformina

ANOVA metformina				
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Razón F
Tratamientos	1425.94	2	712.97	5.91
Error	6635.06	55	120.64	
Total correlación	8061.00			

En la prueba estadística de múltiples rangos que se muestra en la Tabla 3.1.1.25 se observa el efecto de la carga hidráulica desde un punto de contraste entre cargas, es decir, se evalúa la interacción entre las variaciones de carga y, a partir de ella se estableció el punto con mayor diferencia respecto a los porcentajes de remoción alcanzados en cada fase de la evaluación.

Tabla 3.1.1.25. Prueba de múltiples rangos con 99% de confianza para la metformina

Prueba de múltiples rangos (99% de confianza)			
Contraste (TRH en h)	Significancia	Diferencia	+/- Límites
4 – 7		-6.618	9.86
4 – 5	*	-11.34	8.87

*** Diferencia Sig.**

En esta prueba se indica que la significancia se presenta en el cambio entre la segunda y tercera fase (cambio de TRH de 4 a 5 h) con un nivel de confianza de 99%, que es cuando el sistema aumentó prolongadamente los porcentajes de remoción de metformina, esto indica que la remoción de este compuesto se ve afectada ante cambios bruscos de hidrodinámica, disminución de la carga orgánica y tiempos cortos de residencia hidráulica.

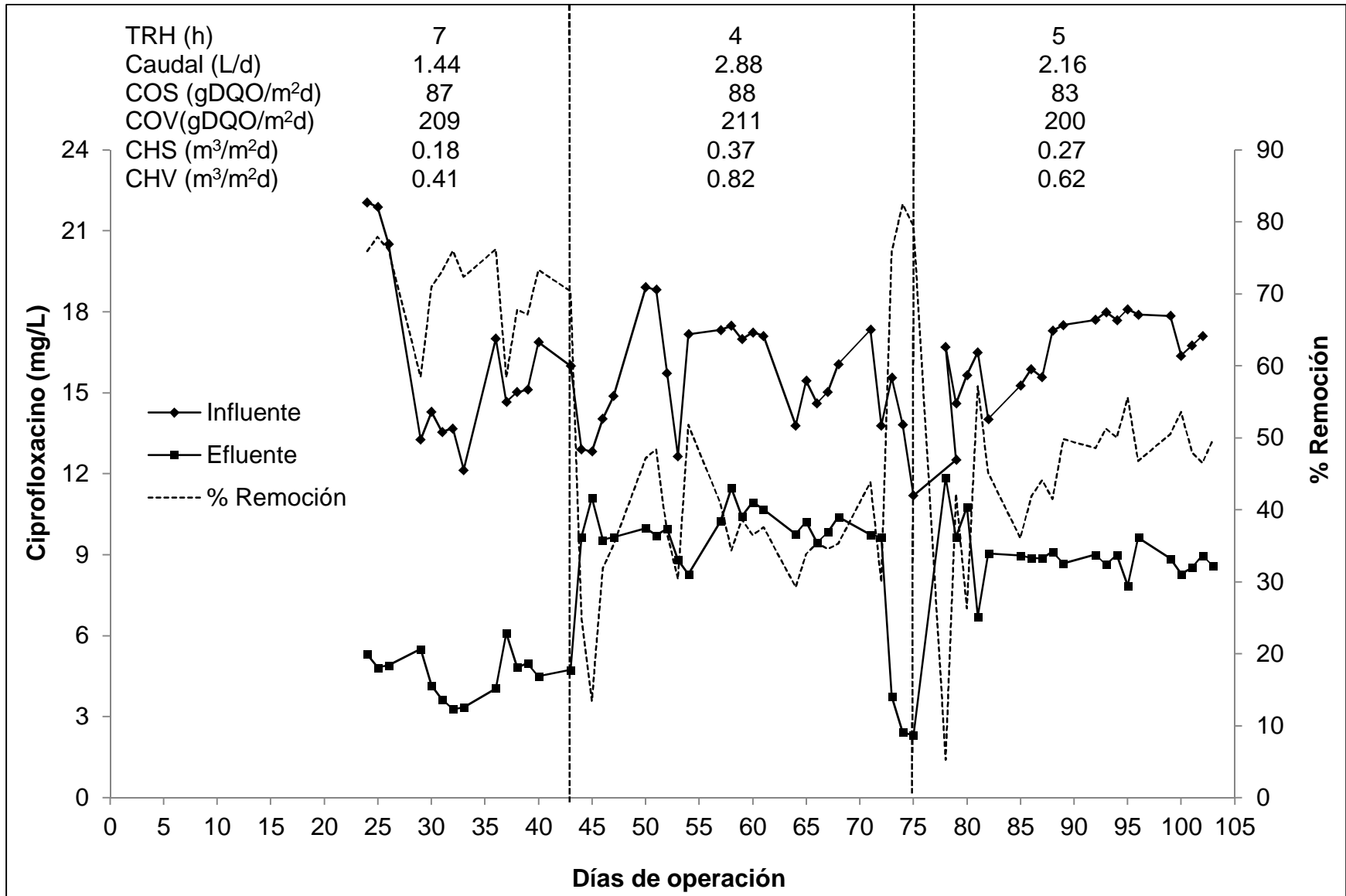


Figura 3.1.1.28. Variación de la concentración de ciprofloxacino durante la operación del biofiltro

En la Figura 3.1.1.28 se muestra la evolución del biofiltro respecto a la remoción de ciprofloxacino. A diferencia de la metformina que alcanzó su remoción de 82.88 ± 6.25 % durante la evaluación de la primera carga hidráulica aplicada, el ciprofloxacino se removió un 71.01 ± 6.22 % y de la misma forma que con la metformina su estabilidad en la remoción se atribuye al tiempo de operación antes de concretar el método analítico.

En el primer cambio de carga hidráulica aplicado el día 43 la remoción del compuesto se vio significativamente afectada alcanzando un valor de 13.47 % y se recuperó después del día 60, sin embargo, su estabilización fue menor que en el caso de la metformina y en la última fase, es decir, a partir del día 75 se obtuvo la mayor estabilidad de este compuesto con una remoción promedio de 44.49 ± 11.55 %.

El análisis de varianza (ANOVA) realizado para evaluar los resultados obtenidos durante la evaluación del biofiltro, indica influencia significativa al cambio de la carga hidráulica. El valor obtenido de la razón F es mayor que el valor establecido en tablas de referencia para ambos compuestos en este caso es de 5.01 (Tabla 3.1.1.26)

Tabla 3.1.1.26. Análisis de varianza aplicado a los resultados obtenidos de la cuantificación de ciprofloxacino

ANOVA ciprofloxacino				
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Razón F
Tratamientos	8645.45	2	4322.72	25.24
Error	9419.84	55	171.27	
Total correlación	18065.29			

La prueba de múltiples rangos aplicada a las remociones de ciprofloxacino se muestra en la Tabla 3.1.1.27, en ella se observa que la diferencia significativa se aplica en el cambio entre la primera y la segunda fase (cambio en el TRH de 7 a 4 h) con un nivel de confianza de 99%, esto indica que la remoción de este compuesto se ve afectada ante cambios bruscos de hidrodinámica, aumento de la carga orgánica y tiempos medios de residencia hidráulica, en los valores aplicados para este trabajo.

Tabla 3.1.1.27. Prueba de múltiples rangos con 99% de confianza para el ciprofloxacino

Prueba de múltiples rangos (99% de confianza)			
Contraste (TRH en h)	Significancia	Diferencia	+/- Límites
4 – 7	*	-29.84	11.74
4 – 5		-3.331	10.57

* Diferencia Sig.

El barrido de las lecturas realizadas para cuantificar a los fármacos se muestra en la Figuras 3.1.1.29 y 3.1.1.30 .

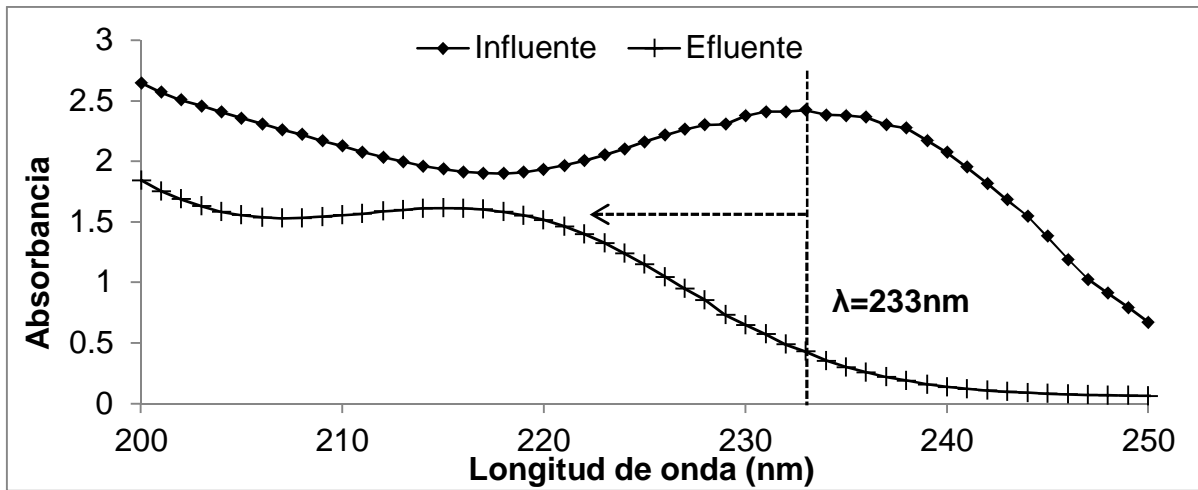


Figura 3.1.1.29 Espectro del influente y efluente del biofiltro en la región para identificar la metformina

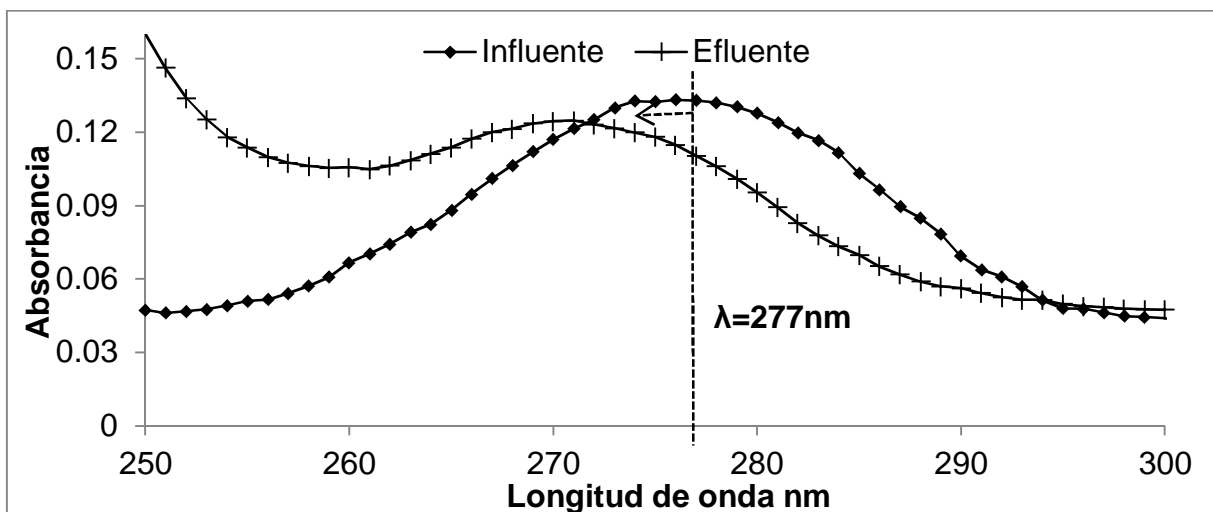


Figura 3.1.1.30 Espectro del influente y efluente del biofiltro en la región para identificar al ciprofloxacino.

En las Figuras 3.1.1.29 y 3.1.1.30 se muestra cómo las en el espectro del efluente hay un desplazamiento de la señal más intensa en la longitud de onda, la longitud de onda dominante de cada compuesto se representa con una línea vertical punteada, la flecha indica la dirección a la que se desplaza dicha señal. Este desplazamiento sugiere la formación de subproductos del proceso de biodegradación de los fármacos.

En un estudio realizado por Trautwein y Kümerer (2011) propusieron los posibles esquemas de fragmentación de la metformina a partir de la degradación aerobia incompleta, además, fue caracterizado el principal subproducto obtenido de la biodegradación de metformina, la guanilurea. Los resultados de la aplicación de la espectrometría de masas (MS/MS o MS2) en este estudio se muestran en la Figura 3.1.1.31 (Trautwein y Kümerer, 2011).

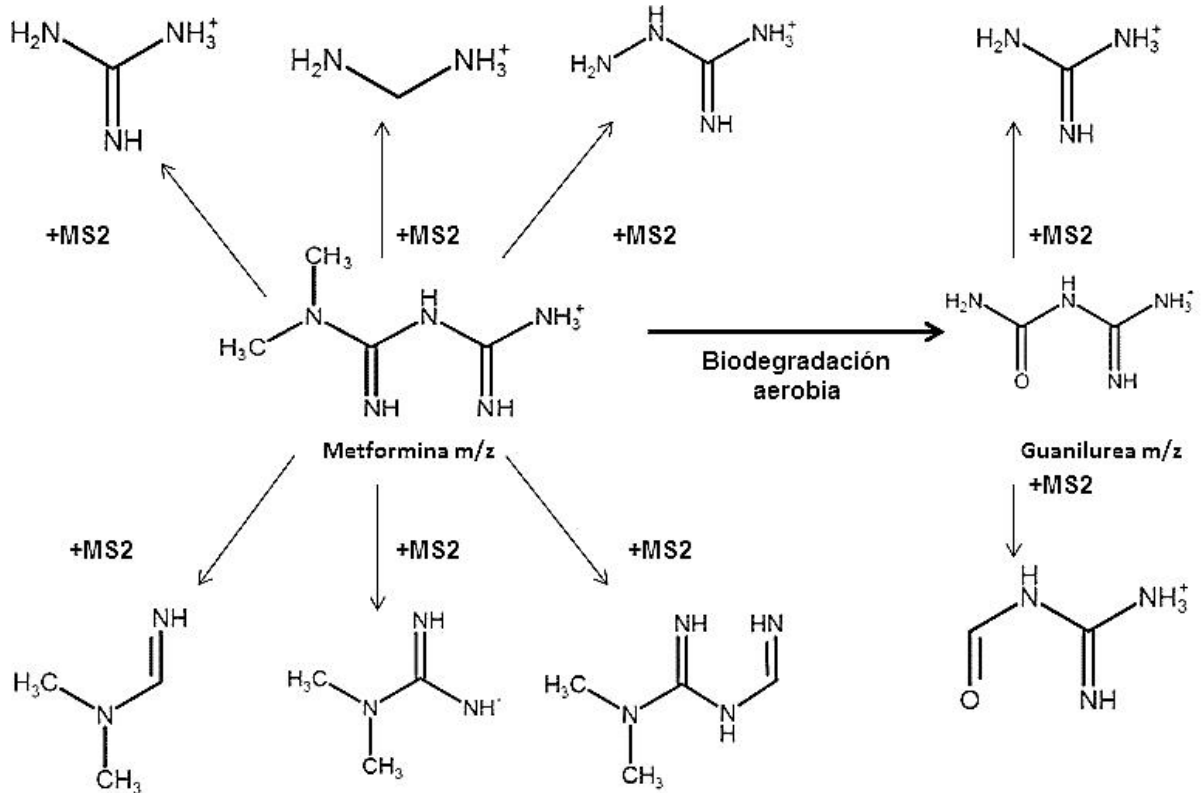


Figura 3.1.1.31 Esquema de posible fragmentación de metformina (MS/MS) y guanilurea (MS/MS)

En este mismo estudio, el análisis de las muestras a partir de la cromatografía líquida de alto rendimiento acoplada a espectrometría de masas de múltiples etapas (HPLC-MS(n)) se observó que la completa biodegradación de metformina produce guanilurea como el único y estable producto de transformación.

En el caso del ciprofloxacino no se encontró literatura que muestre los posibles subproductos obtenidos del tratamiento biológico de este compuesto, sin embargo, en la figura 4.17 el efluente también muestra un desplazamiento indicando la posibilidad de generación de productos de transformación en el biofiltro.

Factores que afectan la remoción de los fármacos

En la Figura 3.1.1.32 se muestra el efecto del pH sobre la remoción de metformina y ciprofloxacino.

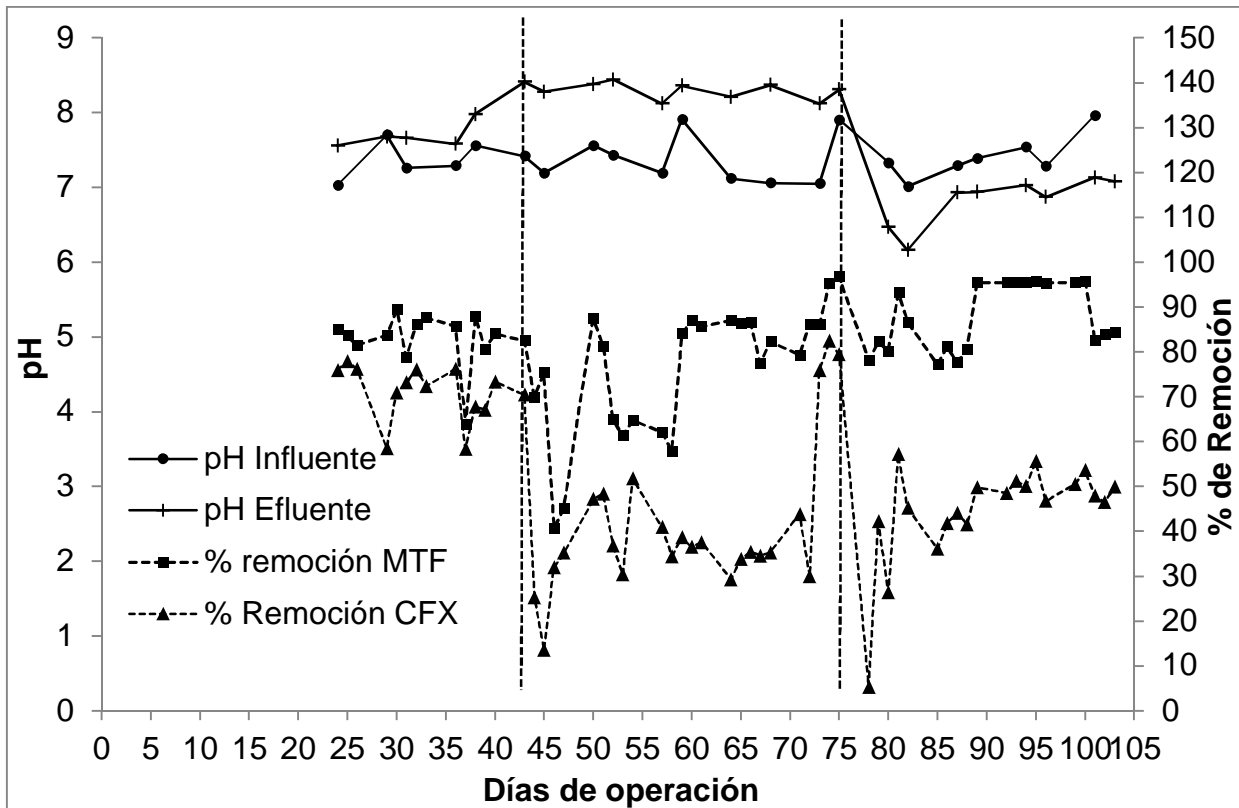


Figura 3.1.1.32 Efecto del pH sobre la remoción de fármacos

En la Figura 3.1.1.32 se muestra el comportamiento del pH durante la evaluación de la remoción de fármacos en el biofiltro, las líneas verticales punteadas indican los días en que se realizó un cambio de carga hidráulica que, aunque no tiene un efecto sobre el pH, anteriormente se demostró que si lo tuvo en la remoción de los fármacos, por lo tanto es un indicador indirecto del efecto que pudiese tener sobre el pH.

Durante los días 24 a 43 los valores de pH en el influente y efluente se mostraron similares (Influente 7.36 ± 0.26 y efluente de 7.69 ± 0.17 de pH), posteriormente del día 44 a 75 se registró un incremento notable en el pH del efluente de 8.3 ± 0.12 unidades y junto con esto la disminución de la remoción de ambos compuestos, como ya se mencionó, son varios los factores que intervienen en la remoción de contaminantes en el agua residual, sin embargo, de acuerdo con Dorival-García, et al., (2013) el pH tiene una influencia sobre la sorción de este tipo de contaminantes en condiciones aerobias y anóxicas, en ese estudio se determinó que el pH óptimo para una mayor sorción es de 7.4, por lo que concuerda el aumento del pH con la baja remoción registrada durante esta fase de evaluación, ya que la remoción en sí depende de la cantidad de contaminante que se adsorben y absorben en la biopelícula.

Por último del día 76 y hasta terminar la evaluación, el pH tuvo un descenso nuevamente hasta 6.8 ± 0.34 , sin embargo, en la gráfica se observa que este cambio brusco de pH no representa un problema para la remoción de fármacos, ya que en el caso de la metformina

es durante esta etapa que se alcanzaron las remociones más altas de toda la evaluación y el ciprofloxacino simplemente se mantuvo con remociones constantes y similares a los de la segunda fase.

En la figura 3.1.1.33 se muestra el efecto de la temperatura sobre la remoción de metformina y ciprofloxacino.

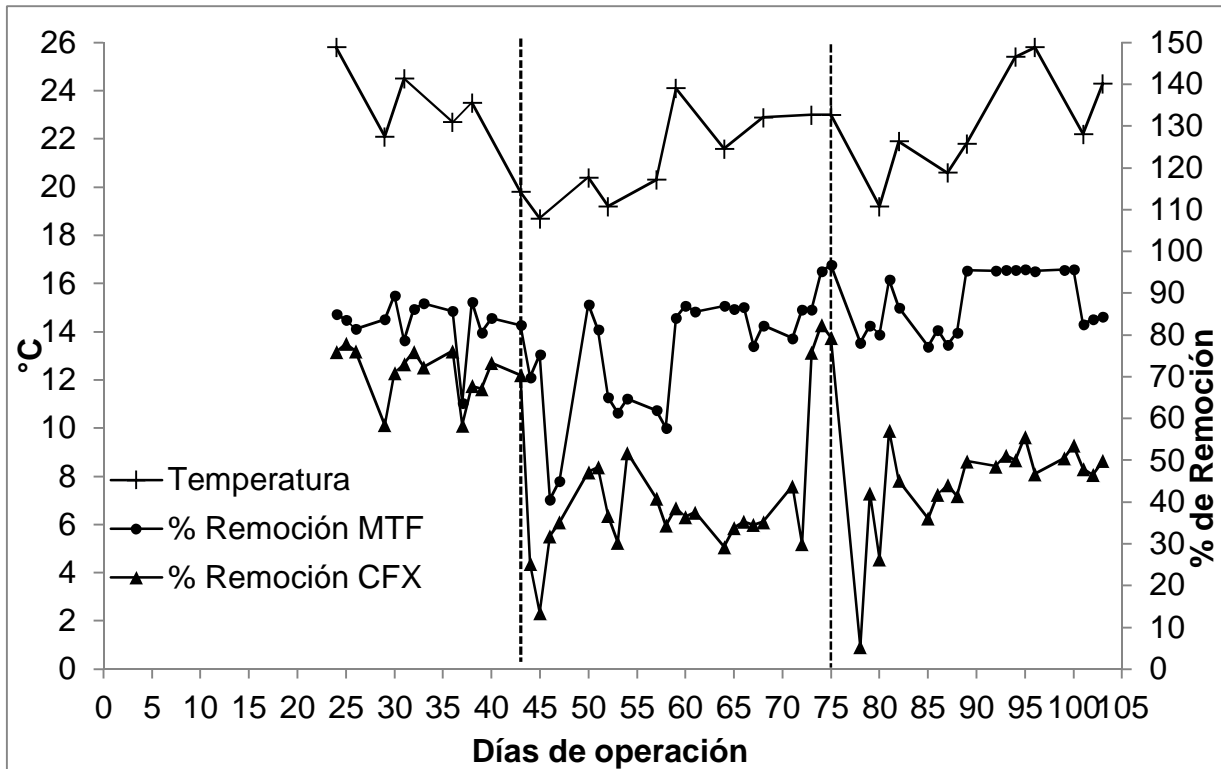


Figura 3.1.1.33 Efecto de la temperatura sobre la remoción de fármacos

La temperatura es un factor que al igual que el pH no depende ni se ve afectado por las variaciones de la carga hidráulica de manera significativa, sin embargo, de acuerdo con Dorival-García, et al., (2013) la temperatura y la DQO son factores decisivos en la remoción de antibióticos, en ese estudio se determinó que una remoción alta de ciprofloxacino ocurre a 38 °C. Por otro lado Trautwein y Kümerer (2011) realizaron pruebas de remoción aerobia de metformina a 20 °C.

En la Figura 3.1.1.33 se muestra que durante los primeros días la temperatura fue de 23.72 ± 1.47 °C, a partir del día 44 y hasta el día 75 de operación la temperatura promedio del agua residual fue de 21.3 ± 1.87 °C y durante la última fase de evaluación el influente ingresó con 22.65 ± 2.32 °C, temperaturas que en teoría favorecerían la remoción de metformina ya que en comparación con los estudios mencionados la temperatura se asemeja a las condiciones establecidas por Trautwein y Kümerer.

En la Figura 3.1.1.34 se muestra la remoción de los fármacos con respecto a la presencia de sólidos suspendidos.

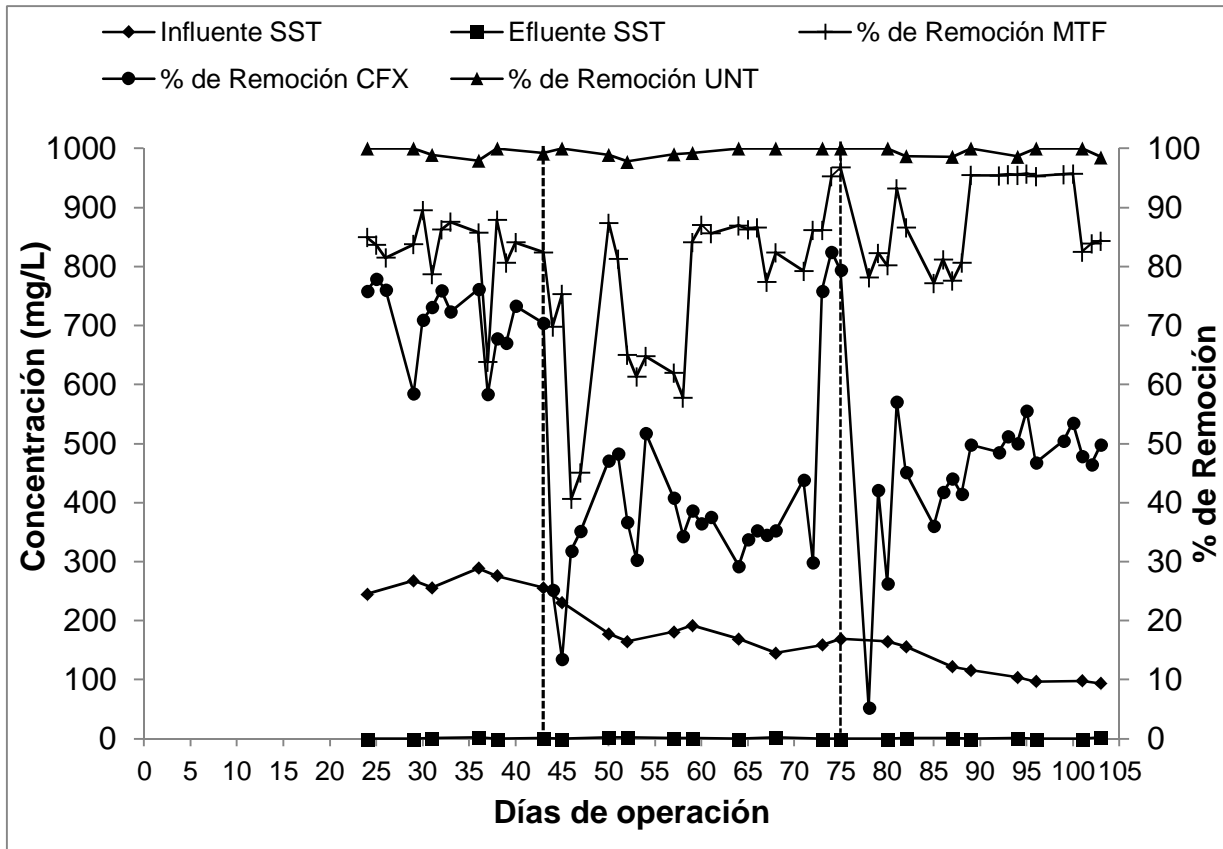


Figura 3.1.1.34 Concentración de SST y comparación con la remoción de fármacos

De acuerdo con la Figura 3.1.1.34 la concentración de SST fue disminuyendo constantemente durante las tres fases de la evaluación, durante los días 24 a 43 se cuantificó en el influente con una concentración media de 266 ± 17.1 mg/L, del día 44 a 75 fue de 185.5 ± 34.1 mg/L y la última fase presentó 119 ± 27.5 mg/L de SST, por otro lado la remoción de la turbiedad se mantuvo constante durante toda la evaluación con valores de <99%.

Ante las concentraciones registradas de SST se observa que durante la primera fase que presenta mayores remociones de ambos fármacos, esto pudo deberse al papel que juegan los sólidos en la adsorción y difusión de los compuestos en la biopelícula, en la segunda etapa se observó un descenso en la concentración de SST al igual que disminuyó la remoción de ciprofloxacino, de acuerdo con Dorival-García, et al., (2013) en un estudio del proceso de lodos activados, observaron que al aumentar la concentración de sólidos suspendidos se incrementó también la absorción y biodegradación de ciprofloxacino.

Efecto de la remoción de los fármacos sobre el nitrógeno

En un estudio realizado por González et al. (2014) evaluaron el efecto del ciprofloxacino sobre el proceso de nitrificación parcial sobre la biomasa de un biofiltro sumergido, utilizaron cuatro bioreactores operados en paralelo y adicionaron el antibiótico a 100 ng/L y 350 ng/L durante 30 días. Los resultados demostraron que a 100 ng/L la biomasa presenta una progresiva adaptación a la presencia del antibiótico en las condiciones de operación del reactor, mientras que a 350 ng/L se produce un decaimiento en el proceso de nitrificación parcial.

En el caso de la metformina no se encontró literatura que hiciera referencia a los efectos que tiene sobre el proceso de remoción de nitrógeno, sin embargo, las altas concentraciones adicionadas y la remoción obtenida demuestran que existió una transformación de su estructura química que favoreció el incremento de la concentración de este nutriente en forma de nitrógeno amoniacal, nitritos y nitratos, según las mediciones realizadas de estas formas de nitrógeno en el influente y efluente del biofiltro, lo anterior supone el hecho de que exista una inhibición de los microorganismos del biofiltro por la toxicidad de los nitratos y demás características no evaluadas durante la experimentación, sin embargo, los resultados indican que las condiciones de operación favorecieron la adaptación de los microorganismos en la biopelícula.

En la Figura 3.1.1.35 se muestran las concentraciones obtenidas de nitrógeno amoniacal, nitritos y nitratos obtenidas en el efluente del biofiltro durante la etapa de estabilización y posteriormente en la Figura 3.1.1.36 se presentan las concentraciones de estos mismos parámetros una vez adicionados los fármacos, las líneas verticales indican el cambio de carga hidráulica mencionado con anterioridad.

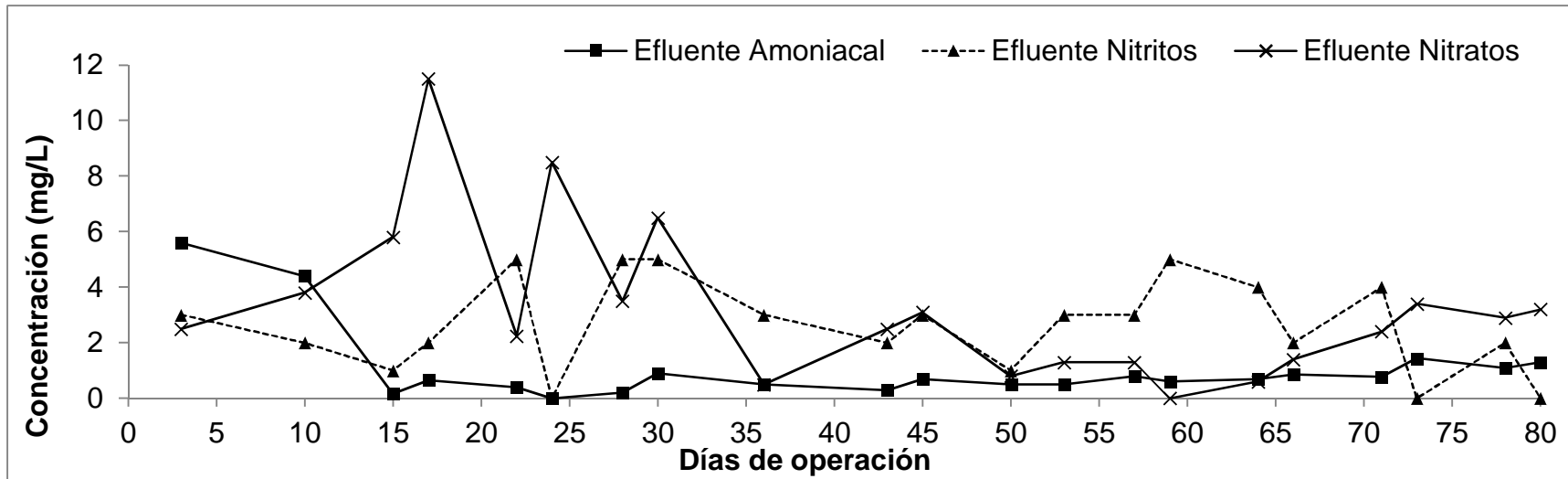


Figura 3.1.1.35 Concentración de formas de nitrógeno en el efluente del biofiltro sin la adición de fármacos

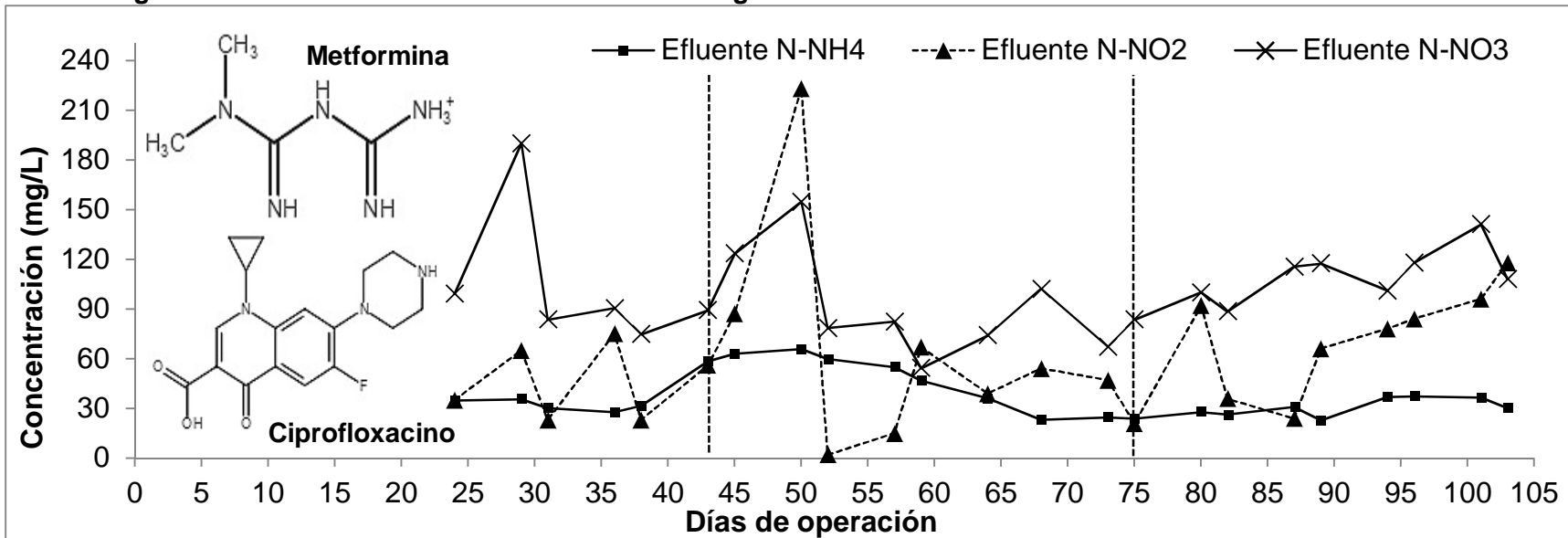


Figura 3.1.1.36 Concentración de formas de nitrógeno en el efluente del biofiltro con adición de fármacos

La comparación de las Figuras 3.1.1.35 y 3.1.1.36, es decir, antes y después de la adición de la metformina y el ciprofloxacino, se muestra un incremento en la concentración de las formas de nitrógeno a partir de la adición y biodegradación de los fármacos. El nitrógeno amoniacal presentó una concentración media de 1.12 ± 1.4 mg/L en el efluente antes de adicionar a los fármacos, mientras que nitritos se presentaba con 2.61 ± 1.65 mg/L y nitratos con 3.22 ± 2.81 mg/L en el efluente (Figura 3.1.1.35), después de la adición las concentraciones fueron de 37.6 ± 13.6 mg/L de amoniacal, 62 ± 46.2 mg/L de nitritos y 101.6 ± 30.4 mg/L de nitratos.

Los resultados obtenidos muestran que existe un incremento en la concentración de nitrógeno amoniacal en el efluente por encima del valor del influente, esto se debe posiblemente a que los productos de la degradación de los fármacos tienen en su estructura química nitrógeno detectable por el método para la cuantificación de nitrógeno amoniacal, este incremento se presenta únicamente después de haber adicionado los compuestos estudiados. Por otra parte, también es posible observar que aumenta la concentración de nitritos y nitratos en el efluente siendo el valor de este último mayor que el de nitritos, lo que indica que aún con el aporte de nitrógeno de los fármacos y el efecto que tienen sobre la biopelícula se propicia el proceso de nitrificación, sin embargo, al no ser posible la caracterización de los metabolitos farmacéuticos se vuelve imposible para efecto de este trabajo definir el efluente como no tóxico.

En la Tabla 3.1.1.27 se muestran las concentraciones promedio de fármacos y formas de nitrógeno cuantificadas en el influente y efluente del biofiltro en la segunda etapa de la evaluación, como se mencionó anteriormente la adición de fármacos presentó una aportación importante de nitrógeno en el efluente, es decir, una vez transformados y metabolizados por los microorganismos. Este fenómeno afectó principalmente a la cuantificación de nitrógeno total, la cual mostraba concentración excedida del límite de la técnica utilizada y por lo cual no se presenta en la tabla, sin embargo, como se observó en la Figura 3.1.1.36, el nitrógeno amoniacal, nitritos y nitratos muestran que el proceso de nitrificación continuó manifestándose durante las tres fases evaluadas al adicionar los fármacos.

Tabla 3.1.1.27. Concentraciones de fármacos y formas de nitrógeno durante la segunda etapa de evaluación

Días de operación	TRH (h)	Influyente (mg/L)				
		MTF	CFX	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻
24-43	7	356.61 ±24.46	16.19 ±3.63	23.90 ±1.42	0.20 ± 0.45	0.26 ± 0.18
44-75	4	351.28 ±15.21	15.40 ±2.00	23.10 ±4.02	0.70 ± 0.48	0.11 ± 0.14
76-103	5	361.75 ±21.88	16.66 ±1.21	24.90 ±3.41	0.50 ± 0.53	0.06 ± 0.09
Días de operación	Caudal (L/d)	Efluente (mg/L)				
		MTF	CFX	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻
24-43	7	60.42 ±24.22	4.54 ±0.92	32.00 ±3.26	44.20 ±24.31	107.50 ±46.90
44-75	4	81.38 ±50.47	8.72 ±2.77	45.60 ±4.02	61.10 ±62.28	90.90 ±29.27
76-103	5	42.47 ±25.58	8.84 ±0.79	31.10 ±3.41	74.25 ±31.32	111.20 ±15.81

Efecto de la remoción de los fármacos sobre la DQO

Con respecto al efecto que produjo la adición de fármacos sobre la DQO, se comentó anteriormente la aportación de DQO de estos compuestos al agua residual, este comportamiento se puede apreciar en la comparación de las Figuras 3.1.1.37 y 3.1.1.38 en donde la Figura 3.1.1.37 muestra las concentraciones obtenidas durante la estabilización del sistema al agua residual y la Figura 3.1.1.38 muestra las concentraciones obtenidas durante la etapa de evaluación del biofiltro adicionando los fármacos, cuya presencia se representa con las estructuras químicas correspondientes dentro del gráfico. Las líneas verticales representan el cambio de las cargas orgánica e hidráulica y los valores de dichas cargas se muestran en la Tabla 3.1.1.28 junto con los porcentajes medios de remoción obtenidos de DQO y ambos fármacos.

Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes,
nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para
cuencas hidrográficas del estado de Morelos (segunda etapa)
TC1504.1

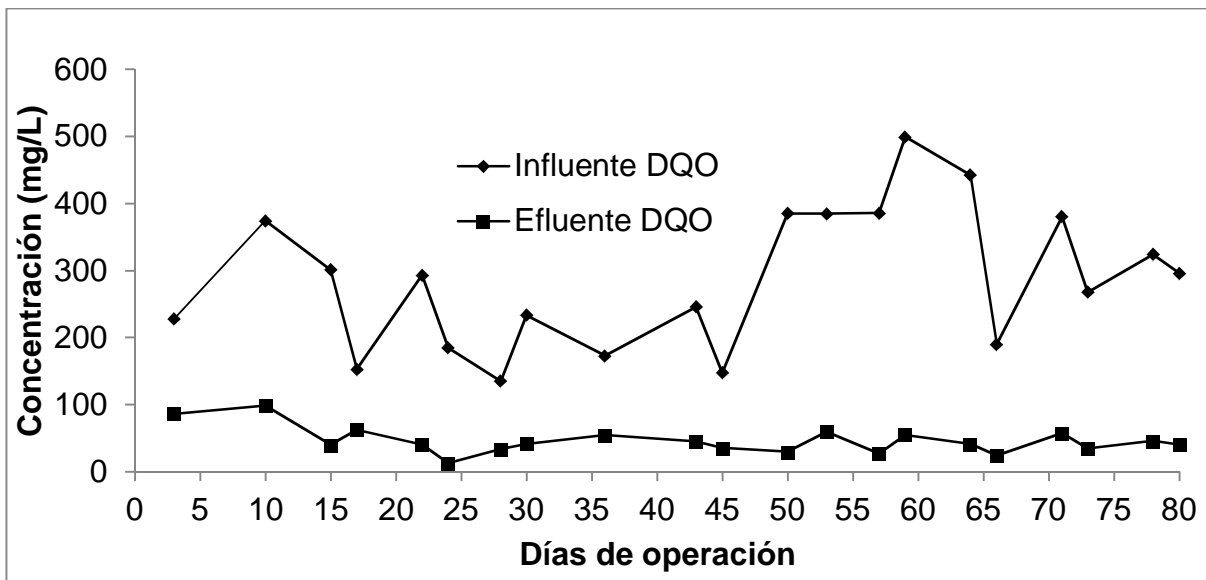


Figura 3.1.1.37 Concentraciones obtenidas de DQO durante la etapa de estabilización del biofiltro

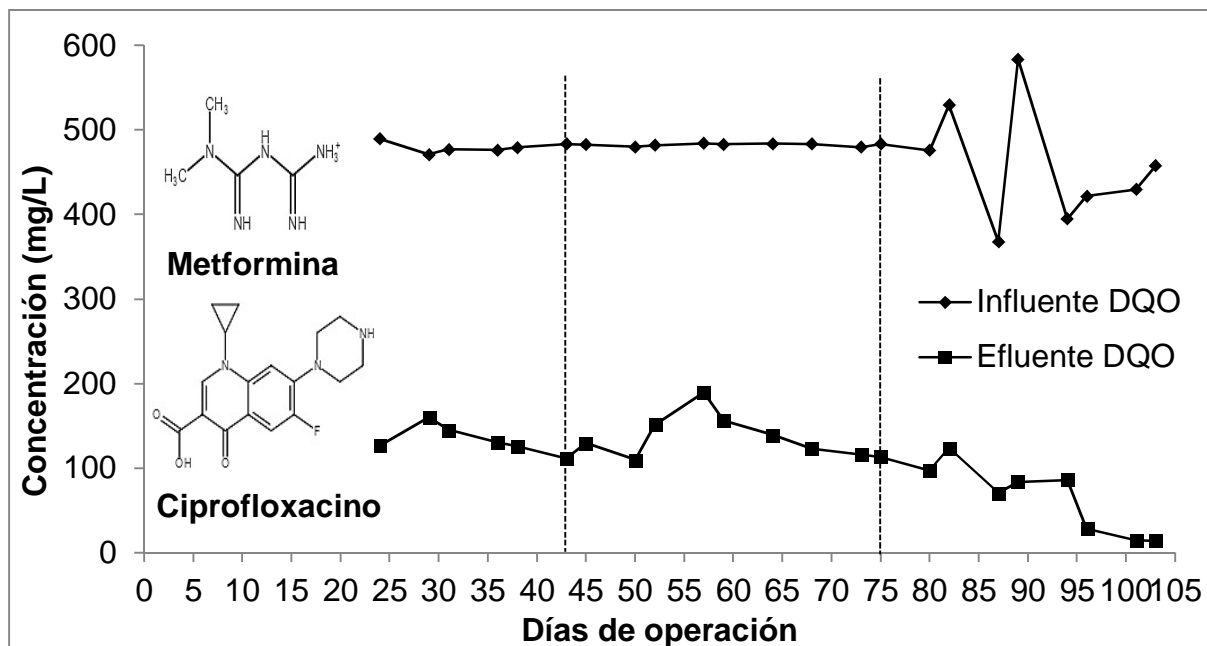


Figura 3.1.1.38 Concentraciones obtenidas de DQO durante la etapa de evaluación del biofiltro con la adición de fármacos.

La concentración media de DQO alcanzada durante la etapa de estabilización fue de 286.96 ± 104.42 mg/L en el influente y de 46.05 ± 19.92 mg/L en el efluente, mientras que en la etapa de evaluación con los fármacos la concentración media de DQO fue de 472.93 ± 41.86 mg/L en el influente y de 110.76 ± 44.89 mg/L en el efluente. Estas concentraciones indican que la remoción de DQO no se vio tan afectada por la presencia de altas concentraciones de los fármacos ni por la aplicación de diferentes cargas hidráulicas y TRH, este hecho también indica que no hubo

inhibición microbiana como lo reportaron González et al. (2014), posiblemente a que los microorganismos se adaptaron exitosamente a estos compuestos. Por otro lado el incremento en la concentración de DQO podría explicar el decaimiento en la remoción de ciprofloxacino, ya que según Dorival-García, et al., (2013) determinaron que un aumento en la concentración de la DQO disminuye la biodegradación de este fármaco. En el caso de la metformina, se sabe que su biodegradación aumenta la concentración del nitrógeno amoniacal, esto podría explicar el consumo de oxígeno y por lo tanto la remociones alcanzadas de DQO de hasta 95% ya que según Metcalf y Eddy (2003), indican que por cada gramo oxidado se requieren 4.75 g de O₂ y la oxidación del N-NH₄ se comprueba con el desarrollo del proceso de nitrificación observado en la Figura 3.1.1.36 y reforzando así la suposición de que hubo una exitosa adaptación microbiana a la presencia de altas concentraciones de fármacos.

Tabla 3.1.1.28. Parámetros de operación del biofiltro y remoción de DQO y fármacos durante la evaluación.

Días de operación	TRH (h)	COS (gDQO/m ² d)	CHS (m ³ /m ² d)	Remoción de DQO (%)	Remoción de MTF (%)	Remoción de CFX (%)
24-43	7	87.22	0.18	71.22	82.88	71.01
		±		±	±	±
		1.23		3.39	6.25	6.22
44-75	4	87.92	0.37	72.23	76.26	41.16
		±		±	±	±
		0.29		5.23	14.85	16.66
76-103	5	83.41	0.27	85.95	86.60	44.49
		±		±	±	±
		12.96		8.44	7.47	11.45

Efecto de la remoción de los fármacos sobre el fósforo

Durante la etapa de estabilización la concentración media del fósforo total fue de 16.9 ± 4.91 mg/L en el influente y de 9.7 ± 3.6 mg/L, lo que significó una remoción de 40 ± 18.8 %, posteriormente, al haber sido adicionados los fármacos la concentración media fue de 15.48 ± 2.49 mg/L en el influente y de 12.36 ± 3.2 mg/L en el efluente, lo que representa una remoción media de 21 ± 11.8 %. Al realizar la comparación de las Figuras 3.1.1.39 y 3.1.1.40 , se aprecia que a diferencia del nitrógeno y la DQO, los fármacos no reflejaron una alteración en la concentración normal de fósforo en el agua residual ni en el influente ni efluente del biofiltro, esto pudo ser porque las moléculas de los fármacos no contienen fósforo, sin embargo, se puede ver disminuido el porcentaje de remoción que pudo deberse al desequilibrio causado en los microorganismos como se describió anteriormente para el caso del nitrógeno y la DQO. En la Figura 3.1.1.40 se observa también que la remoción de fósforo se mantuvo estable a pesar de los cambios de carga hidráulica aplicados y manteniéndose así hasta terminar con la evaluación.

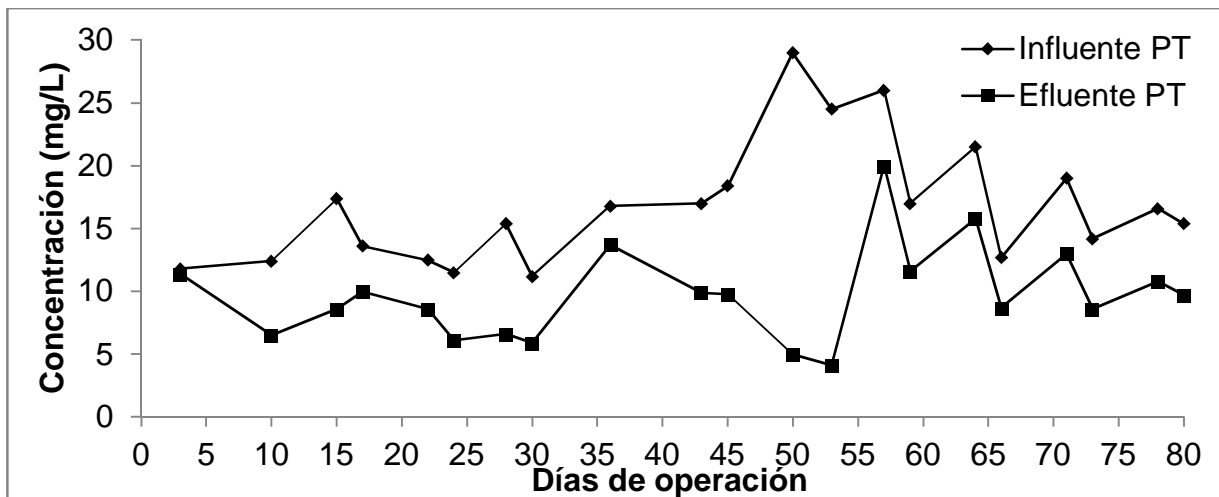


Figura 3.1.1.39 Concentraciones obtenidas de PT durante la etapa de estabilización del biofiltro

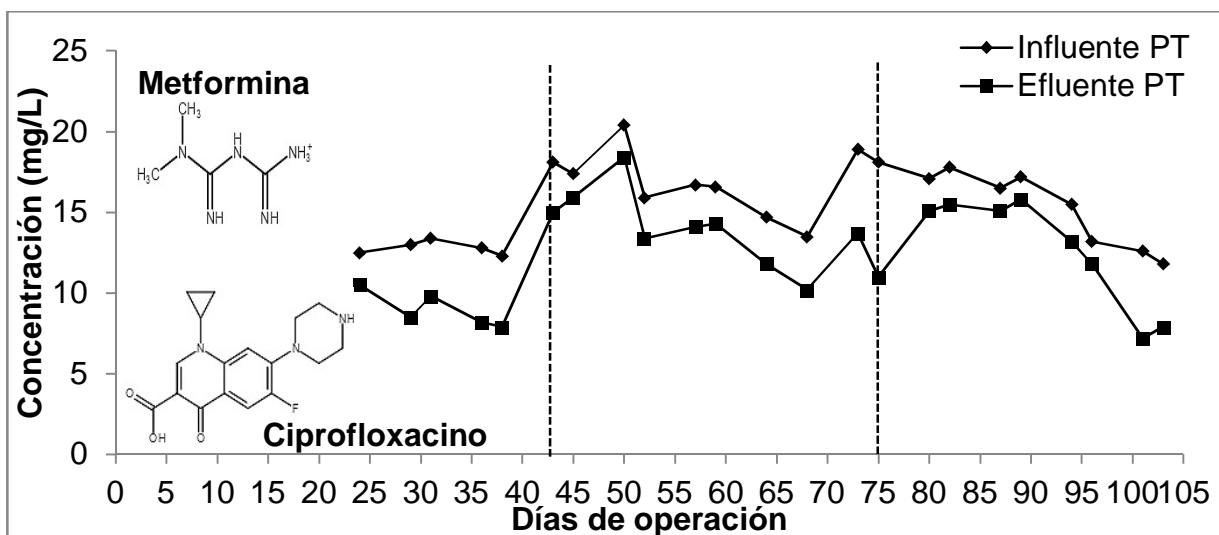


Figura 3.1.1.40 Concentraciones obtenidas de PT durante la etapa de evaluación del biofiltro con la adición de fármacos

De acuerdo con los resultados obtenidos en la evaluación del biofiltro, considerando su desempeño, la estabilidad y los porcentajes de remoción de la DQO, nutrientes y los fármacos, las mejores condiciones para obtener un desarrollo estable del sistema fueron las aplicadas durante la primera fase de la evaluación una vez adicionados los fármacos, es decir, operando el biofiltro con un caudal de 1.44 L/d, TRH de 7 h, una COS de 87.22 ± 1.23 gDQO/m²d, COV de 208.81 ± 2.94 gDQO/m³d, CHS de 0.18 y CHV de 0.41, bajo estas condiciones de operación se alcanzó una remoción promedio de 82.88 ± 6.25 % de metformina, 71.01 ± 6.22 % de ciprofloxacino, 71.22 ± 3.39 % de DQO, 29.8 ± 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.

Comparación con otros sistemas de tratamiento

En la Tabla 3.1.1.29 se muestran los resultados obtenidos en otros sistemas de tratamiento biológico respecto a los fármacos, DQO y nutrientes evaluados en el biofiltro empacado con *Ficus benjamina*, posteriormente en la Tabla 3.1.1.30 se muestra la comparación de resultados obtenidos por diferentes sistemas biológicos de tratamiento en la remoción de metformina y ciprofloxacino.

Tabla 3.1.1.29. Comparación de la remoción de materia orgánica y nutrientes en diferentes sistemas tratamiento biológico

Sistema	Parámetro	Máxima remoción alcanzada	Autor
Filtro biológico aerobio	DQO	94 %	Domínguez, 2012
	N-NH ₄	56 %	
	PT	26 %	
Lodos activados convencional	DQO	92 %	González y Saldarriaga, 2008
	N-NH ₄	87 %	
	PT	83 %	
Humedal Artificial	DQO	30 %	Vera, et al., 2010
	N-NH ₄	55 %	
	PT	15 %	
Sistema UTC híbrido (University Cape Town)	DQO	90 %	Saldarriaga, et al., 2009
	N-NH ₄	85 %	
	PT	95 %	
Biodisco	DQO	45 %	Su, et al., 2015
	N-NH ₄	40 %	
	PT	---	
Biofiltro con <i>Ficus benjamina</i>	DQO	90 %	---
	N-NH ₄	99 %	
	PT	40 %	

Tabla 3.1.1.30. Comparación de remociones alcanzadas por diferentes sistemas de tratamiento biológico respecto a los fármacos estudiados

Sistema	Parámetro	Remoción máxima alcanzada	Autor
Filtros percoladores	Metformina	77 %	Santos, et al., 2013
	Ciprofloxacino	70 %	
MBR anaerobio	Metformina	<99 %	Monsalvo, et al., 2013
Lodos activados – MBR	Ciprofloxacino	52.8 %	Dorival-García, et al., 2012
MBR anaerobio con lecho fluidizado – sistema de carbón activado granular	Ciprofloxacino	Fase 1.- 89.4 % Fase 2.- ND (100%)	Dutta, et al., 2014
Sistema	Ciprofloxacino	80 %	Jelic', et al., 2012

Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes, nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para cuencas hidrográficas del estado de Morelos (segunda etapa)
TC1504.1

convencional de lodos activados			
Composteo	Ciprofloxacino	100 %	Motoyama, et al., 2011
Biofiltro empacado con <i>Ficus benjamina</i>	Metformina	89.5 %	---
	Ciprofloxacino	77.9 %	

En las tablas anteriores se muestra la efectividad del biofiltro empacado con ficus para remover contaminantes incluso mejor que sistemas combinados, por lo tanto se convierte en una opción económica para su implementación en el tratamiento de aguas residuales.

3.3 Generación de energía

DESARROLLO DE UN SISTEMA ELECTRÓNICO PARA EL MONITOREO DE UN STACK DE 40 CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS

A partir de la Figura 7, el diseño de la interfaz gráfica para monitorear un stack de 40 CCM tiene 4 principales funciones de operación:

- Monitorear cada una de las CCM, todas en el mismo instante de tiempo y en tiempo real.
- Monitorear la conexión en serie de las 40 CCM.
- Monitorear la conexión en paralelo de las 40 CCM.
- Monitorear a), b) y c) conectando cargas resistivas, configuradas por un prototipo de banco de resistencias programables.

Las cuatro funciones de operación mencionadas están ilustradas en la Figura 3.1.1.41, donde la pantalla principal contiene 4 pestañas, las cuales cada una representa una de las funciones de operación de la interfaz gráfica.

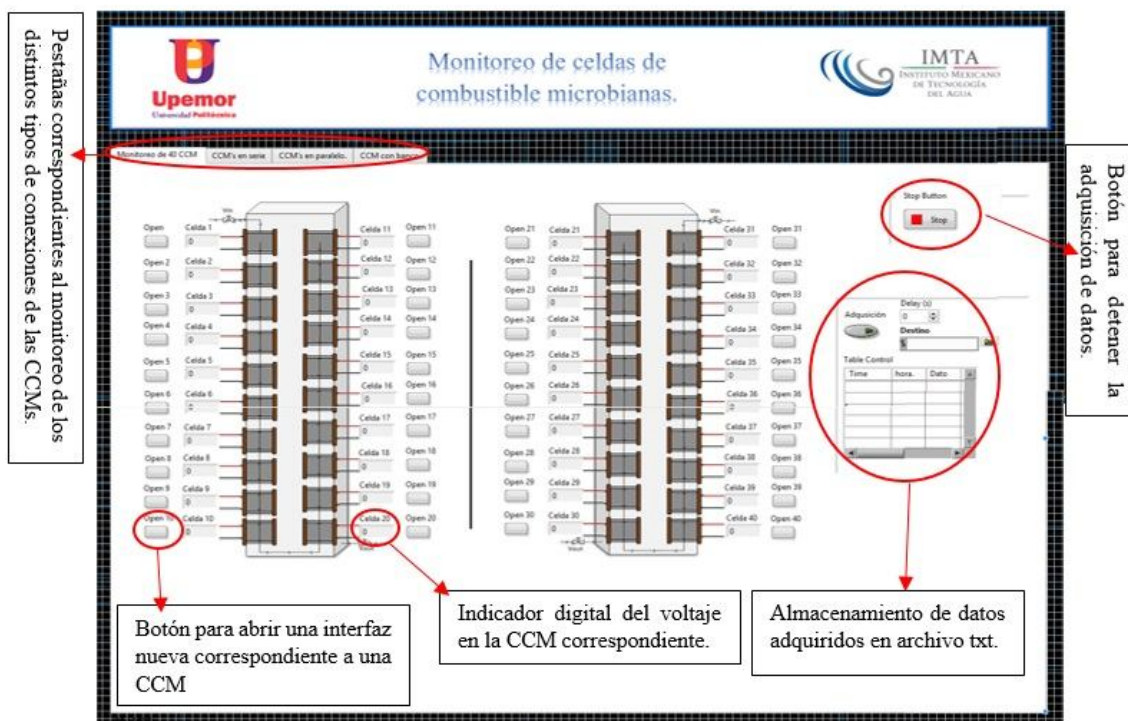


Figura 3.1.1.41 Interfaz principal para monitoreo de 40 CCM

La Figura 3.1.1.41 muestra la pantalla principal de la Interfaz Gráfica para monitorear el stack de 40 CCM. En esta pantalla principal se encuentran 40 indicadores digitales que visualizan los diferentes niveles de voltaje de las 40 CCM medidas de forma independiente. En la misma pantalla principal a un costado de cada uno de los indicadores está ubicado un botón encargado de abrir una pestaña que provee de información en tiempo real de cada CCM, tal como se observa en la

Figura 3.1.1.42. La Figura 3.1.1.42 incorpora tres indicadores de voltaje: indicador digital, indicador analógico e indicador gráfico. Este último es útil debido a que es usado para observar las variaciones del nivel voltaje que tiene cada una de las CCM y su comportamiento conforme esté funcionando la CCM. Además, el indicador gráfico apoya a la caracterización de las CCM ante cambios del agua residual con la que se alimenta la CCM. Aunado a lo anterior, la pantalla de la interfaz gráfica tiene dos indicadores de advertencia, las cuales son: led rojo y led verde. El primero indica cuando la producción de voltaje supera los 0.4 V y el segundo indica cuando la producción de voltaje este por debajo de los 0.4 V.

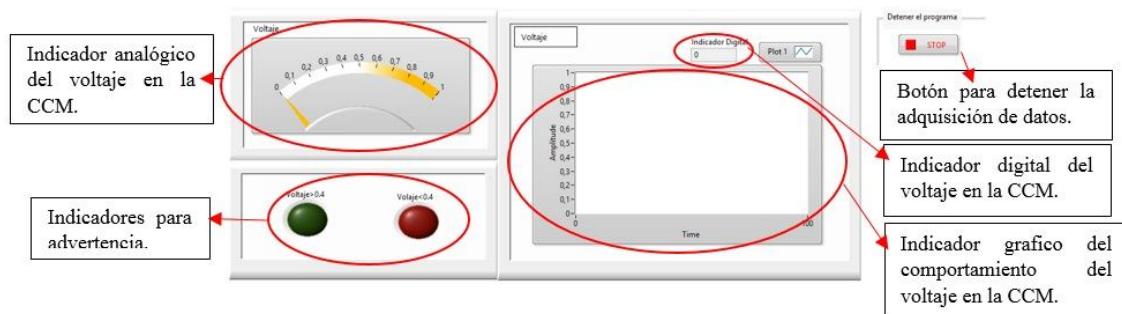


Figura 3.1.1.42 Interfaz gráfica para una sola CCM

La Figura 3.1.1.43 muestra la segunda pestaña para monitorear las 40 CCM conectadas en serie. Esta pestaña despliega el comportamiento de los niveles de voltaje, corriente y potencia. Los elementos que integran esta interfaz gráfica son: indicador analógico, indicador digital e indicador gráfico. Además cuenta con un control numérico para programar los perfiles de carga del prototipo del banco de resistencias programables, mismas que están conectadas al stack de 40 CCM.

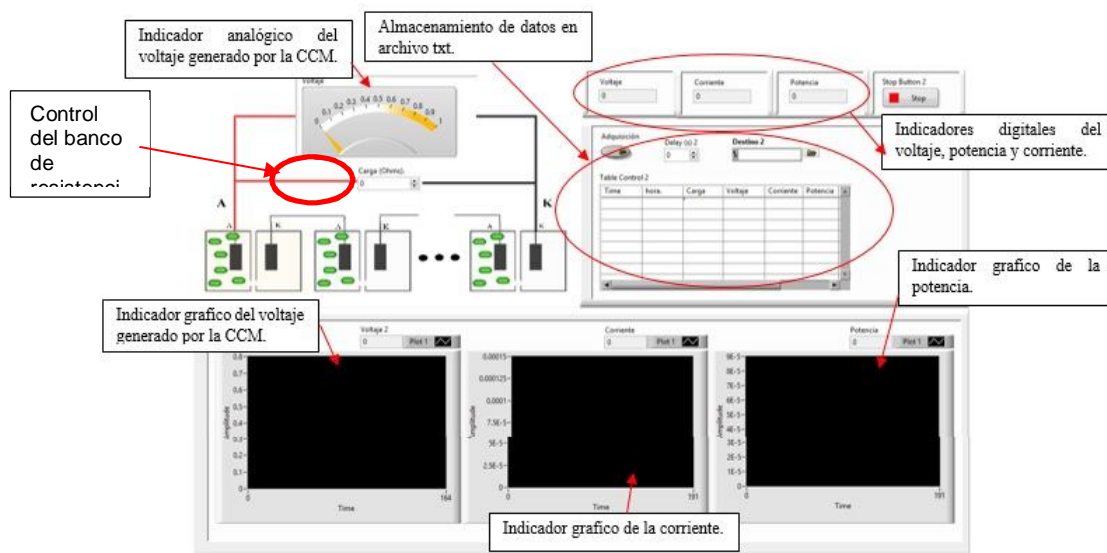


Figura 3.1.1.43 Interfaz Gráfica para monitoreo de las 40 CCM conectadas en serie

La Figura 3.1.1.44 muestra la tercera pestaña para monitorear las 40 CCM conectadas en paralelo. Esta pestaña permite visualizar el comportamiento de los niveles de voltaje, corriente y potencia.

Además cuenta con un control numérico para programar los perfiles de carga del prototipo del banco de resistencias programables, mismas que están conectadas al stack de 40 CCM.

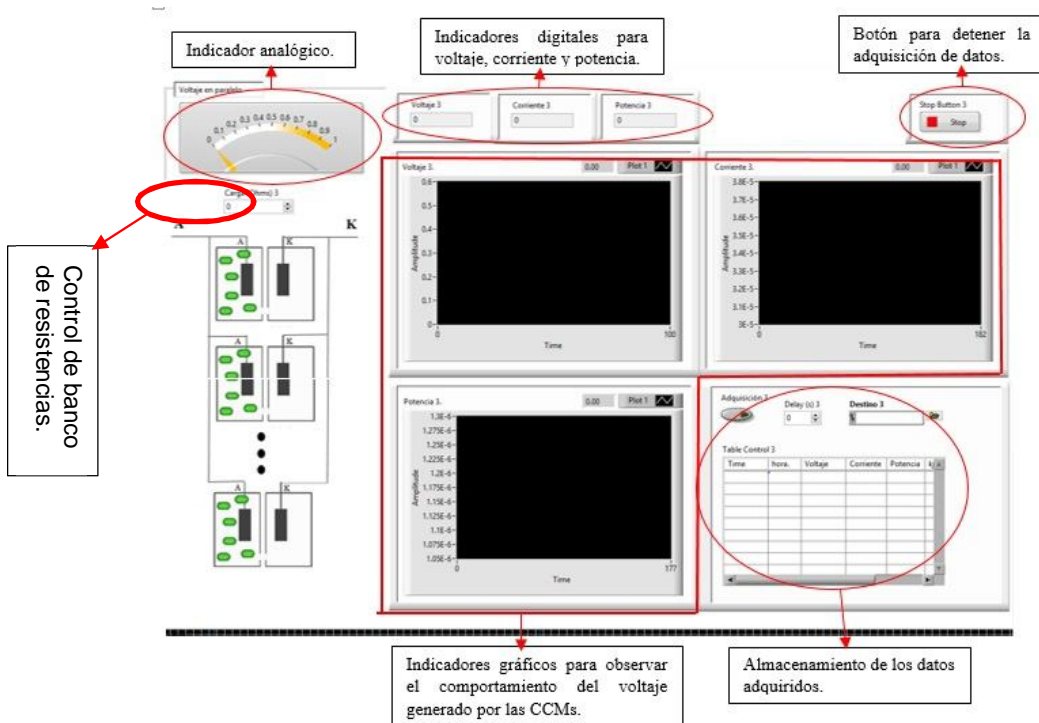


Figura 3.1.1.44 Interfaz gráfica para monitoreo de las 40 CCM conectadas en paralelo

La Figura 3.1.1.45 muestra la cuarta pestaña para programar los perfiles de cargas resistivas a través del prototipo de banco de resistencias programables conectadas a una sola CCM. Esta pestaña permite visualizar la variación de los niveles de voltaje, corriente y potencia. Las variaciones de los niveles de voltaje son visualizados usando un indicador gráfico, un indicador digital y un indicador analógico.

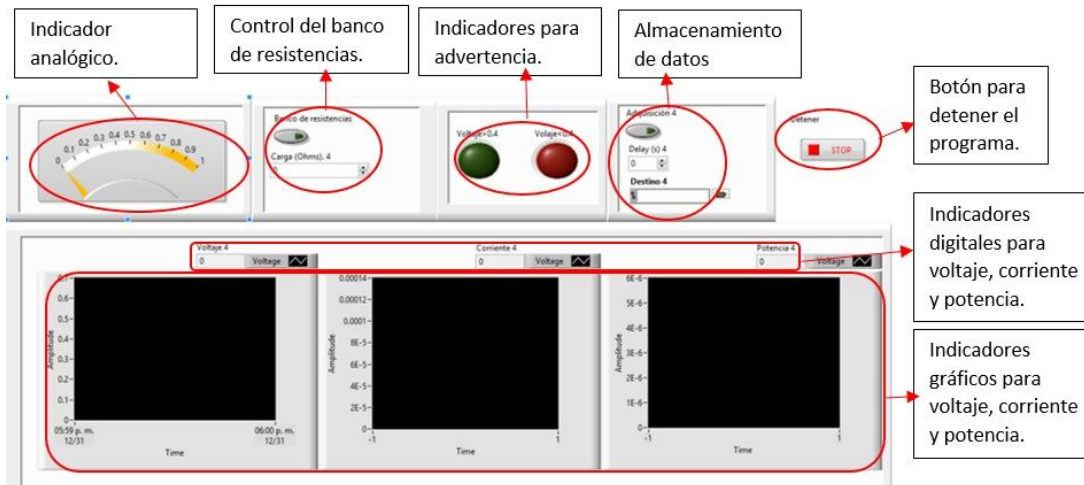


Figura 3.1.1.45 Interfaz gráfica para el control del banco de resistencias en una sola CCM

En cada pestaña de la interfaz gráfica tiene la capacidad de almacenar la lectura de los datos medidos en un archivo electrónico en formato txt. El usuario tiene la libertad de elegir el destino en la que el archivo electrónico será guardado y además puede manipular los instantes de tiempo en el que cada dato puede ser guardado. En los datos guardados en el documento electrónico txt incluyen: fecha, hora, carga asignada con el banco de resistencias, voltaje, corriente y potencia. La Figura 3.1.1.46 muestra la parte de la interfaz encargada de almacenar los datos.

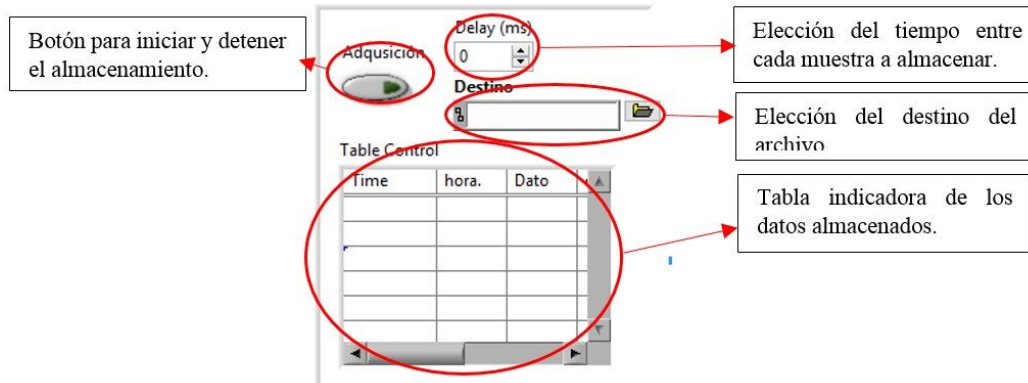


Figura 3.1.1.46 Parte de la interfaz encargada del almacenamiento de datos adquiridos

Diseño de tarjetas electrónicas

Una parte fundamental en la implementación de la interfaz gráfica en el stack de 40 CCM es el diseño de las tarjetas electrónicas para recopilar todos los voltajes producidos por las 40 CCM. El diseño de las tarjetas electrónicas redujo el número y longitud de los alambres utilizados para medir los niveles de voltajes de cada CCM. Para esto fueron diseñadas tres tarjetas electrónicas, las cuales fueron:

- Tarjeta electrónica para recopilación de las 40 señales de voltaje de las 40 CCM de forma independiente, las cuales cuentan con un ánodo y un cátodo. Esta tarjeta es indispensable para comunicar la tarjeta de adquisición de datos y stack de 40 CCM.
- Tarjeta electrónica para realizar la conexión en serie de las 40 CCM. Esta tarjeta facilita realizar pruebas en las CCM con conexión en serie y su desempeño ante condiciones de carga y sin carga resistiva. Esta tarjeta permite comunicar la tarjeta de adquisición de datos y la conexión en serie de las 40 CCM.
- Tarjeta electrónica para realizar la conexión en paralelo de las 40 CCM. Esta tarjeta facilita realizar pruebas en las CCM con conexión en paralelo y su desempeño ante condiciones de carga y sin carga resistiva. La tarjeta es indispensable para comunicar tarjeta de adquisición de datos y la conexión en paralelo de las 40 CCM.

La Figura 3.1.1.47 ilustra un diagrama a bloques de la implementación del sistema de banco de pruebas para el monitoreo de CCM, donde puede observarse la colocación de las tarjetas electrónicas dentro del sistema de monitoreo en tiempo real del stack de 40 CCM. Las conexiones que implica el sistema de monitoreo consiste en conectar las CCM a una tarjeta electrónica que posteriormente están conectadas al prototipo del banco de resistencias programables y este debe estar conectado a un puerto de entrada analógica de la tarjeta de adquisición de datos DAQ1. En caso de no usar el banco de resistencias programables las tarjetas electrónicas para la conexión

en serie y paralelo de las CCM deben estar conectadas de forma directa al puerto de entrada analógico de la tarjeta de adquisición de datos DAQ1. Finalmente la DAQ estará conectada a un puerto USB de la computadora para que la interfaz gráfica pueda leer los niveles de voltaje de las diferentes CCM.

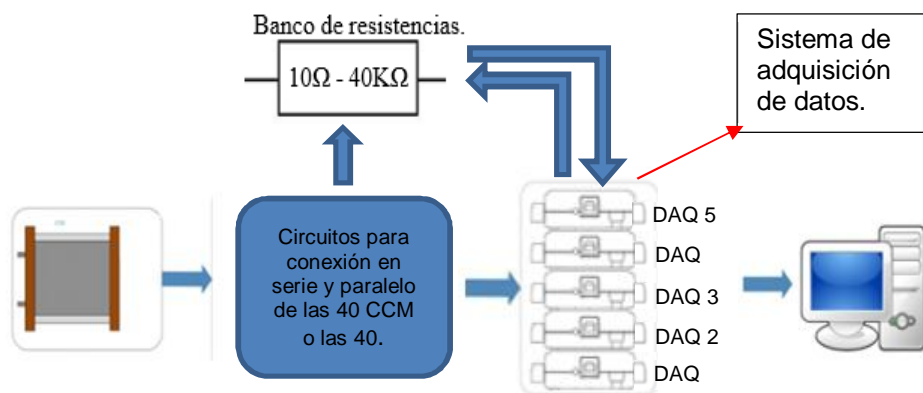


Figura 3.1.1.47 Conexión del sistema completo

Tarjeta electrónica de recolección de las 40 señales eléctricas

La función de esta tarjeta electrónica es la conexión de las 40 CCM hacia las tarjetas de adquisición de datos. La tarjeta electrónica para 40 canales de comunicación consta de 4 headers de dos líneas con 20 pines para conectar 4 conectores IDC FN20, donde cada conector permite la conexión de 10 CCM mediante el uso de cable plano. Además cuenta con otros 5 headers de dos líneas con 14 pines para conectar 5 conectores IDC FN14, los cuales conectan la tarjeta electrónica hacia a las 5 tarjetas de adquisición de datos DAQ. Cada conector FN14 corresponde a la conexión de una tarjeta DAQ, esto para evitar enredos entre cables en una tarjeta y otra. La Figura 3.1.1.48 muestra el diseño del PCB.

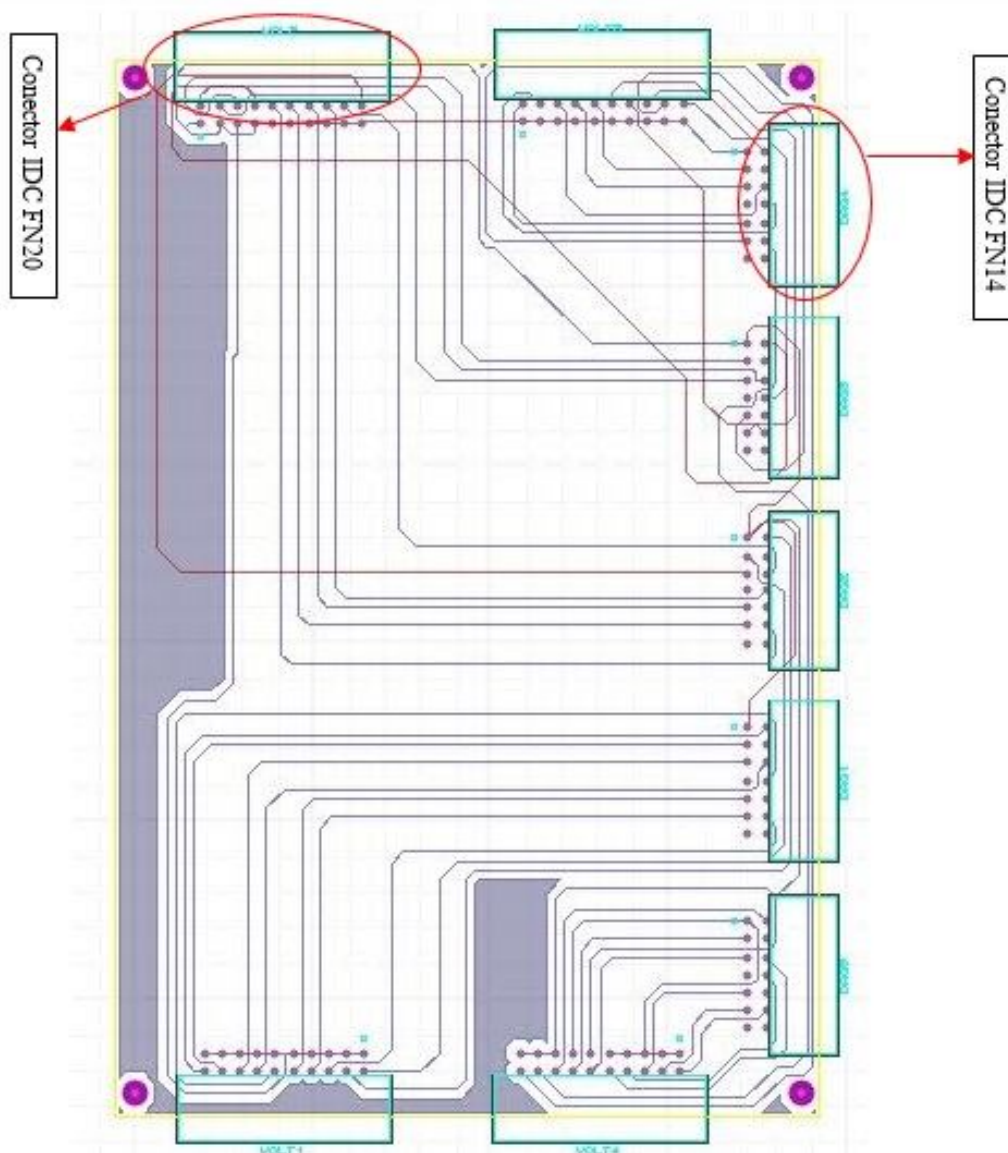


Figura 3.1.1.48 PCB para guiar el voltaje de las 40 CCM hacia las 40 entradas analógicas de las 5 tarjetas DAQ

Tarjeta electrónica para la conexión en serie de las 40 CCM

La función de esta tarjeta es conectar las 40 CCM en serie. El circuito cuenta con 4 headers de dos líneas con 20 pines, para conectar 4 conectores IDC FN20, de los cuales cada conector es para la conexión de 10 CCM, también cuenta con un header de dos líneas con 14 pines para conectar un conector IDC FN14 que permite la conexión de las CCM conectadas en serie hacia el puerto analógico AI0 de la tarjeta de adquisición 1. La Figura 3.1.1.49 muestra el PCB correspondiente a esta tarjeta electrónica.

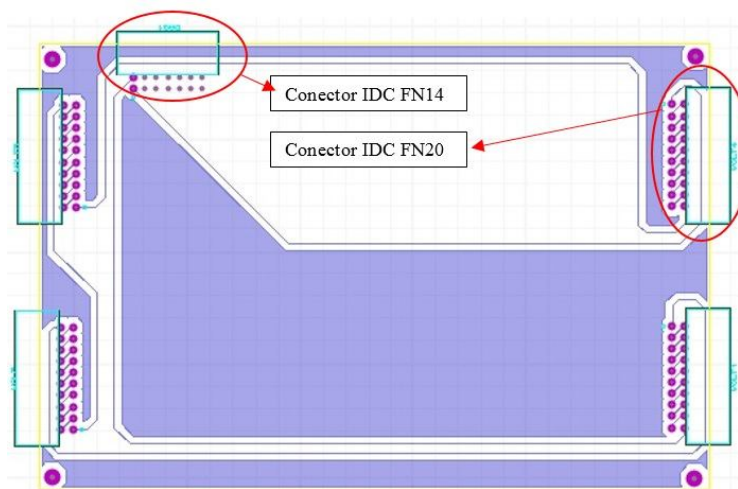


Figura 3.1.1.49 PCB diseñado para la conexión en serie de las 40 CCM

Diseño de la tarjeta electrónica para la conexión en paralelo de las CCM

La función de esta tarjeta es conectar las 40 CCM en paralelo. Este circuito cuenta con 4 headers de dos líneas con 20 pines que permiten conectar 4 conectores IDC FN20, de los cuales cada conector es para la conexión de 10 CCM, también cuenta con un header de dos líneas con 14 pines que permite conectar un conector IDC FN14 para la conexión de las 40 CCM en paralelo hacia el puerto analógico AIO de la tarjeta de adquisición 1. La Figura 3.1.1.50 muestra el PCB correspondiente a dicha tarjeta.

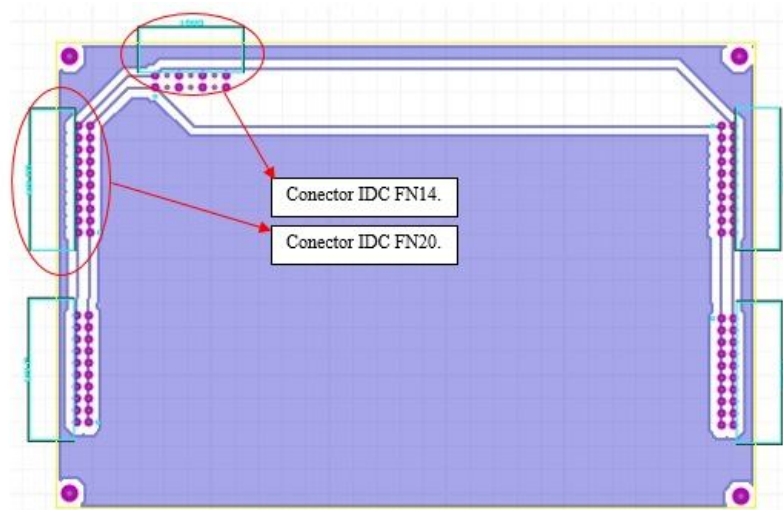


Figura 3.1.1.50 PCB diseñado para la conexión en paralelo de las 40 CCMs.

Diseño de banco de resistencias programables

El banco de resistencias programables se diseñó en base a las especificaciones de las CCM mostradas. Los cálculos para obtener los valores máximos y mínimos de resistencia a manejar el

banco de resistencias fueron realizados con base a los datos presentados en la Tabla 3.1.1.30 y para esto se utiliza la ecuación 4.

Tabla 3.1.1.30. Especificaciones de la energética generada por las CCM.

	Voltaje	Corriente	Potencia
Máximo	0.6V	150uA	90uW
Mínimo	0.18V	40uA	7.2uW

$$R = \frac{V^2}{P} \quad (4)$$

$$R_{\max} = \frac{(0.6v)^2}{7.2uW} = 50K\Omega$$

$$R_{\min} = \frac{(0.18v)^2}{90uW} = 360\Omega$$

El diseño del prototipo de banco de resistencias consta de diferentes arreglos de resistencias controlado por bits que activan y desactivan el funcionamiento de los MOSFET BS170 como interruptor para la selección de las diferentes conexiones de las resistencias. La utilización de este tipo transistores MOSFET satisface los requisitos de voltaje y corriente suministrado por la CCM debido a que son transistores MOSFET de baja potencia, capaces de activarse con un voltaje de 5v entre sus terminales gate y source. También se optó por este tipo de transistores MOSFET debido a que el voltaje consumido entre drain y source es mucho menor al voltaje demandado entre colector y emisor en los transistores BJT.

En base en la selección del transistor MOSFET BS170 por sus características en voltaje y corriente fueron conectados varios MOSFET BS170 en cascada, donde las terminales de drain y source están conectadas a una resistencia comercial de valor fijo. Los transistores MOSFET limitan o no el flujo de corriente en las resistencias, es decir, al colocar en corte un transistor MOSFET la corriente fluiría a través de la resistencia y no por el transistor MOSFET, en el caso contrario, cuando el MOSFET este activado o en saturación el flujo de corriente será entre las terminales drain y source del MOSFET y no a través de la resistencia. Cada transistor MOSFET BS170 es activado mediante un transistor BJT 2N2222a, tal como se muestra en la Figura 3.1.1.51 Una fuente de voltaje de 5v, 500mA permite alimentar el banco de resistencias. El transistor BJT 2N2222a es elegido para activar los MOSFET BS170 debido a que es un transistor de baja potencia y de uso común, además la corriente máxima en colector es de 600mA, mayor a la corriente entregada por la fuentes de voltaje para alimentar el banco de resistencias (500mA).

La conexión en cascada de los doce transistores MOSFET permite conectar las resistencias en serie, así cuando un transistor o transistores MOSFET esté activo el flujo de corriente en la resistencia que este entre sus terminales drain y source será nulo y como consecuencia el número de resistencias en serie será menor, logrando así, obtener diferentes valores de resistencias finales.

El diseño del banco de resistencias programables mostrado en la Figura 3.1.1.51 se considera que está configurado para una resolución de 12 bits. Esta propuesta se debe a las entradas y salidas digitales de la tarjeta de adquisición de datos DAQ NI 6008. A partir de esta configuración de 12 bits usando los transistores MOSFET BS170 se determinan el valor de resistencia máxima y

mínima que puede manejar el banco de resistencias programables, es decir, un bit asigna un valor de resistencia y por lo tanto al tener 12 bits tiene una combinación 4092 valores de resistencias. La ecuación 5 determina el número de combinaciones posibles en 12 bits, donde n es el número de bits propuestos dentro del banco de resistencias programables.

$$\begin{aligned} \text{combinaciones} &= 2^n && (5) \\ \text{combinaciones} &= 2^{12} \\ \text{combinaciones} &= 4092 \end{aligned}$$

Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes,
nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para
cuencas hidrográficas del estado de Morelos (segunda etapa)
TC1504.1

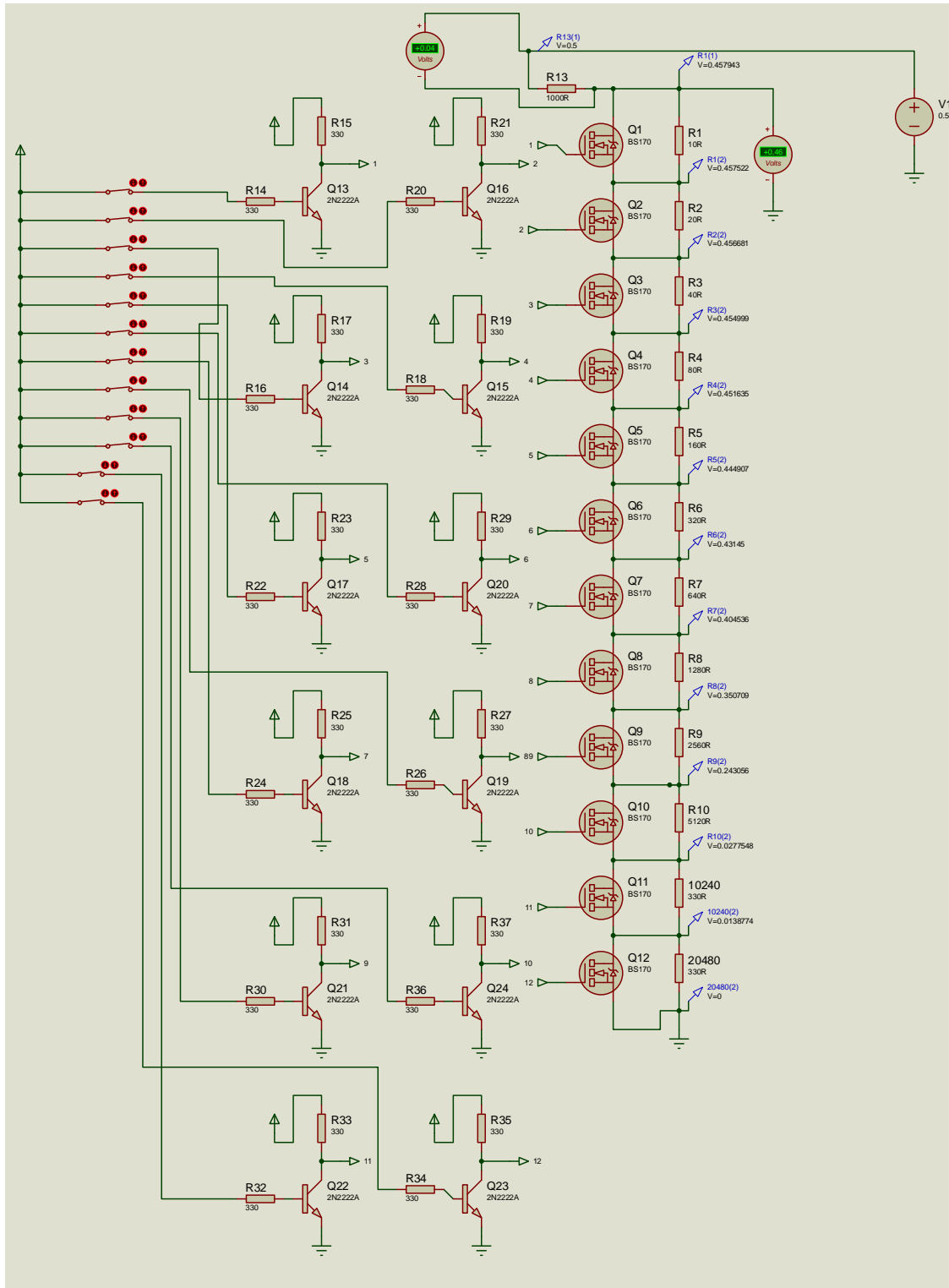


Figura 3.1.1.51 Simulación de banco de resistencias

A partir de la ecuación 4 con $n = 12$ bits existen 4092 combinaciones. Por lo tanto, con el banco de resistencias programables propuesto en la Figura 3.12 es posible asignar aproximadamente 4000 resistencias diferentes. Otra de las ecuaciones necesarias para calcular la variación resistiva en el banco de resistencias programables es la ecuación 6.

$$\Delta R = \frac{R_t}{(2^n) - 1} \quad (6)$$

Dónde:

ΔR = variación resistiva o cambio mínimo entre una resistencia y otra, R_t = Resistencia máxima del banco de resistencias y n = Número de bits

La resistencia máxima posible del banco de resistencias programables es obtenida despejando R_t de la ecuación 5. Para esto, se propuso que el cambio mínimo entre una resistencia y otra sea de 10Ω . Tomando como base que el número de combinaciones potenciales es 4092 se calcula la resistencia máxima, la cual es de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \therefore R_t &= \Delta R[(2^n) - 1] \\ R_t &= 10[(2^{12}) - 1] = \underline{40950} \end{aligned}$$

La resistencia máxima para una combinación de 4092 es de $40.9K\Omega$, la cual es un valor aproximado a los $50K\Omega$ calculados como resistencia máxima para las CCM. Por lo tanto, los 12 bits satisfacen para el control del banco de resistencias. Ahora, al considerar que la resistencia mínima es de 10Ω y que el cambio mínimo entre una resistencia y otra es de 10Ω , y que la resistencia máxima debe ser de 40950Ω , se seleccionaron las siguientes 12 resistencias que deberán estar conectadas entre las terminales de drain y source de los 12 transistores MOSFET: 10Ω , 20Ω , 40Ω , 80Ω , 160Ω , 320Ω , 640Ω , 1280Ω , 2560Ω , 5120Ω , 10240Ω , 20480Ω .

Estas resistencias en el banco de resistencias programables fueron colocadas de menor a mayor en sentido del flujo de corriente del banco de resistencias y para considerar resistencias fijas se seleccionaron resistencias comerciales cercanas a los valores obtenidos bajo la consideración de tener incrementos de 10Ω . Con base en el arreglo de los transistores MOSFET BS170 y a la colocación de resistencias comerciales entre drain y source puede lograrse obtener un valor máximo de 40950Ω cuando estén todos los transistores MOSFET en una región de corte, permitiendo que todas las resistencias estén en serie, es decir, colocar todas las resistencias en serie para obtener una resistencia final de 40950Ω . No obstante cuando se desee obtener una resistencia final de 30Ω se activaran todos los MOSFET excepto el primero ni el segundo, logrando así una conexión en serie de las resistencias de 10Ω y 20Ω .

El prototipo de banco de resistencias programables propuesto en la Figura 3.1.1.51 quedó construido tal como se muestra en la Figura 3.1.1.52. Este banco cuenta con 3 headers de dos líneas con 14 pines para 3 conectores IDC FN14, cuyas sus funciones son: a) la asignación de bits para el control del banco, b) la lectura de voltaje en el banco de resistencias mediante el puerto AIO de la tarjeta 1 y c) la conexión de las tarjetas electrónicas con conexión en serie o paralelo de las 40 CCM hacia el banco de resistencias. También cuenta con dos conectores T-block, uno es encargado de la alimentación del banco de resistencias y el otro para la conexión de una sola CCM o alguna otra fuente de voltaje que se requiera caracterizar con ayuda del banco de resistencias.

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

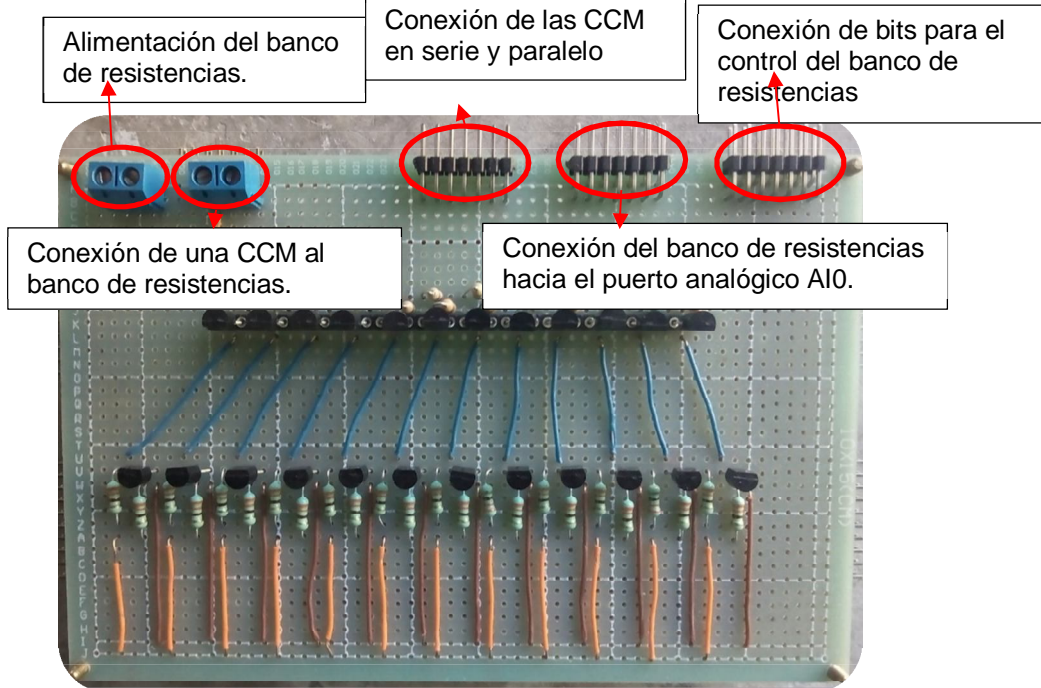


Figura 3.1.1.52 Circuito físico del banco de resistencia diseñado.

La Figura 3.1.1.53 muestra el prototipo del banco de pruebas construido. Este sistema cuenta con el banco de resistencias, la placa encargada de la conexión en serie de las 40 CCM, la placa encargada de la conexión en paralelo de las 40 CCM y la placa encargada para guiar el voltaje de cada CCM en el stack de 40 CCM hacia las 40 entradas analógicas del sistema de adquisición de datos.

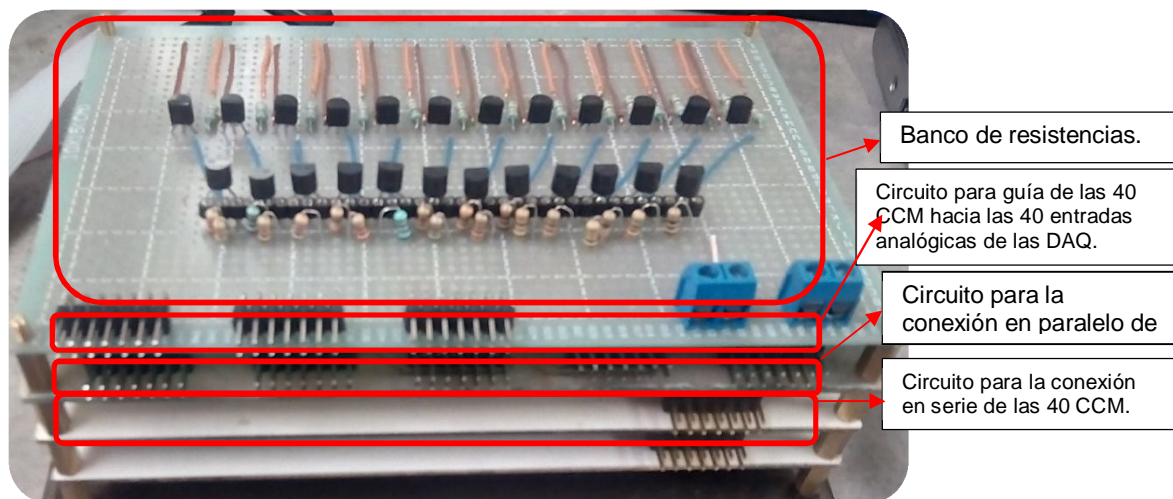


Figura 3.1.1.53 Sistema de comunicación final entre las CCM y el sistema de adquisición.

4. Conclusiones

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 gDQO m⁻² 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±0.8 %, 81.8±3.7 % y 73±5.3 % respectivamente, ligeramente mayores que las determinadas en los reactores con cinta de polietileno donde se obtuvieron remociones de 93.9±0.3 %, 77.4±3.4 % y 68±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-NH₄, NT y contaminantes emergentes.

Remoción de DQO de 90%

Remoción de SST de 99%

Remoción de N-NH₄ 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 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 desarrolló 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.

Referencias

- Al Aukudy M., Verlicchi P., Voulvoulos N. (2014). A framework for the assessment of the environmental risk posed by pharmaceuticals originating from hospital effluents. *Science of the Total Environment*. 493, pp. 54-64.
- Alvarino T., Suarez S., Lema J.M., Omil F. (2014). Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 278, pp. 506-513.
- Baillon-Dhumez A. (2010). Evaluation of a biofilm process for the removal of pharmaceuticals in wastewater. Master's thesis. Lund Universit Sweden.
- Balest L., Lopez A., Mascolo G., Di Iaconi C. (2008). Removal of endocrine disrupter compounds from municipal wastewater using an aerobic granular biomass reactor. *Biochemical Engineering Journal*. 41, pp. 288–294
- Barnes K.K., Kolpin D.W., Furlong E.T., Zaugg S.D., Meyer M.T., Barber L.B. (2008). A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - I) Groundwater. *Science of the Total Environment*. 402, pp. 192-200.
- 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, pp. 212-229.
- Bound J.P and Voulvoulis N. (2006). Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment. *Water Research*. 40, pp. 2885-2892.
- 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.
- Cleuvers M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters*. 142, pp. 185-194.
- Deblonde T., Cossu-Leguille C., Hartemann P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 214, pp. 442-448.
- EPA 832-F-00-015. (2000). *Wastewater Technology Fact Sheet. Trickling Filter Nitrification*. Office of Water Washington, D.C.
- EPA (2002). *Nitrification*. Office of Water (4601M) Washington, D.C.
- EPA 712-C-08-009. (2008). Adsorption/Desorption (Batch Equilibrium).
- 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 H.R., Ledin A., la Cour Jansen J. (2012). Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals. *Water Research*. 46, pp. 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, pp. 4498-4506.
- Fent K., Westob A. A., Caminada D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*. 76, pp. 122–159
- Fernandez-Fontaina E., Omil F., Lema J.M., Carballa M. (2012). Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. *Water Research*. 46, pp. 5434-5444.
- Forrez I., Carballa M., Boom N., Verstraete W. (2009). Biological removal of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in an aerated nitrifying fixed bed reactor during ammonium starvation. *J Chem Technol Biotechnol*. 84, pp. 119-125.
- Forrez I., Carballa M., Fink G., Wick A., Hennebel T., Vanhaecke L., Ternes T., Boon N., Verstraete W. (2011). Biogenic metals for the oxidative and reductive removal of pharmaceuticals, biocides and iodinated contrast media in a polishing membrane bioreactor. *Water Research*. 45, pp. 1763-1773.
- Gabet-Giraud V., Miege C., Choubert J.M., Martin Ruel S., Coquery M. (2010). Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*. 408, pp. 4257-4269.
- Gerardi M. H. (2002). *Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process*. Environmental Protection. Willey Interscience. Nueva York.
- Grossberger A., Hadar Y., Borch T., Chefetz B. (2014). Biodegradability of pharmaceutical compounds in agricultural soils irrigated with treated wastewater. *Environmental Pollution*. 185, pp. 168-177.
- Guo W., Ngo H., Dharmawan F., Palmer C. (2010). Roles of polyurethane foam in aerobic moving and fixed bed bioreactors. *Bioresource Technology*. 101, pp. 1435-1439.
- Hata T., Kawai S., Okamura H., Nishida T. (2010). Removal of diclofenac and mefenamic acid by the white rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624 and identification of their metabolites after fungal transformation. *Biodegradation*. 21, pp. 681-689.
- Helbling D., Johnson D.R. Honti M., Fenner K. (2012). Micropollutant Biotransformation Kinetics Associate with WWTP Process Parameters and Microbial Community Characteristics. *Environmental Science & Technology*. 46, pp. 10579-10588.
- 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.
- Ibrahim H. T., Qiang H., Al-Rekabi W.S., Qiqi Y. (2012). Improvements in Biofilm Processes for Wastewater Treatment. *Pakistan Journal of Nutrition*. 11, pp. 610-636.
- Johansson T., Weildof L., Jurva U. (2007). Mimicry of phase I drug metabolism – novel methods for metabolite characterization and synthesis. *Rapid communications in mass spectrometry*. 21, pp. 2323-2331.

- Jones O. A. H., Voulvoulis N., Lester J. N. (2002). Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Research*. 36, pp. 5013–5022.
- Joss A., Keller E., Alder A. C. Göbel A., McArdell C. S. Ternes T., Siegrist H. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research*. 39, pp. 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.
- Kovalova L., Siegrist H., Singer H., Wittmer A., McArdell C.S. (2012). Hospital Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor: Performance and Efficiency for Organic Micropollutant Elimination. *Environmental Science & Technology*. 46, pp. 1536-1545.
- 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.
- Kujawa-Roeveld K. y Schuman E. (2008). Biodegradability and fate of pharmaceutical impact compounds in different treatment processes. *Environmental Technology*.
- Lapworth D.J., Baran N., Stuart M.E., Ward R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*. 163, pp.287-303.
- Lahti M. (2012). The fate aspects of pharmaceuticals in the environment. *University Library of Jyväskylä*.
- Li J y Bishop P. L. (2004). Time course observations of nitrifying biofilm development using microelectrodes. *Journal of Environmental Engineering and Science*. 2, pp. 523-528.
- Lim J., Seng C., Lim O., Ng S., Sujari. (2011). Nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor using polyurethane foam cubes of various sizes as carrier materials. *Bioresource Technology*. 102, pp.9876–9883.
- 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.
- Lundström E., Adolfsson M., Alsberg T., Björlenius B., Eklund B., Lavén M., Breitholtz M. (2010). Characterization of additional sewage treatment technologies: Ecotoxicological effects and levels of selected pharmaceuticals, hormones and endocrine disruptors . *Ecotoxicology and Environmental Safety* .73, pp. 1612-1619.
- Luo Y., Guo W., Hao H., Duc Nghiem L, Ibney F., Zhang J., Liang S., Wang X. (2014a). 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, pp. 619–641.
- Luo Y., Guo W., Hao H., Duc Nghiem L, Ibney F., Kang J., Xia S., Zhang Z., Evan W.. (2014b). Removal and fate of micropollutants in a sponge-based moving bed Bioreactor. *Bioresource Technology*. 159, pp. 311–319.
- Maeng S. K., Choi B.B., Lee K.T., Song K.G. (2013). Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors. *Water Research*. 47, pp. 3151-3162.

- Majewsky M., Gallé T., Yargeau V., Fischer K. (2011). Active heterotrophic biomass and sludge retention time (SRT) as determining factors for biodegradation kinetics of pharmaceuticals in activated sludge. *Bioresource Technology*. 102, pp. 7415-7421.
- Martínez Bueno M.J., Gomez M.J., Herrera S., Hernando M.D., Agüera A., Fernández A.R. (2012). Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*. 164, pp. 267-273.
- 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.
- Mendez F., Otsu T., Oyama T., Gimenes J., Esplugas S., Hidaka H., Serpone N. (2011). Photooxidation of the antidepressant drug Fluoxetine (Prozac®) in aqueous media by hybrid catalytic/ozonation processes. *Water Research*. 45, pp. 2782 -2794.
- Mennigen J.A., Sassine J., Trudeau V.L., Moon T.W. (2010). Waterborne fluoxetine disrupts feeding and energy metabolism in the goldfish, *Carassius auratus*. *Aquatic Toxicology*. 100, pp. 354-364.
- Mesquita S. R., Guilhermino L., Guimarães. (2011). Biochemical and locomotor responses of *Carcinus maenas* exposed to the serotonin reuptake inhibitor fluoxetine. *Chemosphere*. 85, pp. 967–976.
- Metcalf y Eddy. (2013). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. Fifth Edition. Mc Graw Hill. New York.
- Miège C., Choubert J.M., Ribeiro L., Eusèbe M., Coquery M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environmental Pollution*. 157, pp. 1721–1726.
- Mijaylova y Moeller. (2010). Wastewater treatment using a novel bioreactor with submerged packing bed of polyethylene tape. *Water Science & Technology*. 62.1, pp. 481-489.
- 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.
- Nakamura Y., Yamamoto H., Sekizawa J., Kondo T., Hirai N., Tatarazako N. (2008). The effects of pH on fluoxetine in Japanese medaka (*Oryzias latipes*): Acute toxicity in fish larvae and bioaccumulation in juvenile fish. *Chemosphere*. 70, pp. 865–873.
- Nentwig G. (2007). Effects of Pharmaceuticals on Aquatic Invertebrates. Part II: The Antidepressant Drug Fluoxetine. *Environmental Contamination and Toxicology*. 52, 163-170.
- NEPTUNE Project. (2010). New sustainable concepts and processes for optimization and upgrading municipal wastewater and sludge treatment. Contract-No. 036845.
- Orias F. and Perrodin Y. (2013). Characterisation of the ecotoxicity of hospital effluents: A review. *Science of the Total Environment*. 454–455, pp.250–276.
- Petrovic M. y Barceló D. (2007). LC-MS for identifying photodegradation products of pharmaceuticals in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*. 26, pp. 486-493.

- Pomati F., Castiglioni S., Zuccato E., Fanelli R., Vigetti D., Rossetti C., Calamari D. (2006). Effects of a Complex Mixture of Therapeutic Drugs at Environmental Levels on Human Embryonic Cells. *Environmental Science and Technology*. 40, pp. 2442-2447.
- POSEIDON, detailed report related to the overall duration. (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.
- Quan F., Yuxiao W., Tianmin W., Hao Z., Libing C., Chong Z., Hongzhang C., Xiugin K., Xin-Hui X. (2012). Effects of packing rates of cubic-shaped polyurethane foam carriers on the microbial community and the removal of organics and nitrogen in moving bed biofilm reactors. *Bioresource Technology*. 117, pp. 201-207.
- Radjenovic J., Escher B.I., Rabaey K. (2011). Electrochemical degradation of the β -blocker metoprolol by Ti/Ru_{0.7}Ir_{0.3}O₂ and Ti/SnO₂-Sb electrodes. *Water Research*. 45, pp. 3205-3214.
- 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.
- Rattier M., Reungoat J., Keller J., Gernjak W. (2014). Removal of micropollutants during tertiary wastewater treatment by biofiltration: Role of nitrifiers and removal mechanisms. *Water Research*. 54, pp. 89-99.
- Reungoat J., Escher B.I., Macova M., Keller J. (2011). Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. *Water Research*. 45, pp. 2751-2762.
- Rittman B. y McCarty. (2001). *Biotechnología del Medio Ambiente Principios y Aplicaciones*. Editorial Mc-Graw Hill. Madrid, España.
- Roos V., Gunnarsson L., Fick j., Larsson D.G. J., Rudén C. (2012). Prioritising pharmaceuticals for environmental risk assessment: Towards adequate and feasible first-tier selection. *Science of the Total Environment*. 421-422, pp.102-110.
- 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.
- Rubirola A., Llorca M., Rodriguez S., Casas N., Rodriguez I., Barcel D., Buttiglieri G. (2014). Characterization of metoprolol biodegradation and its transformation products generated in activated sludge batch experiments and in full scale WWTPs. *Water Research*. 63, pp. 21-32.
- 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.
- Siemens J., Huschek G., Siebe C., Kaupenjohann M. (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City Mezquital Valley. *Water Research*. 42, pp. 2124-2134.
- Schmidt I., Sliemers O., Schmid M., Bock E., Fuerst J., Kuenen J.G., Jetten M., Strous M. (2003). New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiology Reviews*. 27, pp. 481-492.

- Srinandan 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, pp. 1–21.
- 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, pp. 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.
- Sui Q., Huang J., Deng S., Yu G., Fan Q. (2010). Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research*. 44, pp. 417-426.
- Tadkaew N., Hai F.I., McDonakd J.A., Khan S.J. Nghiem L.D. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties. *Water Research*. 45, pp. 2439-2451.
- Tauxe-Wuersch A., De Alencastro L.F., Grandjean D., Tarradellas J. (2005). Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Research*. 39, pp. 1761-1772.
- Ternes T. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*. 32, pp. 3245-3260.
- Ternes T.A., Janex-Habibi M.J., Knacker T., Kreuzinger N., 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. *Project acronym. POSEIDON*. Contract No. EVKI-CT-2000-00047.
- Ternes T. y Joss A. (2006). *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management*. IWA Publishing. UK.
- Tran N.H., Urase T., Ngo H.H., Hu J., Ong S.L. (2013). Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants. *Bioresource Technology*. [146](#), pp. 721-731.
- Tünay O., Kabdasli I., Arslan-Alaton I. (2010). *Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters*. IWA Publishing.
- 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.
- Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L. (2007). Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Research*. 41, pp. 1001-1012.
- 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.
- Wilde M.L., Mahmoud W.M.M., K ümmerer K., Martins A.F. (2013). Oxidation–coagulation of β -blockers by K₂FeVIO₄ in hospital wastewater: Assessment of degradation products and biodegradability. *Science of the Total Environment*. 452–453, pp.137-147.

- 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.
- Yi T. and Harper W.F.(2007). The Link between Nitrification and Biotransformation of 17 α -Ethinylestradiol. *Environmental Science & Technology*. 41, pp. 4311-4316.
- Andreozzi R., Marotta R., Paxéus N. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*. 50, 1319-1330.
- Ankley, G. T., Brooks B.W., Huggett D.B., Sumpter J.P. (2007). Repeating History: Pharmaceuticals in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 41 (24), 8211-8217.
- Bailey C.J., Day C. (1989). Traditional plant medicines as treatments for diabetes. *Diabetes Care*. 12, 553-564.
- Bailey C.J., Turner R.C. (1996). Metformin. *N Engl J Med*. 334, 574-579.
- Barceló D., López M.J. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. En: Panel Científico- Técnico de seguimiento de la política de aguas. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. Barcelona
- Bendz D., Paxéu N.A., Ginn T.R., Loge F.J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*. 122, 195-204.
- Blanco J., Gálvez. Malato S., Rodríguez M., Fernández I.P. Cáceres V.J. Campos R.A., Carrón M.A. (2000). Optimización de la Mineralización Fotocatalítica de Pesticidas en una Planta Solar Mediante Adición de Especies Inorgánicas Oxidantes: Aplicación al Reciclado de Envases de Pesticidas. *Informes Técnicos Cienat*.
- Blanco J., Malato S. (2003). Solar Detoxification. *Plataforma Solar de Almería*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.
- Blesa M.A., Chocrón M., Litter M.I., Paoletta M., Repetto P. (2001). Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. *CYTED RED TEMATICA VIII-G*. Cap. 14.
- Boxall, A. (2004). The environmental side effects of medication. How are human and veterinary medicines in soils and water bodies affecting human and environmental health. *EMBO reports* 5 (12).
- Bueno M.J.M., Ulaszewska M.M., Gómez M.J., Hernando M.D., Fernández A.R. (2012). Simultaneous measurement in mass and mass/mass mode for accurate qualitative and quantitative screening analysis of pharmaceuticals in river water. *Journal of Chromatography A*. 1256, 80–88.
- Calamari D., Zuccato E., Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R. (2003). Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. *Environmental Science Technology*. 37, 1241-1248.
- Casado J., Formaguera J., Glan M.I. (2005). Mineralization Of Aromatic In Water by Sunlight-Assisted Electro-Fenton Technology in a Pilot Reactor. *Environ. Sci. Technol.* 39 (6), 1843-1847.
- Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R., Pomati F., Calamari D., Zuccato E. (2006). Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy. *Environmental Science Technology*. 40, 357-363.
- Chamarro E., Marco A., Esplugas S., (2001). Use of the fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water*, 35 (4), 1047-1051.
- Chen Y., Wu F., Lin Y., Deng N., Bazhin N., Glebov E., Hazard J. (2007). Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system. *Mater*. 148, 360-365.
- Chong N., Jin B., Chow C., Saint C. (2010). Review. Recent developments in photocatalytic water treatment technology. *Water Research*. (44), 2997-3027.

- Danaei G., Finucane M.M., Lu Y., Singh G.M., Cowan M.J., Paciorek C.J. (2011). National, regional, and global trends in fasting plasma glucose and diabetes prevalence since 1980: systematic analysis of health examination surveys and epidemiological studies with 370 country-years and 2.7 million participants. *Lancet*. 378(9785), 31–40.
- De la Cruz N., Giménez J., Esplugas S., Grandjean D., Alecastro 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.
- Diamanti E., Christakou C.H.D., Kandaraki E., Economou N. (2010). Metformin: and old medication of new fashion: involving new molecular mechanism and clinical implications in polycystic ovary syndrome. *Eur J Endocrinol*. 162, 193-212.
- Doménech X., Jardim W., Litter M., (2002). Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. *SOLAR SAFE WATER*.
- Eggen T., Asp T.N., Grave K., Hormazabal V. (2011). Uptake and translocation of metformin, ciprofloxacin and narasin in forageand crop plants. *Chemosphere*. 85, 26–33.
- Encuesta Nacional de Salud y Nutrición. (2012).
- Fent K., Weston A., Caminada D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*. 76, 122–159.
- Fenton H.J.H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc*. 65, 899-910.
- Forero J., Ortiz O., Rios F., (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *C.T.F. Ciencia y Tecnología Futuro*, 3 (1), 97-109.
- Garrison A.W., Pope J.D., Allen F.R., (1976). Em Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water; Keith, C. H., ed.; Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, 30.
- Gerich J.E. (1989). Oral hypoglycemic agents. *N Engl J Med*, 32, :1231-1245.
- Glaze W.H. (1987). Drinking water treatment with ozone. *Environmental Science and Technology*. 21, 224-230. ISSN 0013-936X.
- Goodman G. (2006).As bases Farmacológicas da Terapêutica. McGraw-Hill, Rio de Janeiro.
- Goi A. (2005). Advanced Oxidation Processes for Water Purification and Soil Remediation. Tesis para optar al Grado de Doctor en Ciencias. Tallinn University of Technology, ISSN 1406-4774, ISBN 9985-59-534-3, 83.
- Haber F., Weiss J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *R. Soc. London Ser*. 147, 332-351.
- Han G., Hur H., Kim S. (2006). Ecotoxicological risk of pharmaceuticals from wastewater treatment plants in Korea: occurrence and toxicity to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology Chemistry/SETAC*, 25(1), 265-271.
- Hignite C., Azarnoff D.L., (1977). Drugs and Drug Metabolites as Environmental Contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and Salicylic Acid in Sewage Water Effluent. *Life Sciences*, 20, 337-342.
- Ibáñez M., Gracia-Lor E., Bijlsmal L., Morales E., Pastor L., Hernández F. (2013). Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. *Journal of Hazardous Materials*. 260, 389–398.
- Ikehata K., El-Din M.G. (2006). Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci*. 5, 81-135.
- Jeong J., Yoon J. (2005). pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. *Water Res*. 39 (2005), 2893.

- Khan E., Wanpen W., Sermsaid N. (2009). Effects of iron tupe in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2-3), 1024-1034.
- Kolpin D.W., Furlog E.T., Meyer M.T.; Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*. 36, 1202-1211.
- Kostopoulou, M., Nikolou, A. (2008). Analytical problems and the need for simple preparation in the determination of pharmaceuticals and their metabolites in aqueous environmental matrices. *Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 1023-1035.
- Kummerer, K. (2004). Pharmaceuticals in the environment-Sources, fate, effects and risks. *Langmuir*, 1, 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 38 (11), 2221-2295.
- Li F.B, Li X.Z., X. Li X.M., Liu T.X., Liu C.S. (2007). Effect of Oxalate on Photodegradation of Bisphenol at the Interface of different Iron Oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 781-787.
- Lindqvist N., Tuhkanen T., Kronberg L., (2005). Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research*. 39, 2219-2228.
- López S. R., Petrovic M., Barceló D. (2012). Direct analysis of pharmaceuticals, their metabolites and transformation products in environmental waters using on-line TurboFlow™ chromatography–liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1252, 115–129.
- Mater E.V.C., Rosa J., Berto A.X.R., Correa P.R., Schwingel C.M. (2007). A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum. *Journal Hazardous Material*, 149 (2), 379-386.
- Montague P. (2006). Drugs in the Water. *Rachel's Environment and Health Weekly*. 614.
- Mohamed B., Amina D., Samira G. (2013). Global Approach and Targeted Approach in the Management of Hospital Effluents. *Journal of Materials Science and Engineering B*. 3, 214-225.
- Mulroy A. (2001). When the cure is the problem. *Water Environmental & Technology*. 13, 32-36.
- Nattrass M., Alberti K.G.M.M. (1978). Biguanides. *Diabetologia*. 14, 71-74.
- Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. 98, 33-50.
- Nogueira R.F., Trovó A.G., Da Silva M.R., Villa R.D. (2007). Fundamentals and environmental applications of fenton and photo-fenton processes. *Quim. Nova* 30, 400- 407.
- Niemuth N., Jordan R., Crago J., Blanksma C., Johnson R., D Klaper. (2014). Metformin exposure at environmentally relevant concentration causes potential endocrine disruptor in adult male fish. *Environ Toxicol Chem*, DOI: 10.1002/etc.2793.
- Osterhuis M., Sacher F., Laak T.L. (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.
- Pavas G.E., Quintero O., Rincón U., Rivera A. (2007). Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺. *Universidad Eafit*, 43, 80-101
- Parmon V., Emeline A.V. (2002) Serpone. Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis – A Preliminary Version of IUPAC's Project 2001-036-1. *International Journal of Photoenergy*, 4, 91-131.
- Petrovic M., González S., Barceló D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. En: *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 22, N° 10, 685-696.

- Pignatello J.J., Oliveros E., Mackay A. (2006). Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Environ. Sci. & Technol.* 36, 1-84.
- Quinn B., Gagné F., Blaise C. (2009). Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, *Hydra attenuata*. *Science of the Total Environment*, 407, 1072–1079.
- Rahman A. (2012). Spectrophotometric determination of metformin in pharmaceutical preparation (tablets) and environmental water samples: Application to content uniformity testing. Department of Environmental Technology, College of Environment, University of Mosul, 27, 300-310.
- Rang H.P., Dale M.M., Rittler J.M., Flower R.J. (2008) "Farmacología" Sexta Edición
- Riaza F., Manzano M.A., Quiroga J.M. (2003). Oxidación de azo-colorantes vía reacción foto-Fenton. Aplicación a aguas residuales de la industria textil. Universidad de Cadiz.
- Razavi B., Song W., Cooper W.J., Greaves J., Jeong J. (2009). Free-Radical-Induced Oxidative and Reductive Degradation of Fibrate Pharmaceuticals: Kinetic Studies and Degradation Mechanisms. *Journal of Physical Chemistry A.* 113, 1287.
- Rodríguez M. (2003). Fenton and UV-vis Based Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: Degradation, Mineralization and Biodegradability Enhancement. Universidad de Barcelona.
- Santos L.H.M.L.M., Gros M., Rodríguez-Mozaz S., Delerue-Matos C., Pena A., Barceló D., Montenegro M.C.B.S.M. (2013). Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Science of the Total Environment.* 461, 302–316.
- Sauer T., Cesconeto G. (2002). Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *En: Photochem and Photobio, A. Chemistry.* No. 149, 147-154.
- Scheurer M., Michel A., Brauch H-J., Ruck W., Sacher F., (2012). Occurrence and fate of the antidiabetic drug metformin and its metabolite guanilurea in the environment and during drinking water treatment. *Water Research*, 46, 4790-4802.
- Scott J.P., Ollis D.F. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*, 14 (2), 88-103.
- Shao B., Chen D., Zhang J., Wu Y., Sun C. (2009). Determination of 76 pharmaceutical drugs by liquid chromatography–tandem mass spectrometry in slaughterhouse wastewater. *Journal of Chromatography A*, 1216, 8312–8318.
- Sharma P., Kumar M., Mathur N., Singh A., Bhatnagar P., Sogani M. (2013). Health care industries: potential generators of genotoxic waste. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 5160– 5167.
- Silvio E., Inzucchi. (2002). Oral antihyperglycemic for type 2 diabetes. *Scientific Review JAMA*, 287, 360-372.
- Song W., Cooper W.J., Mezyk S.P., Greaves J., Peake B.M. (2008). Free Radical Destruction of β -Blockers in Aqueous Solution. *Environmental Science and Technology*, 42, 1256.
- Song W., Cooper W.J., Peake B.P., Mezyk S.P., Nickelsen M.G., O'Shea K.E. (2009) Free-Radical-Induced Oxidative and Reductive Degradation on N,N'-Diethyl-m-Toluamide (DEET): Kinetic Studies and Degradation Pathway. *Water Research.* 43, 635.
- Stalder T., Alrhoun M., Louvet J-N., Casellas M., Maftah C., Carrion C., Pons M.N., Pahl O., Ploy M-C., Dagot C. (2013). Dynamic Assessment of the Floc Morphology, Bacterial Diversity, and Integron Content of an Activated Sludge Reactor Processing Hospital Effluent. *Environmental Science & Technology.* 47, 7909–7917.

- Stuart M., (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. En: Science of the Total Environment. Vol. 416, 21.
- Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.-D., Rodrigues S.V., Baumann W. (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro. Brazil. Science of the Total Environment, 225, 1351.
- Sun Y., Pignatello J.J. (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Environ. Sci. Technol. 27, 304-310.
- Tang W., Huang C.P. (1996). 2,2-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. Environmental Technology, 17, 1371-1378
- Ternes, T.A., Joss, A., (2006). Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management., IWA Publishing.
- Verlicchi P., Aukidy M.A., Galletti A., Petrovic M., Barceló D. (2012). Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. Science of the Total Environment. 430, 109–118.
- Viollat B., Guiga B. García N.S., Leclerc J., Foretz M., Andreelli F. (2012). Cellular and molecular mechanisms of metformin: an overview. Clinical Science. 122, 253–270
- Yergeau E., Sancharin S., Waiser M.J., Lawrence J.R., Greer C.W. (2012). Sub-inhibitory concentrations of different pharmaceutical products affect the meta-transcriptome of river biofilm communities cultivated in rotating annular reactors. Environmental Microbiology Reports. 4, 350–359.
- Anglada Angela, Urtiaga Ane, Ortiz Inmaculada. 2009. "Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications" J Chem Technol Biotechnol. 84: 1747–1755
- Agüera A, Mezcuca M, mocholí F, Vargas-Berenguel A, Fernández Alba. 2006. "Application of gas chromatography-hybrid chemical ionization mass spectrometry to the analysis of diclofenac in wastewater samples. Journal of chromatography A. 1133. 287-292
- Amy, T. U. Kim, J. Yoon, C. Bellona, J. Pellegrino, T. Heberer. 2005. "Removal of micropollutants by NF/RO membranes" Water Science and Technology: Water Supply Vol 5 No 5 25–33.
- Anantha Subba Rao, Venkatesha Venkatarangaiah. 2014. "Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment." Environ Sci Pollut Res. 21. 3197-3217.
- Asaithambi P, Matherswaran Manickmam. 2011. "Electrochemical treatment of simulated sugar industrial effluent: Optimization and modeling using a response surface methodology" Arabian journal of chemistry. doi:10.1016/j.arabjc.2011.10.004
- Aukidy, P. Verlicchi, A. Jelic, D. Barcelo. 2012. "Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy" Science of the total environment. 438. 15-25.
- Avilés Flores, Sánchez Zarza, González Esquivel, Aguilar Aguas. "Validación de método analítico para diclofenaco en agua por cromatografía gases-líquidos" IMTA, ITZ, AMEQA, SETAC.
- Babu Ramesh, Venkatesan P, Kanimozhi R, Basha Ahmed. 2009. "Removal of pharmaceuticals form wastewater by electrooxidation using cylindrical flow reactor and optimization of treatment conditions" Journal of environmental science and health, part A: Toxic/Hazardous substances and environmental engineering. 44:10, 985-944.
- Badawy Mohamed I., Rifaat A.Wahaab, A.S. El-Kalliny. 2009. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater" Journal of Hazardous Materials 167. 567–574.

- Barceló L Damiá, López de Alda María José. 2012. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. PANEL CIENTÍFICO-TÉCNICO DE SEGUIMIENTO DE LA POLÍTICA DE AGUAS. Convenio Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente.
- Beltrán Fernando J, Pablo Pocostales, Pedro Álvarez, Ana Oropesa. 2009. "Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon" *Journal of Hazardous Materials* 163 768–776.
- Boroski Marcela, Angela Claudia Rodrigues, Juliana Carla Garcia, Luiz Carlos Sampaio, Jorge Nozaki, Noboru Hioka. 2009. "Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries" *Journal of Hazardous Materials* 162. 448–454.
- Cañizares Pablo, García-Gómez Jesús, Lobato Justo, Rodrigo Manuel. 2004. "Modeling of wastewater electro-oxidation processes part I. General description and application to inactive electrodes" *Ind. Eng. Chem. Res.* 43. 1915-1922.
- Cañizares Pablo, García-Gómez Jesús, Lobato Justo, Rodrigo Manuel. 2004. "Modeling of wastewater electro-oxidation processes part II. Application to active electrodes" *Ind. Eng. Chem. Res.* 43. 1923-1931.
- Carvalho D. A; Bezerra Rocha J. H; Fernandes N. S; Da Silva D. R; Martínez Huitle C. A. 2011. "Application of electrochemical oxidation as alternative for removing methyl green dye from aqueous solutions" *Latin American Applied Research.* 41: 127-133.
- Chanworrawoot Kanjana, Hunsom Mali. 2012. "Treatment of wastewater from pulp and paper mill industry by electrochemical methods in membrane reactor". *Journal of environmental management.* 113. 399-406.
- Chenxi Wu, Alison Spongberg, Jason Witter. 2008. "Determination of the persistence of pharmaceuticals in biosolids using liquid-chromatography tandem mass spectrometry". *Chemosphere.* 73 (4). 511-518.
- Coelho Alessandra D., Carmen Sans, Ana Agüera, Maria José Gómez, Santiago Esplugas, Márcia Dezotti. 2009. "Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment" *Science of the Total Environment.* 407 3572–3578.
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). 2011. "Estadísticas del Agua en México" edición 2011.
- Comninellis Christos, Agnieszka Kapalka, Sixto Malato, Simon A Parsons, Ioannis Poulios, Dionissios Mantzavinos. 2008. Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J Chem Technol Biotechnol.* 83:769–776 (2008).
- Daghrir R, Drogui P, El Khakani M. 2013. "Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ photo-anode with simultaneous H₂O₂ production" *Electrochemical acta.* 87. 18-31.
- Daghrir R, P. Drogui, A. Dimboukou-Mpira, M.A. El Khakani. 2013. "Photoelectrocatalytic degradation of carbamazepine using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a pulsed laser deposition process" *Chemosphere* 93. 2756–2766.
- Daughton C G. 2001 "Emerging Pollutants, and Communicating the Science of Environmental Chemistry and Mass Spectrometry: Pharmaceuticals in the Environment" *Journal of mass spectrometry. Journal of the american society.* 12. 1067-1076.
- Deligiorgis Anastasios, Nikolaos P. Xekoukoulotakis, Evan Diamandopoulos, Dionissios Mantzavinos. 2008. "Electrochemical oxidation of table olive processing wastewater over

- boron-doped diamond electrodes: treatment optimization by factorial design". *Water research*. 42. 1229-1237.
- Ding Shiyuan, Niu Junfeng, Bao Yueping, Hu Lijuan. 2013. "Evidence of superoxide radical contribution to demineralization of sulfamethoxazole by visible-light-driven Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃/Sr₆Bi₂O₉ photocatalyst. *Journal of hazardous materials*. 262. 812-818.
- Dirany Ahmad, Sirés Ignasi, Oturan Nihal, Oturan Mehmet. 2010. "Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water" *Chemosphere*. 81. 594-602.
- Do JS, Chen CP. 1994. "In situ Oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites" *Journal of applied electrochemistry*. 24. 936-942.
- Drug manufacturing and processing industry. Waste audit study. Prepared for alternative technology section toxic substances control division. California department of health services. California. 1989.
- Durán Álvarez J, Becerril Bravo E, Silva Castro V, Jiménez Blanca, Gibson Richard. 2009. "The analysis of a group of acidic pharmaceuticals, carbamazepine, and potential endocrine disrupting compounds in wastewater irrigated soils by gas chromatography-mass spectrometry". *Talanta*. 78. 1159-1166.
- Ferreira Marystela, Hamilton Varela, Torresi Roberto, Tremiliosi Germano. 2006 "Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds" *Electrochimica Acta*. 52. 434-442.
- Fierro Stéphane, Christos Comninellis. 2010. "Kinetic study of formic acid oxidation on Ti/IrO₂ electrodes prepared using the spin coating deposition technique" *Electrochimica Acta* 55 7067–7073.
- Fockedey E, Van Lierde A. 2002. "Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes" *Water research*. 36. 4169-4175.
- González García José. 1998. "Desarrollo de electrodos tridimensionales para la recuperación de metales en efluentes industriales" Tesis Doctoral de la Universidad de Alicante.
- Grafias Petros, Nikolaos Xekoukoulotakis, Dionissios Mantzavinos. 2010 "Pilot treatment of olive pomace leachate by vertical-flow constructed wetland and electrochemical oxidation: An efficient hybrid process" *Water Research*. 44. 2773-2780.
- Grassi M, Belgioimo V, Lofrano G. 2012. "Emerging Compounds Removal from Wastewater" *SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability*. 2012. DOI: 10.1007/978-94-007-3916-1_2
- He Yan, Xu Jian, Zhang Yuan, Guo Changsheng, Li Lei, Wang Yuqiu. 2012. "Oxidative transformation of carbamazepine by manganese oxides" *Environ Sci Pollut Res*. 19: 4206-4213.
- Heberer Thomas. 2002 "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data" *Toxicology Letters* 131 5–17.
- Hu Lanhua, Flanders Phillips, Miller Penney, Strathmann Timothy. 2007. "Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis". *Water research*. 41. 2612-2626.

- Jan van den Brandhof Evert, MarkMontforts 2010 “Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol” *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 73 1862–1866
- Jara Carlesi, D. Fino, V. Specchia, G. Saracco, P. Spinelli. 2007. “Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters”. *Applied Catalysis B: Environmental*. 70. 479-487.
- Jones O.A.H, N. Volvoulis, J. N. Lester. 2002 “Aquatic environmental assessment of the 25 top english prescription pharmaceuticals” *Water research* 36. 5013-5022.
- Jos A, G. Repetto, J.C. Rios, M.J. Hazen, M.L. Molero, A. del Peso, M. Salguero, P. Fernández-Freire, J.M. Pérez-Martín, A. Cameán. 2003. “Ecotoxicological evaluation of carbamazepine using six different model systems with eighteen endpoints” *Toxicology in Vitro*. 17. 525-532.
- Juttner K, U. Galla, H. Schmidier. 2000 “Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry” *Electrochimica Acta*. 45. 2575-2594.
- Kapalka Agnieszka, Gyorgy Fóti, Christos Comninellis. 2007. “Kinetic modeling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment” *J Appl Electrochem*. 38: 7-16.
- Keen Olya S, Seungyun Baik, Karl G. Linden, Diana S. Aga, Nancy G. Love. 2012. “Enhanced Biodegradation of Carbamazepine after UV/H₂O₂ Advanced Oxidation” *Environmental Science & Technology*. 46, 6222–6227.
- Kim Younghee, Kyungho Choi, Jinyong Jung, Sujung Park, Pan-Gyi Kim, Jeongim Park. 2007. “Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea” *Environment International* 33. 370–375
- Klavarioti Maria, Mantzavinos Dionissios, Kassinos Despo 2009. “Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation process” *Environmental International*. 35. 402-417.
- Kosma, Dimitra A. Lambropoulou, Triantafyllos A. Albanis. 2010 “Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece” *Journal of hazardous materials*. 179. 804-817
- Kovalova Lubomira, Siegrist Hansruedi, Singer Heinz, Wittner Anita. McArdell Christa. 2012. “Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination” *Environmental science and technology*. 16. 1536-1545.
- Lekkerkerker Karin, Mark J. Benotti, Shane A. Snyder, Hans C. van Dijk. 2012. “Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment” *Separation and Purification Technology*. 96. 33–43.
- Li Miao, Feng Chuaping, Hu Weiwu, Zhang Zhenya, Sugiura Norio. 2009 “Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂–Pt and Ti/IrO₂–Pt” *Journal of hazardous materials*. 162. 455-462.
- Lin Hui, Niu Jufeng, Xu Jiale, Li Yang, Pan Yuhang. 2013 “Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: Kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution” *Eletrochimica Acta*. 97. 167-174
- Ling Feng, Eric van Hullbusch, Manuel Rodrigo, Giovanni Esposito, Mehmet Oturan. 2013 “Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems

by electrochemical advanced oxidation processes. A review” *Chemical Engineering Journal*. 228. 944-964

- Liu Yuan, Liu Huiling, Ma Jun, Wang Xi. 2009. “Comparison of degradation mechanism of electrochemical oxidation of di- and tri-nitrophenols on Bi-doped lead dioxide electrode: Effect of the molecular structure” *Applied Catalysis B: Environmental*. 91. 284–299
- Matta Roger, Tili Sabrine, Chiron Serge, Barbat Stéphanie. 2011. “Removal of carbamazepine from urban wastewater by sulfate radical oxidation” *Environ Chem Letter*. 9: 347-353
- Merle Géraldine, Wessling Matthias, Nijmeijer Kitty. “Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review” *Journal of membrane science*. 377. 1-35.
- Miege C, J. M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusébe, M. Coquery. 2009. “Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – conception of a data base and first results” *Environmental Pollution*. 157. 1721-1726.
- Miao XS, Yang JJ, Metcalfe CD. 2005 “Carbamazepine and its metabolites in water and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant” *Environ Sci Technol*. 39 (19). 7469-75
- Mitadera M. N, Spataru, A. Fujishima. 2004 “Electrochemical oxidation at boron-doped diamond electrodes” *Journal of applied electrochemistry*. 34. 249-254
- Mohan N, N. Balasubramanian, C. Ahmed Basha. 2007. “Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse” *Journal of Hazardous Materials*. 147. 644-651.
- Murray Phillip, 1995. “Electrodialysis and electrodesalination” *Manual of water supply practices*. American water works association.
- Nagarnaik Pranav, Batt Angela, Boulanger Bryan. 2011. “Source characterization of nervous system active pharmaceutical ingredients in health care facility wastewaters”. *Journal of environmental management*. 92. 872-877.
- Nodler Karsten, Licha Tobias, Barbieri Manuela, Pérez Sandra. 2012. “Evidence for the microbially mediated abiotic formation of reversible and non-reversible sulfamethoxazole transformation products during denitrification” *Water research*. 46. 2131-2139.
- Oller I, S. Malato, J.A. Sánchez-Perez. 2011 “Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review” *Science of the Total Environment*, 409. 4141-4166.
- Ohsel Knut, Ternes Thomsa, Werner Guido, Wallner Ursula, Löffler Dirk. 2003. “Impact of antibiotics on conjugational resistance gene transfer in *Staphylococcus aureus* in sewage” *Environmental microbiology*. 5(8). 711-716.
- Panizza M. 2010. “Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants” *Electrochemistry for the Environment*. DOI 10.1007/978-0-387-68318-8 2.
- Pérez Herranz Valentín, Guiñón José Luis, Antón José García. 1997 “Ingeniería Electroquímica” *Universidad Politécnica de Valencia*.
- Petrović Mira, González Susana, Barceló Damiá. 2003. “Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water” *Trends in analytical chemistry*. 22. doi:10.1016/S0165-9936(03)01105-1

- POSEIDON, 2006. POSEIDON Final Report: 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.
- Poyatos J. M., M. M. Muñoz, M. C. Almecija, J. C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio. 2010. "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art" *Water Air Soil Pollut.* 205:187–204.
- Raghu S, Chang Woo Lee, S. Chellammal, S. Palanochamy, A. Ahmed Basha. 2009. "Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents- A comparative approach". *Journal of Hazardous Materials.* 171. 748-754.
- Ravina M., L. Campanella, J. Kiwi. 2002. "Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor" *Water Research* 36 3553–3560
- Rios Gilberto, Almeraya Facundo, Herrera Teresa. 2004. "Electrode passivation in the electrocoagulation process" *Portugaliae electrochimica acta.* 23. 17-34
- Rosal Roberto, Rodríguez Antonio, Perdigón Antonio, Petre Alice, García Eloy. 2010. "Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation" *Water research.* 44. 578-588
- Santos Lucía, Gros Meritxell, Rodríguez- Mozaz Sara, Delerue-Matos Cristina. 2013. "Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewater: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals". *Science of total environment.* 461-462. 302-316.
- Scialdone Onofrio, Serena Randazzo, Alessandro Galia, Giuseppe Silvestri. 2009. "Electrochemical oxidation of organic in water: role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl" *Water Research.* 43. 2260-2272.
- Sim Won-Jin, Ji-Woo Lee, Eung-Sun Lee, Sun-Kyoung Shin, Seung-Ryul Hwang, Jeong-Eun Oh. 2011. "Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures" *Chemosphere.* 82. 179-186.
- Sirés Ignasi, Brillas Enric. 2012. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environmental international.* 40. 212-229.
- Sirtori A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato. 2009. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment" *Water research* 43. 661 – 668.
- Snyder Shane A., Samer Adham, Adam M. Redding, Fred S. Cannon, James DeCarolis, Joan Oppenheimer, Eric C. Wert, Yeomin Yoon. 2007 "Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals" *Desalination.* 202. 156-181.
- Snyder Shane. 2008. "Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDs and pharmaceuticals in water" *Ozone: Science and Engineering.* 30. 65-69.
- Souza RBA, Ruotolo LAM. 2013. "Electrochemical treatment of oil refinery effluent using boron-doped diamond anodes" *Journal of environmental chemical engineering.* 1. 544-551.
- Standard methods for the examination of water and wastewater. 1992. 18th edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

- Stolker Alida A. M., Willem Niesing, Elbert A. Hogendoorn, Johanna F. M. Versteegh Regine Fuchs, Udo A. Th. Brinkman. 2004. Liquid chromatography with triple-quadrupole or quadrupole-time of flight mass spectrometry for screening and confirmation of residues of pharmaceuticals in water. *Anal Bioanal Chem.* 378: 955–963
- Ternes Thomas. 2001. “Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples” *Trends in analytical chemistry*, vol. 20, no. 8. 419-434
- Tran Lan-Huong, Patrick Drogui, Guy Mercier, Jean-François Blais. 2009. “Electrolytic Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Creosote Solution Using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ Circular Mesh Electrodes”. *J. Environ. Eng.*, 135(10), 1051–1062.
- Tünay O, Kabdasli, Idil Arslan-Alaton, Tugba Olmez-Hanci. 2010. “Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters” The International Water Association Publishing. ISBN: 9781843393078.
- Tusnelda E. Doll, Fritz H. Frimme. 2005. “Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues—evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO₂”. *Water research.* 39. 847-854.
- USEPA, 1991. Guides to Pollution Prevention. The Pharmaceutical Industry. Risk Reduction Engineering Laboratory and Center for Environmental Research Information. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio. EPA/625/7-91/017 Octubre 1991
- Utrilla José Rivera, Manuel Sánchez-Polo, María Ángeles Ferro-García, Gonzalo Prados-Joya, Raúl Ocampo-Pérez. 2013 “Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review” *Chemosphere* <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
- Velegraki Theodora, George Balayiannis, Evan Diamadopoulos, Alexandros Katsaounis, Dionissios Mantzavinos. 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. 538-548.
- Verlicchi P, Aukidy M, Galletti A, Petrovic M, Barceló D. 2012. “Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distributions of pharmaceuticals and environmental risk assessment” *Science of the total environmental.* 430. 109-118.
- Viero Niina. 2007. “Ocurrence of pharmaceuticals in finnish sewage treatment plants, Surface waters, and their elimination in drinking water treatment processes” Tampere University of Technology. ISBN: 978-952-15-1781-5
- Vijayalaskshmi P, G. Bhaskar Raju, A. Gnanamami. 2011. Advanced oxidation and electrochemical electrooxidation as ternary treatment techniques to improve the purity of tannery wastewater” *Industrial and Engineering Chemistry Research.* 50. 10194-10200.
- Vogna Davide, Raffaele Marotta, Alessandra Napolitano, Roberto Androozzi, Marco d’Ischia. 2004. “Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone” *Water Research* 38 414–422
- W. Wesley Eckenfelder, Jr. 2000 “Industrial Water Pollution Control. Third Edition”. McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering. ISBN- 0-07116275-5. Singapore.

- Waterston Katie, Jenny Weijun Wang, Dorin Bejan, Nigel Bunce. 2006 “Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen” *Journal of Applied Electrochemistry*. 36. 227-232.
- Wu Jie, Zhang Hui, Oturan Nihal, Wang Yan, Chen Lu, Oturan Mehmet. 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. 614-620.
- WWAP-UNESCO, United Nations World Water Assessment Programme, Programa de Evaluación de los Recursos Hídricos en el Mundo, ‘El agua, una responsabilidad compartida. 2º Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo’, París, 2006.
- Yan He, Jian Xu, Yuan Zhang, Changsheng Guo, Lei Li, Yuqiu Wang. 2012 “Oxidative transformation of carbamazepine by manganese oxides”. *Environ Sci Pollut Res*. 19:4206–4213
- Ye Yinmei, Liisa Rihko-Struckman, Barbara Munder. 2004. “Feasibility of an electrochemical membrane reactor for the partial oxidation of n-butane to maleic anhydride” *Ind Eng Chem Res* 43. 4551-4558.
- Yu Hui, Nie Er, Xu Jun, Yan Shuwen, Cooper William, Song Weihua. 2013. “Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments” *Water research*. 47. 1909-1918.
- Zhang Yongjun, Sven-Uwe Geißen, Carmen Gal. 2008. “Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies” *Chemosphere* 73. 1151–1161.
- Zhang Ying, Agarewal Kamlesh, Beylot Michel, Soloviev Maxim, Frace David. 1993. “Assay of the Acetyl-CoA probe Acetyl-Sulfamethoxazole and of sulfamethoxazole by gas chromatography-mass spectrometry” *Analytical biochemistry*. 212. 481-486.
- Zhao Xu, Jiuhi Qu, Huijuan Liu, Zhimin Qiang, Ruiping Liu, Chengzhi Hu. 2009. “Photoelectrochemical degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at Bi₂MoO₆-boron-doped diamond hybrid electrode under visible light irradiation”. *Applied catalysis B: Environmental*. 91. 539-545.
- Zhao Xu, Yining Hou, Huijuan Liu, Zhimin Qiang, Jiuhi Qu. 2009. “Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism” *Electrochimica Acta* 54 4172–4179
- Zwiener C, Frimmer F. 2000. “Oxidative treatment of pharmaceuticals in water” *Water research*. 34. 1881-1885.
- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., y meyer, M. 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment process. *Journal of Environment Engineering*. Vol. 128, pp. 253-260.
- Allen, H., Donato, J., Wang, H., Cloud-Hasen, K., Davies, J., y Handelsman, J. 2010. Call of the Wild: antibiotics resistance genes in natural environments. *Nature Reviews Microbiology*. Vol. 8, pp. 251-259
- Ankley, G. T., Brooks, B. W., Huggett D. B., y Sumpter, J. P. 2007. Repeating history: pharmaceuticals in the environment. *Environmental Science and Technology*. Vol. 41, pp. 8211-8217.

- Arayne, M. S., Sultana, N., Zuberi, M. H. y Siddiqui, A. F. 2009. Spectrophotometric Quantitation of Metformin in Bulk Drug and Pharmaceutical Formulations using Multivariate Technique. *Indian Journal Pharmaceutical Sciences*. Vol 71, pp. 331-335.
- Barceló, L., López, M. J. 2007. Contaminación y calidad del agua: el problema de los contaminantes emergentes. En: Panel Científico-Técnico de seguimiento de la política de aguas. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. Barcelona.
- Batt, A., Bruce, I. y Aga, D. 2006. Evaluating the vulnerability of surface waters to antidiabetic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. *Environ. Pollut.* Vol. 142, pp. 295-302.
- Bishop, P. L. 2003. The effect of biofilm heterogeneity on metabolic processes. *Biofilm in Wastewater treatment. An Interdisciplinary approach*. Wuertz, S.; Bishop, P. L., y Wilderer, P. A. (editors), IWA Publishing, United Kingdom.
- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R. y Matsuura, T. 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*. Vol. 239, pp. 229-246.
- Cervantes, C. F., Pérez, J., y Gómez, J. 2000. Avances en la eliminación biológica en el nitrógeno de las aguas residuales. *Revista latinoamericana de microbiología*. Vol. 47, pp. 73-82.
- Clifford, W. R., James, L. B., y Stensel, H. D. 1992. *Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal*. Water Quality Management Library, Technomic Publishing. USA.
- Cohen, Y. 2001. Biofiltration – the treatment of fluids by microorganisms immobilized into filter bedding material: a review. *Bioresource Technology*. Vol. 77, pp. 257-274.
- Cuevas, G. 1998. Fermentación de las aguas residuales: una alternativa para mejorar la eliminación biológica de macronutrientes en reactores discontinuos con biomasa suspendida. Tesis. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Domínguez, F. L. 2012. Tratamiento de aguas residuales municipales en un filtro biológico aerobio utilizando tezontle con dos diferentes tamaños de partícula. Instituto de Ingeniería. UNAM.
- Dorival-García, N., Zafra-Gómez, A., Navalón, A., González, J., y Vilchez, J. L. 2013. Removal of quinolone antibiotics from wastewater by sorption and biological degradation in laboratory-scale membrane bioreactors. *Science of the Total Environment*. Vol. 442, pp. 317-328.
- Duncan, M., y Nigel, H. 2003. *Handbook of water and wastewater microbiology*. USA. Academic Press.
- Farabegoli, G., Chiavola, A., y Rolle, E. 2009. The biological aerated filter (BAF) as alternative treatment for domestic sewage. Optimization of a plant performance. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 171, pp. 1126-1132.
- Fernández, M. F. 2004. Efecto de vertidos industriales sobre la eliminación biológica de nutrientes de aguas residuales urbanas. Tesis. Universidad de Castilla-La Mancha.
- Fernández, M., y Olea, N. 2006. Sustancias químicas y repercusión en la salud. Disruptores endócrinos, congreso internacional Salud y Hábitat. Asociación de Estudios Geobiológicos (GEA), Barcelona.
- Forsberg, K., Reyes, A., Wang, B., Selleck, E., Sommer, M. y Dantas, G. 2012. The Shared antibiotic resistome of soil bacteria and human pathogens. *Science*. Vol. 337, pp. 1107-1111.
- Garzón-Zúñiga, M. A. 2001. Mécanismes d'enlèvement de l'azote du lisier de porc par Biofiltration aérée sur tourbe. Thesis. Department of Civil Engineering, Laval University, Québec, Canada.

- Garzón-Zúñiga, M. A., Lessard, P., Aubry, G., y Buelna, G. 2005. Nitrogen elimination mechanisms in an organic media aerated biofilter treating pig manure. *Environmental technology*. Vol. 24, pp. 605-614.
- Garzón-Zúñiga, M. A., Lessard, P., y Buelna, G. 2003. Determination of the hydraulic residence time in a trickling biofilter filled with organic matter. *Environmental Technology*. Vol.24, pp, 605-614.
- Garzón-Zúñiga, M. Lessard, P., Aubry, G. y Buelna, G. 2005. Nitrogen elimination mechanism in a organic media aerated biofilter treating pig manure. *Environmental Technologies*. Vol 26, pp. 361-143.
- Garzón-Zúñiga, M. y Buelna, G. 2011. Treatment of wastewater from a school in decentralized filtration System by percolation over organic packing media. *Water Science and Technology*. Vol. 64, pp. 1169-1177.
- Garzón-Zúñiga, M.; Buelna, G., Moeller-Chávez, G. 2012. La biofiltración sobre materiales orgánicos, nueva tecnología sustentable para tratar aguas residuales en pequeñas comunidades e industrias. *Tecnología y ciencias del agua*. Vol. 3, 153-161.
- Gavrilescu, M., y Macoveanu, M. 2000. Attached-growth process engineering in wastewater treatment. *Bioprocess Engineering*. Vol. 23, pp. 95-106.
- Gómez, M. J., Sirtori, C., Mezcuca M., Fernández-Alba, A. F., y Agüera A. 2008. Photodegradation study of three dipyrone metabolites in various water systems: Identification and toxicity of their photodegradation products. *Water Research*. Vol. 42, pp. 2698-2706.
- González, M., y Saldarriaga, J. 2008. Remoción biológica de materia orgánica, nitrógeno y fósforo en un sistema tipo anaerobio-anóxico-aerobio. *Revista EIA*. Vol. 10, pp. 45-53.
- González, S., y Wilderer. 1991. Phosphate removal in a biofilm reactor. *Water Science and Technology*. Vol. 34, pp. 293-301.
- Gonzalez-Martinez, A., Rodriguez-Sanchez, A., Martinez-Toledo, M. V., Garcia-Ruiz, M. J., Hontoria, E., Osorio-Robles, F., et al. 2014. Effect of ciprofloxacin antibiotic on the partial-nitritation process and bacterial community structure of a submerged biofilter. *Science of the Total Environment*. Vol. 476-477, pp, 276-287.
- González-Martínez, S. 1998. Biopelículas aerobias en el tratamiento de aguas residuales. IV Simposio Internacional sobre el Control de la Polución de Aguas por Procesos Biológicos. Valencia, Venezuela.
- Gray, N. 2004. *Biology of wastewater treatment*. Londres: Imperial Collage Press.
- Heberer, T. 2002. Tracking present pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*. Vol. 266, pp. 175-189.
- Henriquez, D. 2012. Presencia de contaminantes emergentes en aguas y su impacto en el ecosistema. Estudio de Caso: Productos farmacéuticos en la cuenca del río Biobío, Región del Biobío, Chile. Tesis, Universidad de Chile.
- Henze, M., Harremoës, P., Cour, J. J., y Harbin, E. 2002. *Wastewater treatment. Biological and Chemical Processes*. Alemania: Springer.
- Hernández, C. A. 2010. Tratamiento de aguas residuales para la industria porcícola por medio de biofiltración sobre lecho orgánico. Facultad de Ingeniería. UNAM.
- Herrero, O., Pérez, J. M., Fernández, P., Carvajal, L., Peropadre, A. y Hazen, M. J. 2012. Toxicological evaluation of three contaminants of emerging concern by use of the Allium cepa test. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. Vol. 743, pp. 20-24.
- Hogenboom, A. C., Van, J. A., de Voogt, P. 2009. Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography-hybrid linear ion trap Orbitrap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. Vol. 1216, pp. 510-519.

- Holtz, S. 2006. There is no “away”. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting substances: emerging contaminants detected in water. Canada. Canadian Institute for Environmental Law and Policy.
- Integration of nitrification and denitrification by combining anoxic and aerobic conditions in a membrane bioreactor. *Water Science and Technology*. Vol. 62, pp. 2590-2599.
- Irusta, M. R., Ortiz, de G. S., García, E. P., Pinto, P. G. 2011. Evaluación toxicológica de productos farmacéuticos y de higiene personal (PPCPs) como medida para la prevención de la contaminación en ambientes acuáticos. Fundación MAPFRE. España.
- Jelic, A., Gros, M., Petrovic, M., Ginebreda, A. y Barceló, D. 2012. Occurrence and Elimination of Pharmaceuticals During Conventional Wastewater Treatment. *Hydrobiology Environmental Chem.* Vol. 19, pp. 1-24.
- Johnson, A. C. y Sumpter, J. P. 2001. Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works. *Environmental Science & Technology*. Vol. 35(24), pp. 4697-4703.
- Johnson, A., Jürgens, M., Williams, R., Kümerer, K., Kortenkamp, A. y Sumpter, J. 2008. Do cytotoxic chemotherapy drugs discharged into rivers pose a risk to the environment and human health? An overview and UK case study. *Journal of Hydrology*. Vol. 348, pp. 167-175.
- Kastelan-Macan, M., Ahel, M., Horvat, J. M., Jabucar, D. y Jovancic, P. 2007. Water Resources and waste water management in Bosnia and Herzegovina, Croatia and the State Union of Serbia and Montenegro. *Water Policy*. Vol 9. Pp. 319-343.
- Kidd, K., Blanchfield P., Mills, K., Palace, V., Evans, R., Lazorchak., J y Flick, R. 2007 Collapse of a fish population after exposure to synthetic estrogen. *Proc Natl Acad Sci U. S. A.* Vol. 104, pp. 8897-8901.
- Kolpin, D., et al., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*. Vol. 36, pp. 1202-1211.
- Komisar y Switzembau. 1986. Biological phosphorus removal using a fixed film batch reactor. Environmental Engineering Program, Department of Civil Engineering. Universidad de Massachusetts.
- Kümmerer, K. 2009. Antibiotics in the aquatic environment –A review- Part II. *Chemosphere*. Vol. 75, pp. 435-441.
- Li, J., Yang, F., Ohanda, D. y Wong, F. 2010. Integration of nitrification and denitrification by combining anoxic and aerobic conditions in a membrane bioreactor. *Water Science and Technology*. Vol. 62, pp. 2590-2599.
- Makarevich, A. V., Dunaitsev, I. A., y Pinchuk, L. S. 2000. Aerobic treatment of industrial wastewaters by biofilters with fibrous polymeric biomass carrier. *Bioprocess Engineering*. Vol. 22, pp. 121-126.
- Manning e Irvine. 1985. The biological removal of phosphorus in a sequencing batch reactor. *Journal Water Pollution Control Federation*. Vol. 57, pp. 87-94.
- Mendoza-Espinoza, L., y Stephenson, T. 1999. A review of biological aerated filters (BAF's) for wastewater treatment. *Environmental Engineering Science*. Vol. 16, pp. 201-216.
- Metcalf y Eddy. 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse, USA*. McGraw Hill.
- Metcalf y Eddy. 2004. *Wastewater Engineering, treatment and reuse*. Singapur: McGraw-hill.
- Miceli-Montesinos, A. S., Nájera, H. A., Rojas, M. N., Quintero, L. I. y Orantes, C. 2014. Revisión de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales incluyendo algunos fármacos. *Innovación más Desarrollo*. Vol. 3(5), pp. 73-95.

- Millan, S. T. 2005. Filtración biológica aerada de aguas residuales en un lecho profundo. Tesis. Instituto de Ingeniería. UNAM.
- Molsalvo, M. V., McDonald, A. J., Khan, J. S., y Le-Clech, P. 2014. Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors. *Water Research*. Vol. 49, pp. 103-112.
- Moore, R., Quarmby, J., y Stephenson, T. 2001. The effects of media size on performance of biological aerated filters. *Water Research*. Vol. 35, pp. 2514-2522.
- Motoyama, M., Nakagawa, S., Tanoue, R., Sato, Y., Nomiyama, K., Shinohara, R. 2011. Residues of pharmaceutical products in recycled organic manure produced from sewage sludge and solid waste from livestock and relationship to their fermentation level. *Chemosphere*. Vol. 84, pp. 432-438.
- Murray, K. E., Thomas, S. M., y Bodour, A. A. 2010. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*. Vol. 158, pp. 3462-3471.
- Niemuth, N. J., y Klaper, R. D. 2015. Emerging wastewater contaminant metormin causes intersex and reduced fecundity in fish. *Chemosphere*. Vol. 135, pp. 38-45.
- Nuijs, A., Tarcomnicu, I., Simons, W., Bervoets, L., Blust, R., Jorens, P., Neels, H. y Covaci, A., 2010. Optimization and validation of a hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of 13 top-prescribed pharmaceuticals in influent wastewater. *Anal. Bioanal. Chem*. Vol. 398, pp.2211-2222.
- OMS. 2014. Antimicrobial Resistance. Global Report on Surveillance. [en línea]. Disponible en: <http://www.who.int/drugresistance/en/> [Acceso: 13 Ago 2015].
- Orantes, J., González, S., González, O., y Wellens, A. 2001. Tratamiento de aguas residuales concentradas en un reactor de lecho móvil anaerobio. Primera parte. Instituto de Ingeniería. UNAM.
- Patiño, Y., Díaz, E., y Ordoñez, S. 2014. Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. Vol. 5, pp. 1-20.
- Petrovic, M. y Barceló D. 2006. Liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis os emerging environmental contaminants. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*. Vol. 26, pp. 2-11.
- Pietrogrande M. C. y Basaglia G. 2007. GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in wáter matrices. *TrAC Trends in Analutical Chemistry*. Vol. 26, pp. 1086-1094.
- Prados, G. 2010. Tratamiento de aguas para la eliminación de antibióticos Nitroimidazoles mediante adsorción sobre carbón activado y tecnologías avanzadas de oxidación. Tesis. Universidad de Granada.
- Ratola, N., Cincinelli, A., Alves, A. y Katsoyiannis, A. 2012. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 239-240, pp. 1-18.
- Resendis, B. A. 2015. Degradación fotocatalítica del ciprofloxacino utilizando TiO₂ dopado con Zn y Cd modificado superficialmente con nanopartículas metálicas. Tesis. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
- Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., Sánchez-Polo, G., Ferro-García, M., y Bautista-Toledo, I. 2009. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbón. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 170, pp. 298-305.
- Rodrigo, M. A., Seco, A., Ferrer, J., y Peña-Roja, J. M. 1999. The effect of slugde age on the deterioration of enhanced biological phosphorus removal process. *Environmental Technology*. Vol. 20, pp. 1055.

- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A., Petre, A., GarcíaCalvo, E., Gómez, M. J., et al. 2010. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*. Vol. 44, pp. 578–588.
- Saldarriaga, J., Garrido, J., Hoyos, D. y Correa M. 2009. Remoción simultánea de carbono, nitrógeno y fósforo de aguas residuales en un sistema híbrido UTC modificado. *Dyna*, Vol. 77, pp. 39-48.
- Santos, L., Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Delerue-Matos, C., Pena, A., Barceló, D., et al. 2013. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*. Vol. 401-402, pp. 302-316.
- Scheurer, M., Sacher, F., Brauch, H. 2009. Occurrence of the antidiabetic drug metformin in sewage and surface waters in Germany. *J. Environ. Monitor*. Vol. 11, pp. 1608.
- Sedlak, R [editor]. 1991. Phosphorus and nitrogen removal from sewage plants with enhanced biological phosphorus removal. USA: Lewis publishers.
- Sim, W. J., Lee, J. W., y Oh, J. E. 2010. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environmental Pollution*. Vol. 158, pp. 1938-1947.
- Sirtori, C. 2010. Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua. Tesis. Universidad de Almería.
- Sperling, V. M., y Chernicharo, L. A. 2005. Biological wastewater treatment in warm climate regions. Publishing London, UK.
- Stevinho, B. N., Martins, L., Ratola, N., Alves, A., y Santos, L. 2007. Removal of 2, 4-dichlorophenol and pentachlorophenol from waters by sorption using coal fly ash from a Portuguese thermal power plant. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 143, pp. 535-540.
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E. y Hart, A. 2012. Review of risk potential contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*. Vol. 416, pp. 1-21.
- Su, R., Zhang, G., Wang, P., Li, S., Ravenelle, R. y Crittenden, J. 2015. Treatment of antibiotic pharmaceutical wastewater using a rotating biological contactor. *Journal of Chemistry*.
- Suárez, J., y Jácome, A. 2007a. Eliminación de nitrógeno de las aguas residuales. Procesos de nitrificación y desnitrificación. Universidad de Coruña.
- Suárez, J., y Jácome, A. 2007b. Eliminación de fósforo en los procesos de depuración de aguas residuales. Universidad de Coruña.
- Tekniker, 2010. Contaminantes emergentes en el agua. Caracterización, degradación y monitorización. Memoria técnica justificativa. Bizkaia.
- Terzic, S. et al. 2008. Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. *Science of the Total Environment*. Vol. 399, pp. 66-77.
- Thomas, T y Kirsten (KWR). 2014. The occurrence, fate and ecological and human health risks of metformin and guanilurea in the water cycle – A literature review. *Water Research Institute*.
- Tixier, C., Singer, H., Ollers, S., y Muller, S. 2003. Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environmental Science & Technology*. Vol. 37, pp. 1061-1068.
- Trautweint, C., Kümmerer, K. 2011. Incomplete aerobic degradation of the antidiabetic drug Metformin and identification of the bacterial dead-end transformation product Guanylurea. *Chemosphere*. Vol 85, pp. 765-773.
- U. S. Geological Survey, 2015. Emerging Contaminants In the Environment [en línea]. Disponible en <http://toxics.usgs.gov/regional/emc/index.html> [Acceso: 01 Ago 2015].
- US, EPA. (Environmental Protection Agency). 2010. Nutrient Control Design Manual, EPA/600/R-10/100. Cincinnati, Ohio, US: Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory – Water Supply and Water Resources Division. Pp. 399.

- Vera, A., Andrade, C., Flores, E., Núñez, M., Cárdena, C., Morales, E. 2010. Removal of nutrients and organic matter in a constructed wetland, in function of the Development of the macrophyte *Thpha dominguensis* Pers. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. Vol 33 pp. 145-152.
- Vieira y Melo. 1999. Intrinsic kinetics of biofilms formed under turbulent flow and low substrate concentrations. Bioprocess Engineering. Vol. 20, pp. 2479-2488.
- Weber, et al. 2014. Fármacos en el medio ambiente - la perspectiva global - Incidencia, efectos y acción cooperativa potencial bajo el SAICM. Ministerio Federal de Medio Ambiente, Protección de la Naturaleza, Obras Públicas y Seguridad Nuclear. Alemania.
- Yu, Y., Feng, Y., Qiu, L., Han, W., y Guan, L. 2008. Effect of grain-slag media for the treatment of wastewater in a biological aerated filter. Bioresource Technology. Vol. 99, 4120-4123.