



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**REMOCIÓN DE NONILFENOL Y BISFENOL A
MEDIANTE OZONIZACIÓN EN EL EFLUENTE DE
ULTRAFILTRACIÓN POR MEMBRANA DE LA
PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL
CERRO DEL AGUA, CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

BIÓLOGA

P R E S E N T A:

GRISELDA RAQUEL ROCHA DÍAZ DE LEÓN



**DIRECTOR DE TESIS:
DRA. MARIA TERESA ORTA LEDESMA**

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno

Rocha
Díaz de León
Griselda Raquel
5585755910
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Biología
309216122

2. Datos del tutor

Dra.
María Teresa
Orta
Ledesma

3. Datos del sinodal 1

Dra.
Nathalie Roberte Chantal
Cabirol

4. Datos del sinodal 2

M. en C.
Claudia Cecilia
Lartigue
Baca

5. Datos del sinodal 3

Dr.
Ignacio
Monje
Ramírez

6. Datos del sinodal 4

M. en C.
Isaura
Yáñez
Noguez

7. Datos del trabajo escrito.

Remoción de nonilfenol y bisfenol A mediante ozonización en el efluente de ultrafiltración por membrana de la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua, Ciudad de México, México.
112 pp.
2017



“Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental que cuenta con certificación de la calidad ISO 9001:2008 otorgada por el Instituto Mexicano de Normalización y Certificación, A.C. (IMNC) con registro RSGC 960 de fecha 11 de enero de 2016, vigente al 11 de enero de 2019”

Agradecimientos

Al Programa de Manejo, Uso y Reuso del Agua en la UNAM (PUMAGUA) por la beca recibida para realizar mis estudios de licenciatura.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM <<PAPIIT IN112416>> <<“Evaluación de la actividad estrogénica de micro-contaminantes presentes en agua residual y en agua para abastecimiento.”>>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

A mi directora de tesis, la Dra. María Teresa Orta Ledesma por brindarme su apoyo y permitirme ser parte de su grupo de trabajo.

Al Dr. Ignacio Monje Ramírez por su tiempo, paciencia, conocimientos y todo el apoyo que me mostro a lo largo de mi experimentación, además de guiarme en redacción de esta tesis, muchas gracias Doctor.

A la M. en C. Isaura Yáñez Noguez, por invitarme a este proyecto y por su apoyo a lo largo de mi estancia en el instituto, así como en la elaboración de este trabajo.

Al Instituto de Ingeniería y al Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA) por permitirme el uso de sus instalaciones para realizar este trabajo, así como a todo su personal.

A mis compañeros del cubículo 410, en especial a Axa, Eduardo y Eli por toda la ayuda y buenos momentos durante mi estancia en el instituto.

Al Ing. Hilario García Gil y a su equipo de trabajo por permitirme el acceso a la PTAR-CA y ayudarme en la toma de muestras.

A los integrantes del jurado por su tiempo y observaciones para mejorar esta tesis.

Agradezco a todos los que de alguna manera apoyaron a la realización de este trabajo.

A México y a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por brindarme una educación de calidad a lo largo de estos diez años, además de grandes momentos. A la Facultad de Ciencias y a todos mis profesores por mi formación como bióloga.

Dedicatoria

A mi madre por su amor incondicional y por el gran esfuerzo para darme la mejor educación. Eres el mayor pilar en mi vida, la mejor amiga, con quién he compartido los mejores momentos, quien me ha ayudado a crecer y hacerme la persona que soy. Te amo, muchas gracias por hacerme tan feliz, este logro también es tuyo.

A mi hermano Erik, que junto con mamá son las personas más importantes en mi vida. Gracias por enseñarme tantas cosas y siempre protegerme. Te amo.

A mi abuelo Manuel, por ser un ejemplo a seguir tanto en lo personal como en lo profesional.

A mi abuela Olga y a mi tía Isa por su cariño, cuidado y compañía.

A mis tres pequeños tesoros Millye, Arun y Tiff por ser la alegría de mi vida.

A los Ferrara por acogerme desde pequeña como parte de su familia. A Dany por ser una gran amiga y como una hermana, a Dora y a la memoria de Daniel, sé que estaría orgulloso.

A Adrián y a Nicole por su gran amistad y escucharme en todo momento.

A Antonio por su amor, compañía, paciencia y comprensión. Este es uno de muchos logros que compartiremos.

***“Mira profundamente en la naturaleza y entonces comprenderás todo mejor”
Albert Einstein***

ÍNDICE

ABREVIATURAS	7
RESUMEN	9
1. INTRODUCCIÓN	11
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	14
2.1 Hipótesis.....	14
2.2 Objetivo General	14
2.3 Objetivos particulares	15
3. ANTECEDENTES	16
3.1 Tratamiento y reúso del agua residual en el campus Ciudad Universitaria-UNAM.	16
3.2 Compuestos disruptores endocrinos (EDC).....	20
3.3 Distribución y afectaciones de los Compuestos Disruptores Endocrinos (EDC) en el ambiente.	22
3.4 Fenoles	24
3.4.1 Nonilfenol (NP)	24
3.4.2 Bisfenol A (BPA)	26
3.5 Presencia de nonilfenol (NP) y bisfenol A (BPA) en plantas de tratamiento de agua residual.....	28
3.6 Efectos del nonilfenol (NP) y bisfenol A (BPA) sobre la salud de los organismos.	30
3.7 Regulación del nonilfenol (NP) y bisfenol A (BPA).	34
3.8 Remoción del nonilfenol (NP) y bisfenol A (BPA) mediante oxidación con ozono.	35
3.9 Ozono como desinfectante de agua.....	37
3.10 Reúso del agua y calidad microbiológica.	38
4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	41
4.1 Microextracción en fase sólida (SPME) y cromatografía de gases / espectrometría de masas (CG/EM).	41
4.2 Método de filtración en membrana para análisis microbiológicos.	43
5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	45
5.1 Muestreo en la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua (PTAR- CA).....	46
5.2 Tratamiento de muestras de agua del Efluente de ultrafiltración por membrana (E-UF) mediante oxidación con ozono.	46
5.3 Identificación de nonilfenol (NP) y bisfenol A (BPA) en agua residual.	50
5.3.1 Microextracción en fase sólida (SPME).	53
5.3.2 Identificación y cuantificación del nonilfenol (NP) y bisfenol A (BPA) por Cromatografía de Gases/ Espectrometría de Masas (CG-EM).....	54
5.4 Calidad microbiológica del agua la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua (PTAR-CA) antes y después del tratamiento con ozono.....	57

5.4 Determinación de Sólidos Suspendidos Totales (SST) en muestras de agua de la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua (PTAR-CA) antes y después del tratamiento con ozono.	58
5.5 Determinación de COT en muestras de agua de la PTAR-CA antes y después del tratamiento con ozono.....	59
5.6 Análisis estadístico	60
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
6.1 Caracterización fisicoquímica del agua de la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua (PTAR-CA).	61
6.2 Remoción de nonilfenol (NP) por ozonización.....	63
6.3 Remoción de bisfenol A (BPA) por ozonización.....	70
6.4 Caracterización microbiológica en la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua (PTAR-CA).....	77
7. CONCLUSIONES.....	85
8. REFERENCIAS.....	87
9. ANEXOS	101
9.1 Anexo 1.....	101
9.2 Anexo 2.....	102
9.3 Anexo 3.....	103
9.4 Anexo 4.....	106
9.5 Anexo 5.....	109

ABREVIATURAS

BPA	Bisfenol A
CF	Coliformes fecales
C_{ge}	Concentración de ozono en fase gas a la entrada del reactor
CG/EM	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas
CI	Carbono Inorgánico
COT	Carbono Orgánico Total
C_L	Concentración de ozono residual en el agua
CT	Coliformes totales
CU-UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México – Campus Ciudad Universitaria
CWQG	Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life
DBO ₅	Demanda Biológica de Oxígeno
DOT	Dosis de Ozono Transferida
DVB/CAR/PDMS	Divinylbenzene/ Carboxen/ Polydimethylsiloxane
EDC	Compuestos Disruptores Endocrinos
E-UF	Efluente de Ultrafiltración
HS	Headspace

HS-SPME	Microextracción en Fase Sólida – en modo Headspace
IN	Inmersión
IN-SPME	Microextracción en Fase Sólida – en modo Inmersión
NP	Nonilfenol
pH	Potencial de Hidrógeno
PTAR	Planta de Tratamiento de Agua Residual
PTAR-CA	Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua
PUMAGUA	Programa de Manejo, Uso y Reúso del Agua en la UNAM
Q _g	Flujo de gas ozono
SIM	Monitoreo Selectivo de Iones
SPME	Microextracción en Fase Sólida
SST	Sólidos Suspendidos Totales
TC	Carbono Total
UFC	Unidades Formadoras de Colonias
VC	<i>Vibrio cholerae</i>

RESUMEN

Los compuestos disruptores endocrinos son capaces de alterar el sistema endocrino de los seres vivos, particularmente el sistema reproductivo, lo cual genera efectos negativos tanto en el organismo, como en su descendencia.

En esta tesis se evaluó la remoción de dos compuestos disruptores endocrinos, nonilfenol (NP) y bisfenol A (BPA), mediante ozonización así como la mejora de la calidad microbiológica del efluente de ultrafiltración de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Cerro del Agua (PTAR-CA), el cual se reúsa para el riego de áreas verdes del Campus Ciudad Universitaria (CU-UNAM).

La concentración de NP y BPA, fue determinada utilizando microextracción en fase sólida (SPME, Solid-Phase Microextraction, por sus siglas en inglés) como técnica de extracción de analitos y, la identificación y cuantificación por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM) en muestras del influente y efluente de dicha planta de tratamiento. Para ello se realizaron muestreos de agua durante el periodo comprendido entre el 25 de abril y el 21 de junio de 2016. Los resultados arrojaron concentraciones promedio en el influente de 48.2 $\mu\text{g/L}$ para NP y 3,542 $\mu\text{g/L}$ para BPA y, en el efluente de ultrafiltración (E-UF), de 8.44 $\mu\text{g/L}$ (NP) y 1,042 $\mu\text{g/L}$ (BPA). Indicando que con el tratamiento actualmente instalado en la planta, si bien se tienen remociones del 72% y 84% respectivamente, es necesaria la aplicación de una tecnología avanzada que permita alcanzar los estándares internacionales recomendados para evitar riesgos a la salud, para dichos compuestos (NP: 1-2 $\mu\text{g/L}$; BPA: 1-1.5 $\mu\text{g/L}$).

Por lo anterior, muestras de agua provenientes del E-UF de la planta Cerro del Agua, fueron sometidas a oxidación con ozono. Se evaluaron diferentes dosis de

ozono y tiempo de ozonización, determinando las condiciones de tratamiento bajo las cuales se logra la remoción de ambos compuestos disruptores endocrinos, a niveles recomendados para evitar daños a la salud. Las condiciones encontradas fueron: dosis de ozono transferida de 45 mgO₃/L y 10-60 min de tiempo de ozonización, dependiendo las concentraciones iniciales de NP y BPA encontradas en el agua en el presente estudio.

Adicionalmente, se evaluó la mejora en la calidad microbiológica después del tratamiento con ozono con pruebas presuntivas para Coliformes Totales (CT), Coliformes Fecales (CF) y *Vibrio cholerae* (VC), obteniendo una remoción total de dichos indicadores a los 20 minutos de ozonización.

1. INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo de la tecnología han aumentado la cantidad de compuestos químicos que se sintetizan, los cuales se convierten en contaminantes que suelen llegar al ambiente generalmente por descarga de aguas residuales, que al entrar en contacto con organismos vivos, pueden causarles un impacto negativo.

Dentro de estos contaminantes se encuentra el grupo de los compuestos disruptores endocrinos, Endocrine Disruptors Compounds (EDC) por sus siglas en inglés, cuya característica principal es que pueden interactuar con el sistema endocrino de los seres vivos. Estos compuestos son capaces de alterar el sistema hormonal de tal modo que pueden llegar a mimetizar hormonas endógenas o actuar como antagonistas de éstas, pueden afectar el patrón de síntesis o modular los niveles de los receptores endocrinos (Rivas et al., 2004).

Llopis-Gonzalez y colaboradores (2014), mencionan que existe cierta evidencia de que estas sustancias afectan al proceso de gestación humana, alterando el crecimiento y diferenciación de tejidos, produciendo malformaciones que afectan al feto durante el embarazo.

Se sabe que muchos de estos contaminantes llegan al ambiente a través de aguas residuales tratadas o sin tratar o por la infiltración o escorrentías de agua proveniente del riego agrícola, contaminando tanto cuerpos de agua naturales como suelos. Las plantas de tratamiento convencionales que cuentan con tratamiento biológico secundario, tal como los lodos activados, y el tratamiento terciario, como la filtración granular media pueden brindar un efluente que cumpla con los límites permisibles estándar para coliformes, huevos de helminto, grasas y aceites, demanda biológica de oxígeno (DBO₅) y sólidos suspendidos totales

(SST) (NOM-003-SEMARNAT-1997), pero difícilmente pueden cumplir con los estándares más estrictos, tales como la eliminación de compuestos emergentes (Oneby et al., 2010; Prados, 2010), ya que estas plantas se enfocan en la remoción de sólidos, materia orgánica, carga biológica y algunos metales (Nakada et al., 2007).

Por esto, es necesaria la implementación en plantas de tratamiento de agua residual, de un método que permita la completa remoción de compuestos como los disruptores endocrinos con el fin de evitar el deterioro ambiental así como enfermedades crónicas.

En México, la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) realiza monitoreos en cuerpos de agua superficial. Se ha observado que la calidad del agua en el 5% del total de cuerpos de agua monitoreados es aceptable para cualquier tipo de uso, en el 22% es aceptable, mientras que en 49% está poco contaminada, 15% contaminada y en el 7% altamente contaminada, incluso se tiene presencia de tóxicos como cianuros o lixiviados en 2% de los cuerpos de agua monitoreados (INECC, 2012). Existe una creciente demanda de la sociedad para mejorar la calidad del agua, esto se ve reflejado en las regulaciones políticas, las cuales son cada vez más estrictas. Debido a esto, es necesaria la implementación de tecnologías avanzadas para el tratamiento de aguas, como los procesos de oxidación, capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes, como la ozonización (Domènech et al., 2004; Ternes et al., 2003).

En el tratamiento de aguas residuales, se ha demostrado que el ozono puede ser utilizado para la desinfección del agua, así como para la oxidación de contaminantes traza (Wert et al. 2007). Se han realizado estudios con EDC y su reactividad con el ozono, observando que el ozono tiene la capacidad de oxidar moléculas que presentan alta densidad de electrones, como carbonos con dobles enlaces o compuestos aromáticos (Nakada et al., 2007). Ejemplo de éstos son los compuestos fenólicos como el nonilfenol (NP) por su nombre en inglés "*nonylphenol*" y bisfenol A (BPA) por su nombre en inglés "*bisphenol A*" que

presentan alta eficiencia de remoción durante la ozonización, debido a la donación de electrones por el grupo hidroxilo al anillo de benceno, activando el sistema aromático y facilitando el ataque oxidativo por el ozono (Nakada et al., 2007).

Ante esta problemática el presente trabajo se enfoca en evaluar la remoción de dos contaminantes emergentes del grupo de los disruptores endocrinos, BPA y NP, en muestras de agua proveniente del efluente de ultrafiltración por membrana (E-UF) de la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua (PTAR-CA) en el campus central de la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria (UNAM-CU), mediante oxidación con ozono, con el fin de mejorar su calidad y su reúso seguro.

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

La aplicación de un tratamiento avanzado como la oxidación con ozono, permite la remoción de los compuestos disruptores endocrinos nonilfenol y bisfenol A así como de bacterias coliformes fecales, totales y *Vibrio cholerae* presentes en el efluente de ultrafiltración por membrana de la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua.

2.2 Objetivo General

Evaluar la remoción de nonilfenol y bisfenol A mediante ozonización así como la mejora de la calidad microbiológica del efluente de ultrafiltración por membrana de la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua.

2.3 Objetivos particulares

1. Comprobar la presencia y determinar la concentración de nonilfenol y bisfenol A en el influente y el efluente de ultrafiltración por membrana de la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua empleando las técnicas de microextracción en fase sólida y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
2. Evaluar el efecto de la ozonización en la remoción de nonilfenol y bisfenol A en muestras de agua del efluente de ultrafiltración por membrana de la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua, determinando la dosis de ozono y el tiempo de ozonización necesario para la remoción de nonilfenol y bisfenol A.
3. Evaluar la mejoría en la calidad del agua del efluente de ultrafiltración por membrana de la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua al incorporar la ozonización en el tren de tratamiento actual, determinando el contenido de indicadores microbiológicos (coliformes fecales, coliformes totales y *Vibrio cholerae*), sólidos suspendidos totales y carbono orgánico total.

3. ANTECEDENTES

3.1 Tratamiento y reúso del agua residual en el campus Ciudad Universitaria-UNAM.

En CU-UNAM, se cuenta con cuatro Plantas de Tratamiento de Agua Residual (PTAR), la planta de la Facultad de Ciencias Políticas y Sociales, la planta de Instituto de Investigaciones Sobre la Universidad y la Educación, la planta del Instituto de Ingeniería y la PTAR-CA, esta última es la planta principal, ya que se trata la mayor cantidad de agua generada dentro del campus.

La PTAR-CA se encuentra ubicada al noroeste del campus entre Avenida Cerro del Agua y Circuito Escolar. Esta planta está diseñada para operar a una capacidad de 35L/s. El agua tratada se distribuye a las cisternas de almacenamiento de agua residual tratada: Cisterna de Campus Central, Cisterna de Camellón Química, Cisterna de Camellón Veterinaria, Cisterna de Centro Médico, Cisterna de Pista de Calentamiento, y Cisterna de Canchas de Béisbol.

Desde el año 2010 hasta el año 2011 la PTAR-CA estuvo en una etapa de rehabilitación. En el año 2012 la planta empezó a operar nuevamente con la implementación de un proceso de ultrafiltración que consiste en un sistema de membranas sumergidas de polietersulfona con un tamaño de poro de 0.038 μm .

Con esto se ha logrado mejorar la calidad del agua para los parámetros: coliformes fecales (CF), huevos de helminto, DBO₅ y SST, ya que esta membrana

sirve de barrera para retener materia suspendida, partículas coloidales e inclusive algunos microorganismos (Judd y Jefferson, 2003; PUMAGUA, 2012).

Las aguas residuales que recibe esta planta de tratamiento provienen de tres colectores: Colector zona antigua de Ciudad Universitaria, Colector de Copilco el Alto y Colector de la Investigación científica, la Fig. 1 muestra un diagrama de flujo de los componentes de la PTAR-CA.

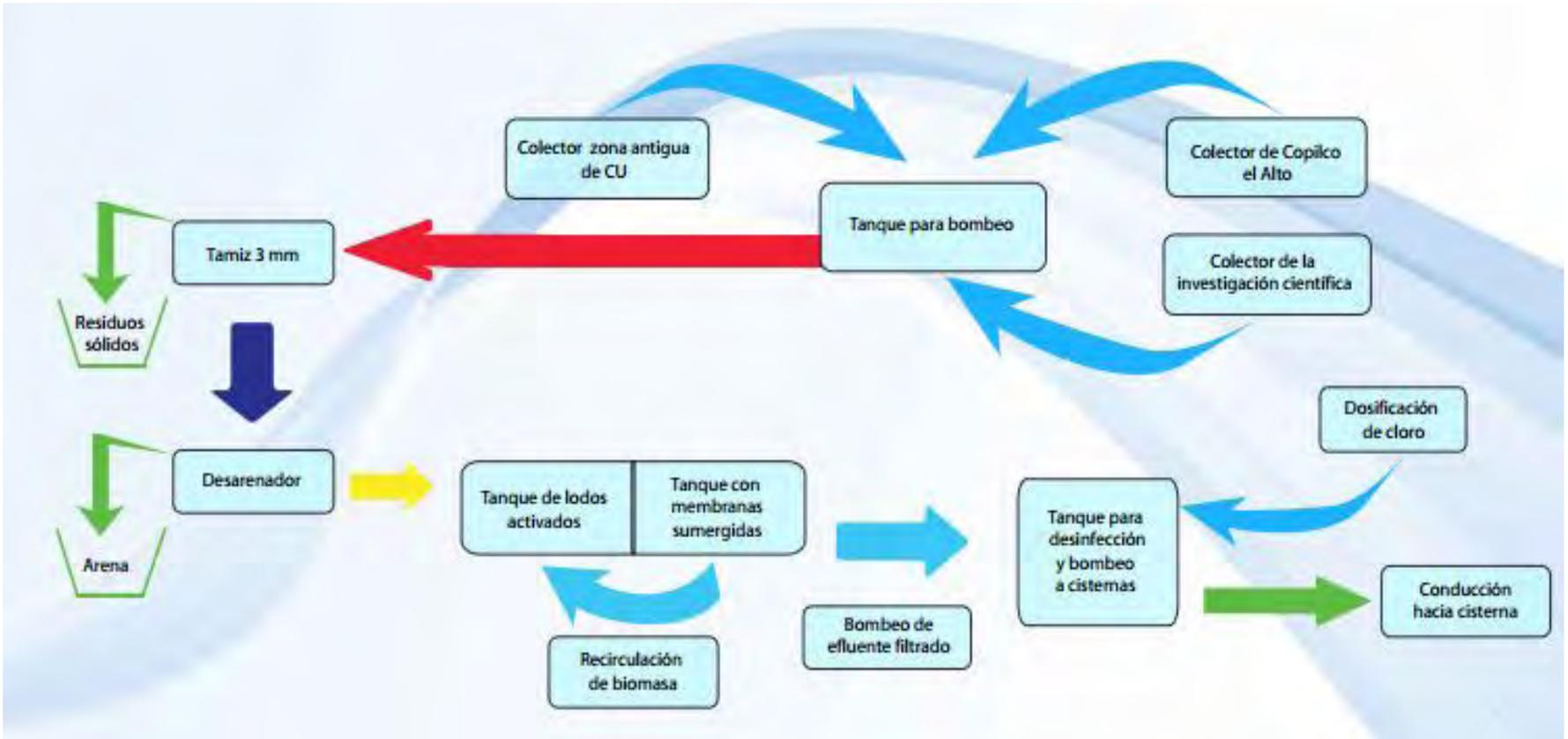


Fig. 1 Diagrama de flujo de la PTAR-CA, CU-UNAM (PUMAGUA boletines)

http://pumagua.unam.mx/boletines/pdfs/diagrama_ptarca.pdf

El agua tratada proveniente de la PTAR-CA se destina al riego de áreas verdes del campus, por lo que únicamente opera en periodo de secas. El Programa de Manejo, Uso y Reúso del Agua en la UNAM (PUMAGUA) lleva a cabo monitoreos periódicos de la calidad del agua para coliformes en el efluente de la PTAR-CA, así como de las cisternas de almacenamiento.

En el año 2014 se hizo un seguimiento de los parámetros de calidad del agua establecidos en la NOM-003-SEMARNAT-1997 donde se establecen los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. Los resultados indicaron que se cumple con los límites permisibles para; DBO₅, SST, materia flotante y CF, (Fig. 2). Hasta el momento no se realizan análisis ni seguimiento de los EDC: NP y BPA.



Fig. 2 Porcentaje de cumplimiento de los parámetros medidos conforme a la NOM-003-SEMARNAT-1997 en el agua residual tratada para riego de áreas verdes. (Informe de avances PUMAGUA 2014)

3.2 Compuestos disruptores endocrinos (EDC).

Existe un grupo de contaminantes denominados “emergentes” que corresponden a un grupo de sustancias de las cuales se conoce poco sobre su modo de acción y toxicidad, tanto en el ambiente como en los organismos expuestos.

Dichos compuestos pueden ser bioacumulables, persistentes y tóxicos de manera que afectan la vida acuática debido a su distribución en el ambiente, por medio de las continuas descargas de aguas residuales tratadas o no tratadas, en cuerpos de agua natural, donde los organismos se encuentran en constante exposición durante todo su ciclo de vida (Garzón, 2012).

Dentro de este grupo se encuentran compuestos contenidos en los productos de higiene y cuidado personal, fármacos, surfactantes, aditivos industriales, entre otros (Tabla 1).

Algunos de estos compuestos tienen la capacidad de alterar el sistema endocrino, por lo que se les conoce como disruptores endocrinos. Aunque están presentes en bajas concentraciones tienen un impacto negativo en los ecosistemas y la salud humana (Clemente, et al. 2013).

La U.S. Environmental Protection Agency (US. EPA), define a los EDC como, “agentes exógenos que interfieren con la producción, liberación, transporte, metabolismo, unión o eliminación de hormonas naturales en el cuerpo, responsable del mantenimiento de la homeostasis, reproducción, desarrollo y/o comportamiento”.

Tabla 1. Listado de contaminantes emergentes.

Clases de contaminantes emergentes	Ejemplo
Drogas de abuso	Anfetaminas, cocaína, tetrahydrocannabinol
Retardantes de flama	Cloroalcanos, bisfenol A , hexabromociclododecano
Aditivos industriales	EDTA, sulfonatos aromáticos
Antisépticos	Triclosán
Surfactantes y sus metabolitos	Alquilfenoles (nonilfenol y octilfenol)
Esteroides y hormonas	Estradiol, estrona
Antibióticos de uso humano y veterinario	Eritromicina, sulfametoxazol, Trimetoprim
Analgésicos y anti-inflamatorios	Ibuprofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenaco
Medicamentos psiquiátricos	Diazepam
Subproductos de desinfección	Yodo-THMs, NDMA, cianoformaldehído

(modificado de Farré et al. 2008)

Los EDC son sustancias químicas que causan cambios en la función endocrina, son capaces de suplantar a las hormonas naturales, afectando los procesos normales de desarrollo y reproducción (Deborde et al., 2005; Márquez y Álvarez, 2012). También actúan como antagonistas o agonistas hormonales al unirse a los receptores celulares de los organismos, mimetizando o bloqueando sus funciones hormonales normales.

Esto conlleva a daños en la salud, ya que no permite un correcto funcionamiento del organismo, inclusive puede afectar a las futuras generaciones cuando se tiene exposición a estos durante el desarrollo de los sistemas reproductivo, nervioso, inmunológico y hormonal. Además, actúan sobre varias dianas del eje hipotalámico, tiroides, adrenales y pituitario-gonadal (Llopis-Gonzalez et al., 2014).

Los compuestos disruptores endocrinos se descargan al ambiente sin recibir un previo tratamiento debido a que en países como México no se cuenta con la

infraestructura necesaria para su remoción en la plantas de tratamiento. Las descargas llegan a los sistemas de alcantarillado y a las plantas de tratamiento de agua residual, donde se transforman solo parcialmente, quedando concentraciones traza en los efluentes los cuales se descargan posteriormente a cuerpos de agua naturales, contaminando y dejando expuestos a los organismos acuáticos que entran en contacto con esta agua (Estrada et al., 2013).

3.3 Distribución y afectaciones de los Compuestos Disruptores Endocrinos (EDC) en el ambiente.

Los EDC se encuentran esparcidos por todo el mundo debido a su empleo en muchos productos de uso común, además suelen ser persistentes y se pueden transportar por agua, aire e inclusive almacenarse en tejidos, bioacumulándose a lo largo de las cadenas tróficas. Estos productos llegan a los cuerpos de agua y suelos por vertidos industriales, residuos hospitalarios, descargas de aguas residuales tratadas o sin tratar o disposición inadecuada de productos (Cartagena, 2011).

Los EDC pueden encontrarse también en alimentos de origen animal o vegetal debido a las técnicas de riego que utilizan aguas residuales contaminadas con dichos compuestos, por lo que, al consumir estos alimentos, los EDC podrían acumularse en los organismos (Mezcua et al, 2012).

Existen datos epidemiológicos que sugieren que los desórdenes reproductivos han aumentado en los últimos 40 años, surgiendo la hipótesis de que la exposición a EDC ha aumentado patologías como el cáncer de testículo, infertilidad, caída del conteo espermático y cáncer de mama (Hoei-Hansen et al.,2003).

La exposición a estos compuestos químicos parece ser crítico en etapas embrionarias, fetal y en la infancia (Rivas et al., 2004). Se ha observado que varios compuestos químicos pasan a través de la placenta o por medio de la leche materna de madre a hijo (Meeker, 2012). En la Tabla 2 se enlistan algunos ejemplos EDC, su uso, fuentes de exposición y los posibles efectos que causa sobre la salud.

Tabla 2. EDC y efectos sobre la salud.

Compuesto	Uso	Fuentes de exposición	Efectos negativos
Bisfenol A	Fabricación de policarbonatos	Agua residual, envoltorios de comida, botellas plásticas	Reducción en la producción de esperma y aumento en el peso de la próstata, alteración en tejidos mamarios, alteración del cerebro y acelerado crecimiento en hembras en ratas (Calafat et al., 2005). Produce anomalías cromosómicas, como la no disyunción durante la meiosis (Hunt et al., 2003).
Alquilfenoles (nonilfenol y octilfenol)	Plastificadores y recubrimientos detergentes	Aguas residuales	Genera cambios en la longitud del ciclo estral, el peso ovárico, y el recuento espermático (U.S.EPA, 2010). El nonilfenol imita a la hormona 17β – estradiol, al competir por su sitio de unión del receptor para el estrógeno natural (Soares et al., 2008).
Ftalatos	Productos de cuidado personal, solventes, plastificadores, recubrimientos	Aguas residuales	Inducción de la toxicidad en testículos de ratas y alteran la diferenciación sexual, desarrollo prematuro de glándulas mamarias, endometriosis en mujeres, afectan la morfología espermática en hombres, problemas respiratorios (Hauser y Calafat, 2005; Huang et al., 2012).
Esteroides hormonas (Estradiol, estrona)	Productos de cuidado personal, fármacos	Aguas residuales	Alteran las funciones hormonales a bajas dosis en organismos acuáticos. Generan una disminución de peso testicular en ratas a exposiciones neonatales. Feminización de fauna acuática (Esteban et al., 2014; Falconer, 2006; Fisher et al., 1999).
Triclosán	Desinfectante	Aguas residuales, productos de cuidado personal	Es bioacumulativo y produce toxicidad aguda en organismos acuáticos, pueden generar resistencia en bacterias a los antimicrobianos (Esteban et al., 2014).
Amoxicilina, Ibuprofeno, ketorolaco	Fármacos	Aguas residuales	Resistencia antibacteriana, inhibición en el crecimiento y movilidad sobre determinadas funciones en vertebrados no mamíferos e invertebrados (Phillips et al., 2009).

(Fuente propia)

3.4 Fenoles

Dentro de los principales EDC, se encuentran los fenoles como el NP y el BPA, los cuales son compuestos lipófilos, por lo que pueden acumularse en tejidos (Mezcua et al., 2012).

Los fenoles se utilizan para la producción de resinas fenólicas, usadas en construcción, industria automotriz, así como en la preparación de otros compuestos como NP y BPA, los cuales se emplean en la fabricación de nylon y resinas epoxi, también puede fabricarse como desinfectante y en productos de cuidado personal como pastas de dientes.

La exposición al fenol puede ocurrir al usar productos de cuidado personal, así como la inhalación de aire contaminado con este, al consumir alimentos contaminados o por contacto directo, es un compuesto irritante a los ojos, mucosas y piel después de un poco tiempo de contacto. Los efectos ante exposiciones crónicas son anorexia, coloración oscura en la orina, irritación gastrointestinal así como arritmias cardíacas. La U.S. EPA ha establecido una concentración de referencia provisional (CdR) del fenol de 0,006 mg/m³ con base en ningún efecto en ratas, ratones y monos (U.S.EPA, 2000).

3.4.1 Nonilfenol (NP)

En su forma pura y a temperatura ambiente el NP, es un líquido viscoso color amarillo pálido, con moderada solubilidad en agua, tiene moderada volatilidad y en la atmósfera se degrada por radicales hidroxilo por lo que no se espera que sea persistente en aire, por el contrario se almacena en suelos (U.S.EPA, 2010). Su peso molecular aproximado es de 215.0 a 220.4 g/mol, tiene una gravedad específica de 0.953 g/ml a 20°C, es un compuesto hidrofóbico con baja solubilidad en agua la cual depende del pH. Asimismo es soluble en agua marina y en varios

solventes orgánicos (Soares, et al. 2008; U.S.EPA, 2005). En la Figura 3, se muestra su estructura molecular.

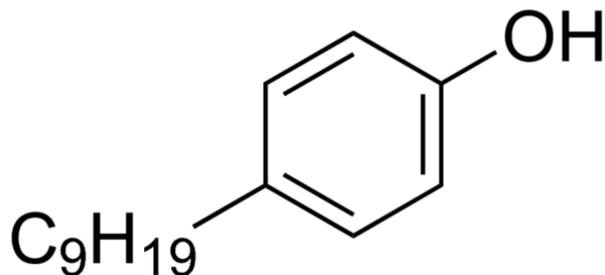


Fig. 3 Estructura molecular del NP.

La producción de NP a nivel mundial se estima en 200,000 toneladas anuales (U.S.EPA, 2010), siendo su aplicación principal la manufactura de nonilfenoles etoxilados, los cuales son surfactantes no iónicos que son usados en una amplia gama de productos para el uso humano como detergentes, agentes adherentes y espumantes. También es usado para formar tris (4-NP) fosfito, el cual es usado como antioxidante para proteger polímeros tales como el vinilo o el caucho, o como estabilizador en el plástico usado para empaquetar alimentos. El NP también es usado como un diluyente catalítico en resinas epoxi (U.S.EPA, 2010). El NP llega por desechos industriales y domésticos y se acumula en plantas de tratamiento de agua residual, rellenos sanitarios o lodos de depuradoras por lo que su destino final suelen ser cuerpos de agua como ríos, aguas subterráneas, mares y suelos.

Se ha encontrado en cuerpos de agua naturales en distintos países del mundo (Tabla 3), y al ser bioacumulable se ha presentado en organismos acuáticos e inclusive comida humana, en concentraciones desde ng/L hasta mg/L (Soares et al., 2008; Zhen et al., 2012).

La Tabla 3 muestra la ocurrencia del NP en cuerpos de agua natural y se observa que la concentración encontrada no suele ser de más de 10 µg/L. Se observa que

México se encuentra dentro de los países que presenta una concentración más alta de NP.

Tabla 3. Distribución ambiental del NP a nivel mundial.

País	Matriz ambiental	Concentración	Referencia
Grecia	Agua superficial	0.152-13.757 µg/L	Arditsoglou y Voutsas, 2009
China	Agua de río	1.9-32.8 µg/L	Wu et al., 2007
España	Agua de río	15 µg/L	Petrovic et al., 2002
Italia	Sistema hidrológico urbano	0.1-1.4 µg/L	Vitali et al., 2004
EUA	Agua de río	0.1-0.5 µg/L	Rice et al. 2003
Corea	Agua de río	0.0232-0.1876 µg/L	Li et al., 2004
México	Acuífero Presa	1.82-15 µg/L 4.7 µg/L	Félix, 2010

(Fuente propia)

3.4.2 Bisfenol A (BPA)

En su forma pura el BPA es un compuesto químico orgánico color blanco que cristaliza como prismas en ácido acético y como agujas al diluirse en agua, su solubilidad en agua es moderada, de 120 a 300 mg/L, tiene baja volatilidad y es poco persistente debido a su rápida biodegradación y fotodegradación (Staples et al., 1998; U.S.NLM, 2013). Su estructura química se presenta en la Fig. 4.

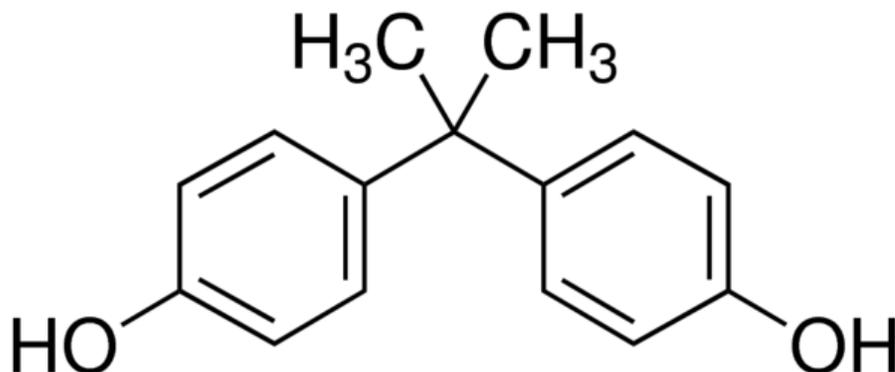


Fig. 4 Estructura molecular del BPA.

El BPA es uno de los productos químicos más empleados en el mundo con mayor volumen de producción, siendo aproximadamente 3.8 millones de toneladas anuales (Michalowicz, 2014). Se utiliza como intermediario en la manufactura del plástico policarbonato, retardantes de flama y resinas epoxi que recubren el interior de recipientes como mamilas para bebés, botellas para agua, cubiertos, envases de plástico para comida, materiales de construcción, por mencionar algunos (Staples et al., 1998).

El BPA se libera al ambiente por causas antropogénicas, al utilizarse en la manufactura de plásticos y resinas en general. Llega al ambiente a través de descargas de agua residual tanto industriales donde se liberan trazas tras el proceso de manufactura, como aguas domésticas.

En las PTAR, el BPA se acumula en los lodos y llega a los efluentes los cuales son descargados, sin embargo el BPA también puede llegar al ambiente mediante el desecho directo de plásticos a cuerpos de agua (Tabla 4) y suelos (Huang et al., 2012; Lee et al., 2015; Staples et al., 1998).

La Tabla 4 muestra la ocurrencia del BPA en cuerpos de agua, las concentraciones reportadas no superan 1 µg/L.

Tabla 4. Distribución ambiental del BPA a nivel mundial.

País	Matriz ambiental	Concentración	Referencia
China	Agua de río	0.026-0.064 µg/L	XI, J y G, 2008
Japón	Agua de río	0.5-0.9 µg/L	Kang y Kondo, 2006
EUA	Agua de río	0.0019-0.158 µg/L	Li y Li, 2004
España	Aguas subterráneas	0.051-0.207 µg/L	Gonzales-Casado et al., 1998
Alemania	Agua de río	0.050-0.272 µg/L	Bolz et al., 2001
México	Presa	0.07 µg/L	Félix, 2010

(Fuente propia)

3.5 Presencia de nonilfenol (NP) y bisfenol A (BPA) en plantas de tratamiento de agua residual.

En la Tabla 5 se enlistan las concentraciones de NP y BPA encontradas en diferentes tipos de agua en algunos países del mundo y México. A nivel mundial las concentraciones reportadas para NP son de menos de 500 µg/L. Para el BPA se tiene una concentración reportada en Japón de 370 µg/L, mientras que en el resto de los países citados en la Tabla 5 no suele superar 1 µg/L.

Diferentes estudios, muestran la presencia de NP y BPA tanto en el influente como en el efluente de PTAR y fuentes de abastecimiento en México. El NP se encuentra presente en el influente de las PTAR en concentraciones promedio de 1500 µg/L y se alcanza a remover hasta el 50% obteniendo efluentes que van desde 1 µg/L hasta los 1200 µg/L. En cuanto al BPA, este no supera 1 µg/L.

Tabla 5. Concentraciones de BPA y NP en diferentes tipos de agua en algunos países del mundo incluido México.

Nonilfenol		
Fuente	Concentración	Referencias
PTAR CU, México	Influyente: 14586 µg/L Efluente: 1200 µg/L	Molina, 2008
PTAR Argón, México	Influyente: 1134-33 µg/L Efluente: 0.16-725 µg/L	Molina, 2008
PTAR El Llano, México	Influyente: 1467-62 µg/L Efluente: 360-16 µg/L	Molina, 2008
PTAR Cerro de la Estrella, México	Influyente: 600-1100 µg/L Efluente: 600 µg/L	Molina, 2008
Emisor Central, México	20 µg/L	García, 2011
Suiza	Efluente primario: 43.5 µg/L Efluente secundario: 15 µg/L	Ahel et al., 1994
España	Influyente: <1.5 µg/L Efluente: 5.5-6.6 µg/L	Farré et al., 2002
Japón	Efluente secundario: 0.3 µg/L	Fujita et al., 2000
China	Efluente: 1.5 µg/L	XI, J y G, 2008
Alemania	Efluente: 0.25-2.3 µg/L	Spengler et al., 2001
Bisfenol A		
Emisor Central, México	0.700 µg/L 3.167 µg/L	García, 2011 Silva, 2008
PTAR Cerro de la Estrella, México	Influyente: 0.21-2.46 µg/L Efluente: 0.03-0.41 µg/L	Peña y Castillo, 2015
Fuentes de abastecimiento del Valle de Tula	0.001 µg/L	Silva, 2008
Taiwán	Aguas residuales industriales: 0.623-16 µg/L	Lin, 2001
Japón	Efluente: 8-370 µg/L	Fukazawa et al., 2001
Canadá	Influentes: 0.080-5 µg/L	Lee y Peart, 2000
Alemania	Efluente: 0-50-0.028 µg/L	Lyko et al., 2005
EUA	Lodos: 5-25 µg/L	Drewes et al., 2005

(Fuente propia)

3.6 Efectos del nonilfenol (NP) y bisfenol A (BPA) sobre la salud de los organismos.

Los EDC pueden actuar de manera que alteran los mecanismos de acción de las hormonas naturales, ya sea mimetizando a la hormona, es decir, bloquea el sitio receptor de la célula impidiendo que la hormona se una al sitio receptor y no se genere la respuesta; como agonista, dando una respuesta en exceso a lo normal o como antagonista, dando una respuesta menor o insuficiente a la que se da normalmente. La Figura 5 esquematiza los modos de acción de un EDC en la célula.

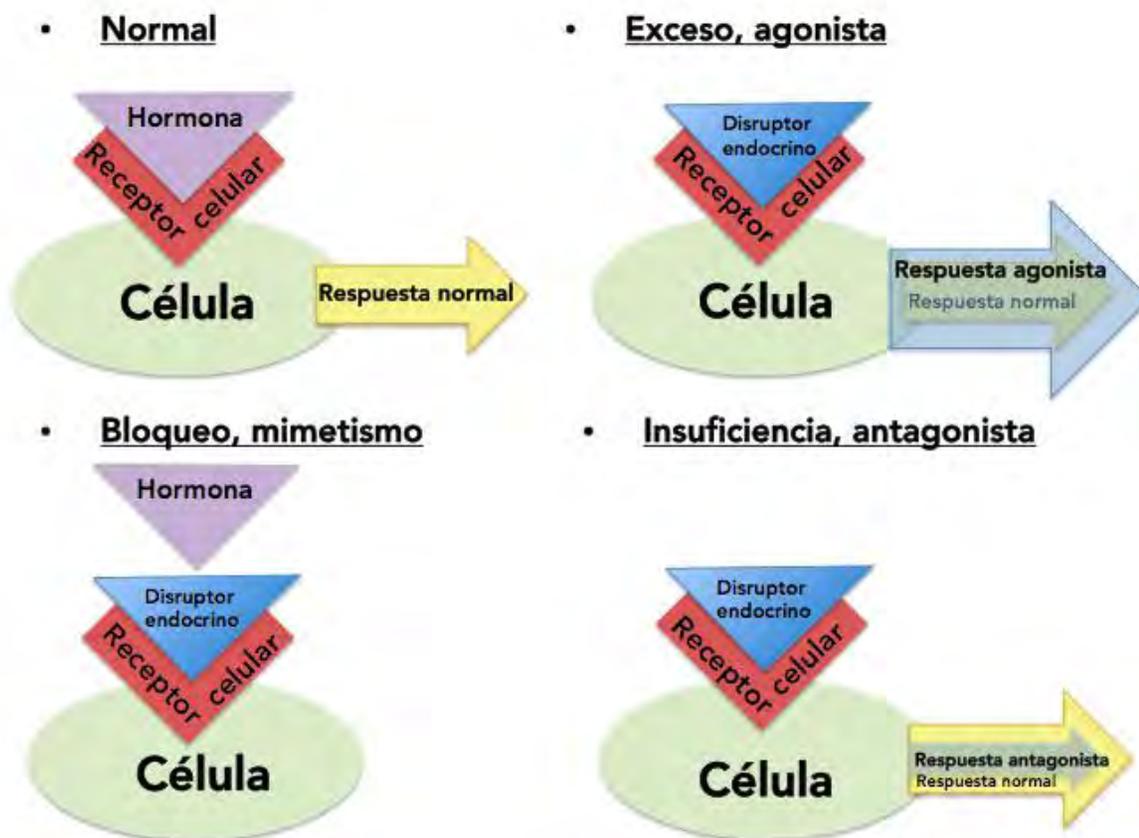


Fig. 5 Modos de acción de los disruptores endocrinos en la célula.

Se han realizado estudios sobre los efectos que generan los disruptores endocrinos, NP y BPA en los organismos en cualquier momento de la vida, sin embargo se ha observado que la exposición durante las primeras etapas de vida, produce mayores efectos negativos (Kundakovic et al., 2013).

Se ha observado que la exposición a NP en varias generaciones, produce cambios en la longitud del ciclo estral, el peso ovárico, y el recuento espermático en animales de laboratorio, lo que conduce a pensar que podría causar daños en los humanos principalmente niños al consumir leche materna (U.S.EPA, 2010).

Ademollo y colaboradores (2008), encontraron la presencia de NP en leche materna de mujeres italianas en una concentración de hasta 32 µg/L, la cual estaba relacionada con el consumo de pescado.

En un estudio realizado en la Ciudad de México, se encontró BPA en muestras de orina de mujeres con embarazo de tercer trimestre a concentraciones desde 0.4 µg/L a 6.7 µg/L (Cantonwine et al., 2010).

Se ha reportado que los EDC pueden ser altamente tóxicos para los organismos acuáticos, principalmente peces e invertebrados. Se ha observado que el NP produce efectos negativos a partir de los 100 µg/L; por su parte, el BPA afecta el crecimiento, reproducción y desarrollo de los organismos acuáticos a concentraciones de 1µg/L a 1 mg/L (U.S.EPA, 2010).

A continuación se describen algunos de los efectos que producen el NP y el BPA en diferentes grupos de organismos.

Artrópodos

En larvas acuáticas de mosquito *Chironomus riparius*, se encontró que el NP altera la expresión de genes implicados en la ruta de respuesta de la ecdisona la

cual está implicada en el desarrollo y muda de insectos actuando como antagonista, en cuanto al BPA, este actúa como agonista a la ecdisona sugiriendo una interacción directa del compuesto con el sistema endocrino de insectos. También encontraron que tanto el NP como el BPA inhiben la expresión del gen CYP4G implicado en la eliminación de compuestos extraños al organismo y la actividad enzimática de la glutatión S-transferasa (de paz, 2014).

Estudios en la pulga de agua *Moina macrocopa*, mostraron que la exposición al NP a concentraciones de 220 µg/L causaron un efecto letal con 0% de supervivencia, 0% de reproducción y 45% de reducción del largo corporal y 88% de reducción de neonatos (Hu et al., 2014).

Se encontró que el NP imita a la hormona 17β – estradiol, al competir por su sitio de unión del receptor para el estrógeno natural (Soares et al., 2008), el 4-NP, retardó el desarrollo gonadal y disminuyó la madurez de las pupas de *Bombyx mori* (Yuan et al., 2013). Ying y colaboradores (2012) reportaron que el NP e isómeros, puede inhibir la liberación de testosterona en las células de Leydig.

Lye y colaboradores (2008) mostraron que el NP altera los procesos reproductivos, morfológicos y hormonales en el cangrejo *Carcinus maenas*, lo que puede influir en la reproducción, fertilidad, muda y crecimiento de la especie.

Poríferos

Se encontró que tanto el NP como el BPA generan un desarrollo anormal y reducción en las tasas de crecimiento en *Heteromyenia spp* (Hill et al., 2002).

Moluscos

Nice (2005) mostró una disminución significativa en la movilidad espermática de bivalvos *Crassostrea gigas*, expuestos durante el periodo de gametogénesis a 100µg/L de NP por un periodo de 72 horas.

Ortiz-Zarragoitia y colaboradores (2013), observaron que la exposición a compuestos como alquifenoles y BPA alteró el desarrollo gametogénico normal en mejillones. También observaron que la exposición a estrógenos, producía la síntesis de vitelogenina, con lo cual se detectó una señal de feminización.

Se encontró que el BPA induce un síndrome de alteración en hembras del gasteropodo *Marisa cornuarietis*, caracterizándose por un alargamiento y malformación de sus estructuras reproductoras lo que ocasiona una alta mortalidad (Oehlmann et al., 2006).

Rotíferos

En *Brachhionus calyciflorus*, el NP inhibe la fertilización de las hembras y con 130 µg/L disminuye el número total de hembras (Preston et al., 2000; Radix et al., 2002).

Cordados

El BPA en experimentos con fetos de ratón redujo la producción de esperma e incrementó el peso de la próstata en machos, así como una alteración en tejidos mamaros, alteración del cerebro y acelerado crecimiento en hembras a concentraciones de 20-400 µg/kg/día (Calafat et al., 2005).

Hunt y colaboradores (2003), encontraron que la exposición al BPA, incrementó las anomalías cromosómicas, se observó que ocurría la no disyunción durante la meiosis. Experimentaron con ratones exponiéndolos a botellas con agua hechas de policarbonato, las cuales estaban dañadas. Encontraron que la exposición a bajas dosis de BPA durante las etapas finales del crecimiento folicular es suficiente para causar anomalías cromosómicas. Probaron la exposición durante 3, 5 y 7 días a una dosis de 20 ng/g. Desde el tercer día de exposición, ya había niveles elevados de falla meiótica.

En peces de la especie *Danio rerio*, el BPA induce significativamente la síntesis de vitelogenina a concentraciones de 375 µg/L (Maack et al., 2003).

Tiempos cortos de exposición al NP en el anfibio anuro *Rhinella arenarum* causó dificultad para completar la gastrulación, disociación celular y tapones vitelinos persistentes en individuos expuestos desde el inicio del desarrollo embrionario, avanzado el desarrollo se observó reducción general del cuerpo y cola, microcefalia, subdesarrollo de branquias e incurvaciones en el eje (Wolkowicz et al., 2013).

3.7 Regulación del nonilfenol (NP) y bisfenol A (BPA).

El NP se encuentra incluido en la lista de sustancias peligrosas prioritarias de la Directiva del Diario Oficial de la Unión Europea 2013/39/UE con una concentración media anual de 0.3 µg/L y con una concentración máxima admisible de 2.0 µg/L en aguas superficiales, también su uso se encuentra regulado por la directiva 2003/53/CE.

También se encuentra en la lista del Toxics Release Inventory (TRI) Program, que incluye a los compuestos químicos que causan cáncer y otros efectos crónicos a la salud humana, efectos adversos y agudos significativos a la salud humana y efectos adversos significativos al ambiente. La U.S.EPA estableció un criterio de exposición al NP de 6.6 µg/L para exposiciones agudas y de 1.7 µg/L para exposiciones crónicas, mientras que la EC 0-7 µg/L (U.S.EPA, 2015; U.S. EPA, 2010)

El BPA es se encuentra clasificado en la lista europea como uno de los 564 potenciales disruptores endocrinos con el máximo nivel de riesgo (nivel III) y más recientemente se ha incluido en la lista prioritaria de los 66 compuestos de mayor

riesgo. La Unión Europea considera que la concentración de BPA que puede no generar efectos a la salud es de 1.5 µg/L, en Canadá se considera de 0.175 µg/L y en Japón es de 1.6 µg/L (U.S.EPA, 2010).

La Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (CWQG), ha establecido límites permisibles de presencia de NP y BPA, para la protección de sistemas acuáticos naturales los cuales no deben exceder de 1µg de NP y BPA por litro de agua (CWQGa; CWQGb).

3.8 Remoción del nonilfenol (NP) y bisfenol A (BPA) mediante oxidación con ozono.

La oxidación con ozono se ha aplicado para el tratamiento de aguas tanto potables, como para uso industrial y de recreación. El proceso de ozonización tiene la ventaja de mejorar el color, sabor y olor, así como oxidar compuestos orgánicos, también destaca que es un excelente desinfectante capaz de inactivar una amplia gama de microorganismos patógenos, ejemplos de esto son, CF y coliformes totales (CT), quistes de *Giardia* y *Cryptosporidium*, así como virus (Bataller et al., 2010; Wert, et al., 2007), por lo que su incorporación en el tratamiento de aguas brinda una mejor calidad para su reúso o descarga al ambiente en caso de aguas residuales y para su consumo en caso de aguas potables.

Se ha observado alta reactividad del ozono con estructuras de alta densidad de electrones como compuestos de carbono con dobles enlaces y compuestos aromáticos. Estudios con disruptores endocrinos sugieren que el ozono es eficaz en la degradación de estos compuestos debido a su alto potencial de oxidación (Ahmad et al., 2015; Nakada et al., 2007; Snyder et al., 2006).

El ozono puede actuar como O_3 directamente sobre los compuestos orgánicos o a través de radicales libres OH. Se ha observado que la degradación es más eficiente a pH entre 4 y 10, y a temperaturas alrededor de los $21^\circ C$ ya que se liberan más radicales hidroxilos que interactúan con los compuestos orgánicos acelerando la velocidad de oxidación (Wang et al., 2013).

Se han hecho estudios sobre la remoción de una diversidad de contaminantes emergentes, los cuales fueron encontrados en plantas de tratamiento de agua residual, donde el agua proviene tanto de uso doméstico, como de uso industrial.

Se ha visto que en aguas residuales el ozono a dosis de 5-15 mg/L reduce la carga de contaminantes (Huber et al., 2005). Experimentalmente, muchos de estos se ha visto que pueden ser removidos por debajo límite de detección (Rosal et al., 2010).

La Tabla 7 muestra la dosis de ozono aplicada junto con la concentración inicial y el porcentaje de remoción en muestras de agua residual para la remoción de los contaminantes.

Tabla 7. Parámetros para la remoción del NP y BPA por ozonización en agua residual.

Tipo de agua	COT (mg/L)	Concentración inicial de compuesto (µg/L)		Dosis de ozono (mg/L)	Tiempo de ozonización (min)	Remoción (%)		Escala	Referencia
		BPA	NP			BP A	NP		
Agua sintética	5	500	500	3-5	15	100	100	Lab.	Kamiya et al., 2005
Efluente de PTAR municipal	-	34.8	4.6	3	27	66	86	Piloto	Nakada et al., 2007
Agua residual tanques de sedimentación primaria	27 - 43.7	3.3	8	40	-		96	Lab.	Zhang et al., 2008
Agua residual	40	180	60	25	20		99.5	Piloto	Baig et al., 2008
Efluente secundario	30	0.43	0.20	12	15, 30, 42	70	90	Piloto	Bertanza et al., 2010
Agua residual	-	2000	0.14 - 0.30	8	80		90	Piloto	Bertanza et al., 2011
Agua residual efluente	7	0.09	0.2	7.5	-	48-51	58-98	Piloto	Schaar et al., 2010

(Fuente propia)

3.9 Ozono como desinfectante de agua.

La desinfección del agua tiene como objetivo la eliminación y desactivación de microorganismos patógenos.

El ozono reacciona con los microorganismos atacando moléculas de membrana, afectando su estructura, funcionalidad y provocando la muerte, en *Escherichia coli* y *Salmonella entérica* var. *Typhimurium*, se observó que el ozono provoca un

aumento de la peroxidación lipídica atacando los dobles enlaces de los lípidos presentes en la membrana celular (Fernández-Torres et al., 2010).

Lezcano y colaboradores (1999) lograron una total inactivación para *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Shigella sonnei* y *Salmonella typhimurium*.

Lezcano y colaboradores (2001) lograron una total inactivación para *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* y *Streptococcus faecalis* a los 10 minutos de exposición con ozono.

Moore et al. (2000) obtuvieron una reducción de al menos 5 Log en *Escherichia coli* y *Serratia liquefaciens* con 2 mg/L de ozono y para *Staphylococcus aureus* fue necesario aumentar la dosis de ozono a 5 mg/L, sugiriendo que las bacterias gram-negativas son más sensibles al ozono que las gram-positivas.

Estos estudios muestran que el ozono es eficaz para la desinfección de aguas.

3.10 Reúso del agua y calidad microbiológica.

Los tipos más comunes de reúso de agua residual tratada, son en actividades agrícolas, industriales, recreativas y recarga de acuíferos.

Las aguas residuales de la Ciudad de México se utilizan en la agricultura en el distrito de riego 03 (aguas no tratadas). En la industria, se usan aguas residuales tratadas en la papelera de San Cristóbal. En Lechería, Estado de México y Tula, Hidalgo, se emplean para enfriar los sistemas de generación de energía eléctrica. En recreación se han utilizado aguas residuales tratadas en el llenado de lagos como el de Chapultepec, San Juan de Aragón y Xochimilco, entre otros. Además se usan para el riego de áreas verdes (Arreguín et al. 1999).

Los parámetros que debe cumplir para el reúso del agua residual se encuentran estipulados en la NOM-003-SEMARNAT-1997 (Tabla 8), que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales que se reúsen en servicios al público con el objetivo de proteger el medio ambiente y la salud de la población. En esta norma el tipo de reúso se divide en servicios al público con contacto directo se refiere al llenado de lagos y canales artificiales recreativos, riego de áreas verdes correspondientes a parques o jardines, y en servicios al público con contacto indirecto u ocasional se refiere al riego de jardines y camellones en autopistas, abastecimiento de hidrantes se sistemas contra incendio, lagos artificiales no recreativos, barreras hidráulicas de seguridad y panteones.

El cumplimiento de las normas es de gran relevancia ya que existen riesgos de infección debido a la exposición e ingestión de aguas residuales que no han sido correctamente tratadas. Los agentes infecciosos presentes pueden ser bacterias, parásitos o virus, uno de grupos más importantes y de mayor interés en esta norma son las bacterias coliformes expresadas en unidades formadoras de colonias (UFC) en 100 mL de agua, causantes de enfermedades infecciosas como diarrea, gastroenteritis y fiebre (Spellman y Drinan, 2012; Venegas et al., 2014).

Los coliformes son un grupo de bacterias aerobias o anaerobias facultativas, gram-negativo, que no producen esporas y fermentan la lactosa. Son utilizados como indicadores de contaminación fecal ya que su evaluación es simple y directa, se presentan en cantidades significativas para alcanzar límites de detección, no se multiplican fuera del tracto intestinal de animales homeotermos por lo que su presencia en sistemas acuáticos evidencia la contaminación de origen fecal, son más resistentes que patógenos de origen fecal y son fáciles de aislar y cuantificar (Cortes-Lara, 2003; Farnleitner et al., 2010; Larrea-Murrell et al. 2015).

Tabla 8. Límites máximos permisibles de contaminantes, promedio mensual NOM-003-SEMARNAT-1997.

Tipo de reusó	CF	Huevos de helminto	Grasas y aceites	DBO5	SST
Unidades	UFC/100 mL	h/L	mg/L	mg/L	mg/L
Servicios al público con contacto directo	240	≥ 1	15	20	20
Servicios al público con contacto indirecto u ocasional	1000	≤ 5	15	30	30

También se ha demostrado que el ozono es eficaz en la desinfección de aguas residuales, en bacterias rompe las membranas celulares y el protoplasma lo que causa la lisis celular (Rojas-Valencia, 2011).

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.1 Microextracción en fase sólida (SPME) y cromatografía de gases / espectrometría de masas (CG/EM).

Para el desarrollo de esta tesis se utilizó la microextracción en fase sólida (SPME por sus siglas en inglés). Es una técnica utilizada para extraer gran diversidad de compuestos químicos a partir de muestras de acuosas, es una técnica ecológica debido a que a diferencia de otras técnicas de extracción como la extracción en fase sólida elimina el uso de disolventes orgánicos, por lo que reduce la producción de contaminantes.

La técnica de SPME, fue creada por Pawliszyn y colaboradores en 1989 con el fin de reducir las limitantes que se tenían en las extracciones convencionales, la extracción en fase sólida y la extracción liquido-liquido. Este método ahorra tiempo de preparación de muestras, coste económico y además mejora los límites de detección. Se usa en conjunto con cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM) y puede aplicarse a una gran variedad de compuestos, entre estos, compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles de muestras ambientales, biológicas y alimenticias (Vas y Vékey, 2004).

El dispositivo para el SPME consta de un soporte o “holder” en inglés, dentro del cual se coloca la fibra de SPME, el embolo interior del soporte de la fibra, se mueve dentro y fuera de la aguja de protección, esto permite poner en contacto la fibra con la matriz de la muestra, el esquema del dispositivo SPME se muestra en la Figura 6.

Para la extracción de los analitos, la fibra se puede posicionar en el espacio de cabeza (headspace (HS)) o directamente en la muestra, por inmersión (IN).

En la SPME por headspace (HS-SPME), la fibra no toca la muestra, por lo que la fase solo se encuentra expuesta a la parte gaseosa de la muestra y los analitos serán retenidos por la fibra. En la SPME por inmersión (IN-SPME), la fibra se expone directamente en la muestra, por lo que los analitos se adsorben directamente en la fibra a partir de la muestra de agua.

Una vez finalizada la extracción, la fibra debe ser colocada en el puerto de inyección del cromatógrafo para la desorción de los analitos, la desorción ocurre debido a las altas temperaturas que alcanza el equipo (Montes, 2009).

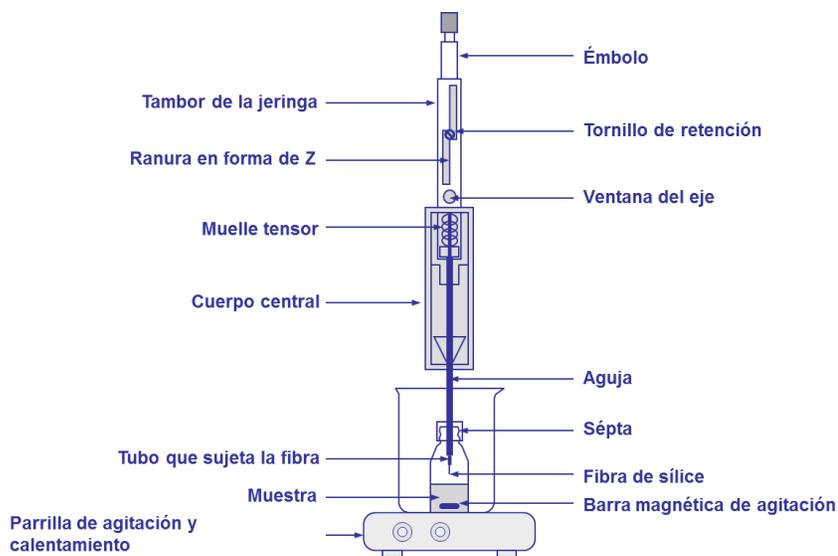


Fig. 6 Dispositivo de SPME (Yáñez y Ramírez, 2015).

Para la programación del detector de masas existe el modo selectivo de iones, Selective Ion Monitoring (SIM) por sus siglas en inglés, y el modo scan.

Los criterios de selección de iones para representar a los compuestos, se basan en la intensidad de señal que deberá ser mayor al 30%, la masa del ion (m/z) seleccionado deberá ser alta y además el ion que se elija debe ser representativo de la molécula a estudio.

El modo SIM, es útil cuando se van a analizar mezclas complejas de las cuales queremos detectar un compuesto en particular, ya que el modo scan presenta interferencias así como elevación de la línea base, que no permiten obtener el espectro de masas del compuesto deseado; de este modo al operar en SIM, obtendremos el espectro sin interferencias (Stashenko y Martinez, 2009).

4.2 Método de filtración en membrana para análisis microbiológicos.

Las técnicas microbiológicas se adaptaron con el fin de poder aislar cepas específicas, en este caso se usa la técnica de filtración por membrana.

Este método se basa en la filtración de una muestra directa o alícuota a través de una membrana de celulosa que retiene a los organismos, usando un equipo de filtración por membrana. Se deben usar mecheros para crear un ambiente estéril.

Una vez filtrada la muestra, la membrana se coloca en un medio de cultivo selectivo y se incuba.

Tiene la ventaja de ser rápida y fácil de realizar y permite analizar un volumen alto de muestra con concentraciones bajas de microorganismos.

La metodología fue basada en la NMX-AA-102-SCFI-2006, sobre calidad del agua, para la detección y enumeración de organismos coliformes, organismos coliformes termotolerantes y *Escherichia coli* presuntiva por el método de filtración en membrana.

Para determinar la densidad celular de las bacterias o el grupo de bacterias de interés, se lleva a cabo el conteo de las colonias con la morfología característica que define el grupo de bacterias o el género de interés. El número de colonias se divide entre el volumen o dilución de muestra filtrado, el resultado es multiplicado por 100 (cien), esto con la finalidad de reportar el resultado en UFC por 100 mL de muestra, como se indica en la siguiente fórmula:

$$\frac{UFC}{100mL} = \frac{\text{número de colonias contadas}}{\text{número de mL de muestra filtrada}} \times 100$$

5. MATERIALES Y MÉTODOS

En el siguiente apartado se describirá la metodología seguida así como los equipos y materiales utilizados para la realización de este trabajo.

Se realizaron muestreos en la PTAR-CA, ubicada en Ciudad Universitaria con el fin realizar una caracterización del influente y E-UF de la planta, se determinaron parámetros fisicoquímicos: carbono orgánico total (COT), SST y los disruptores endócrinos NP y BPA, y parámetros microbiológicos: CT, CF y prueba presuntiva de *Vibrio cholerae* (VC). Se tomaron muestras del E-UF de la PTAR-CA a las cuales se aplicó ozono y se determinó el porcentaje de remoción de los parámetros mencionados.

La Figura 7 muestra el diagrama de flujo general de la experimentación realizada en este trabajo.

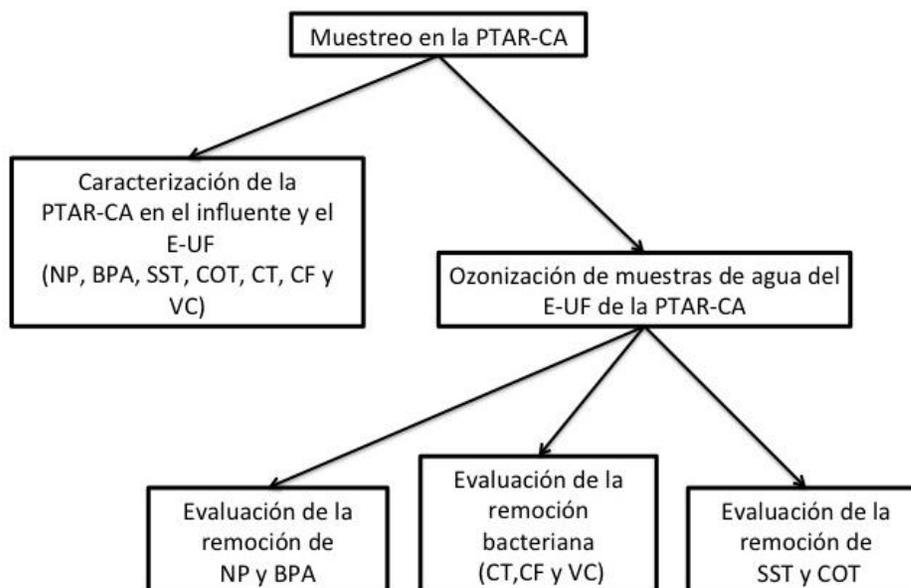


Fig. 7 Diagrama de flujo de la experimentación realizada en este trabajo.

5.1 Muestreo en la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua (PTAR-CA).

Los muestreos se realizaron los días 25 de abril, 05, 16 y 27 de mayo, 03, 08, 16, 20 y 21 de junio del 2016, para el tratamiento con ozono y los días 25 de abril, 05 y 16 de mayo y 16 de junio se tomaron muestras de agua para análisis microbiológicos. Las muestras de agua para la ozonización como los análisis microbiológicos fueron procesadas el mismo día, para la cuantificación de NP y BPA se almacenaron en viales de vidrio ámbar a 4°C hasta su análisis.

Las muestras para ozonización, se tomaron con frascos de vidrio ámbar de un litro previamente desorbidos (180°C por 4 horas), en el E-UF de la PTAR-CA, las muestras para análisis microbiológicos se tomaron en bolsas estériles Whirl-Pak, en el influente, E-UF y efluente clorado para fines comparativos.

Las muestras para análisis de COT y SST se tomaron con frascos de vidrio ámbar de un litro en el influente y el E-UF y se transportaron en una hielera hasta el Laboratorio de Ingeniería Ambiental en el Instituto de Ingeniería de la UNAM y fueron almacenados en el cuarto frío a 4°C hasta su utilización.

5.2 Tratamiento de muestras de agua del Efluente de ultrafiltración por membrana (E-UF) mediante oxidación con ozono.

Se realizó un tratamiento de las muestras provenientes del E-UF con el fin de determinar la remoción del NP y BPA, así como de los SST y COT y de los parámetros microbiológicos CT, CF y VC, tras aplicar ozono.

Ensayos de oxidación del E-UF con ozono.

Para las pruebas de oxidación, se usó un generador de ozono EMERY TRAILIGAZ LABO 76, que utiliza como gas de alimentación, aire enriquecido con oxígeno mediante un separador AIRSEP (Figura 8). Para la cuantificación del ozono generado en fase gaseosa se utilizó un analizador de ozono en fase gas OZONE MONITOR MODEL 465H, Teledyne Instruments así como el método yodométrico (Anexo 1).



Fig. 8 Izquierda, columna de burbujeo en operación y los dos lavadores conectados (método yodométrico). Derecha, generador de ozono EMERY TRAILIGAZ LABO 76 y separador AIRSEP.

La unidad de contacto gas-liquido (reactor) fue una columna de burbujeo de vidrio con capacidad de 2L (Figura 8). El volumen de muestra de agua en el reactor fue de 1.8L al cual se aplicaron concentraciones de ozono gas a la entrada (C_{ge}) entre 4.2 y 22.7 mg O_3/L_{gas} con un flujo de gas de 0.5 L/min para determinar la dosis ideal para la máxima remoción de NP y BPA. En la Tabla 9, se muestran las condiciones usadas para la oxidación.

El tiempo de ozonización total fue de 60 minutos, y se tomaron muestras a los 0, 10, 20, 40 y 60 minutos para determinar la concentración de ozono residual en el agua (C_L), la remoción de los disruptores endocrinos NP y BPA, microorganismos CT, CF y VC, así como COT y SST.

El arreglo experimental del sistema de oxidación usado se representa en la Figura 9.

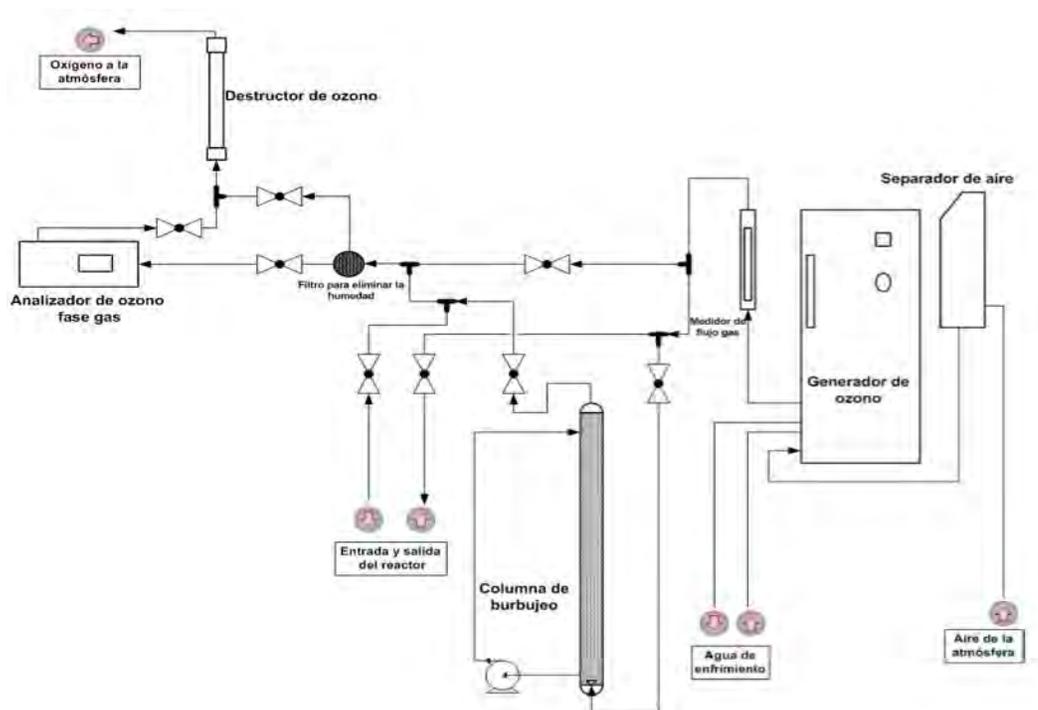


Fig. 9 Arreglo experimental del sistema de oxidación.

Tabla 9. Parámetros para los ensayos de oxidación

Parámetros para los ensayos de oxidación	
Concentración de ozono gas a la entrada (C_{ge})	4.2-22.7 mg O_3/L_{gas}
Flujo de gas (Q_g)	0.5 L/min
Amperaje de trabajo utilizado en el ozonador	0.5 amperes
Tiempo (min)	10, 20, 40, 60

Para medir la C_L en el agua, se utilizó el método colorimétrico del Índigo (Figura 10), el procedimiento realizado se encuentra descrito en el Anexo 2.



Fig. 10 Matracas volumétricos con solución Índigo (método colorimétrico del Índigo).

5.3 Identificación de nonilfenol (NP) y bisfenol A (BPA) en agua residual.

La identificación y cuantificación del NP y BPA se llevó a cabo mediante CG/EM. Para ubicar los tiempos de retención, así como para verificar la aparición de los picos mediante cromatografía de gases, inicialmente se llevaron a cabo inyecciones directas al cromatógrafo, de los compuestos diluidos en metanol a partir de estándares comerciales de NP Cat. 290858 de Sigma-Aldrich y BPA Cat. 239658 Sigma-Aldrich.

Una vez ubicados los picos correspondientes se procedió a preparar las curvas de calibración que permitieron la cuantificación de NP y BPA en las muestras reales de agua residual.

En la Figura 11 se muestra el cromatograma obtenido donde se puede observar la respuesta tanto del NP como del BPA. El NP se muestra como un conjunto de picos debido a que es una mezcla de isómeros que difieren principalmente en el arreglo de la cadena alquílica (Preuss, et al., 2006), con tiempos de retención de 6.8 a 7.7 minutos, el BPA se presenta como un pico único con un tiempo de retención de 9.5 minutos.

A partir de los estándares comerciales se prepararon dos soluciones estándar, la primera a una concentración de 2g/L como solución stock 1 y la segunda a una concentración de 10 µg/mL como solución stock 2. A partir de esta última se prepararon soluciones a diferentes concentraciones para elaborar la curva de calibración que permitió la cuantificación de cada compuesto. Las concentraciones que componen la curva de calibración son las siguientes: 1, 10, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 1250 y 1500 µg/L.

Este intervalo fue elegido de acuerdo a las concentraciones reportadas en la literatura dichos compuestos en aguas residuales y los criterios internacionales de permisibilidad en agua.

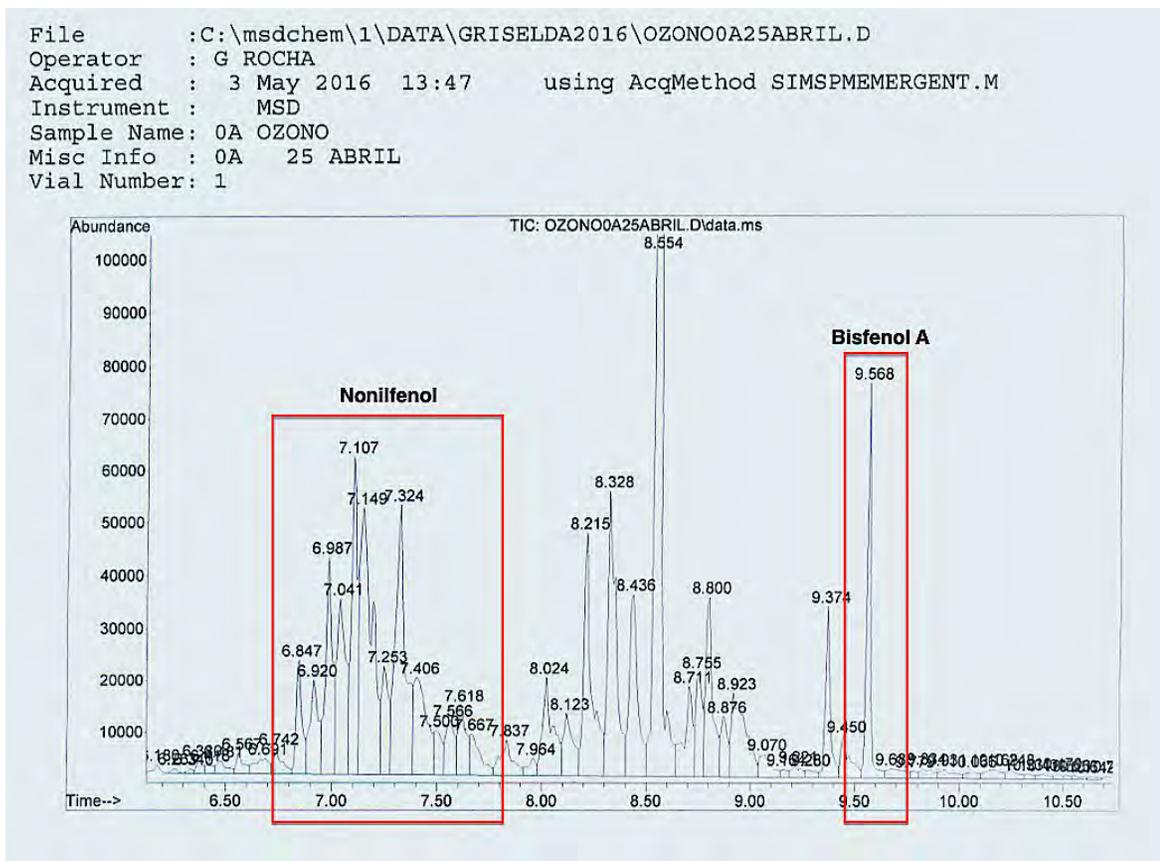


Fig. 11 Cromatograma mostrando los picos de NP y BPA.

Cada una de las concentraciones fueron preparadas bajo las condiciones requeridas para los análisis mediante SPME, esto con la finalidad de que las curvas de calibración fueran procesadas de igual manera que las muestras reales con la diferencia de utilizar agua tipo MiliQ en sustitución de agua residual.

La curva de calibración resultante para NP se muestra en la Figura 12 con un coeficiente de correlación de (R^2) de 0.933. La curva de calibración resultante para BPA se muestra en la Figura 13 con un R^2 de 0.915.

Se obtuvo para ambos casos una buena relación entre el área de la curva de cada pico resultante para cada una de las concentraciones respectivas.

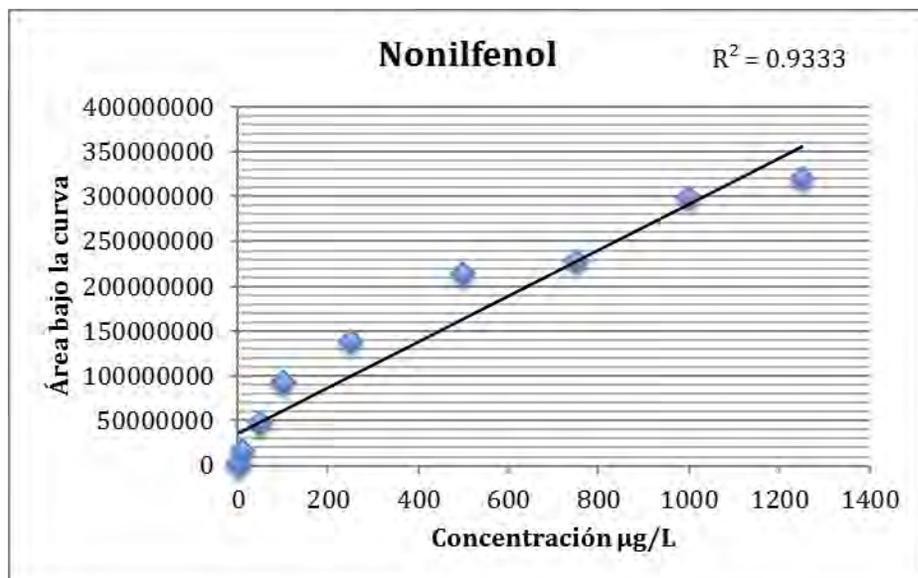


Fig. 12 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de NP.

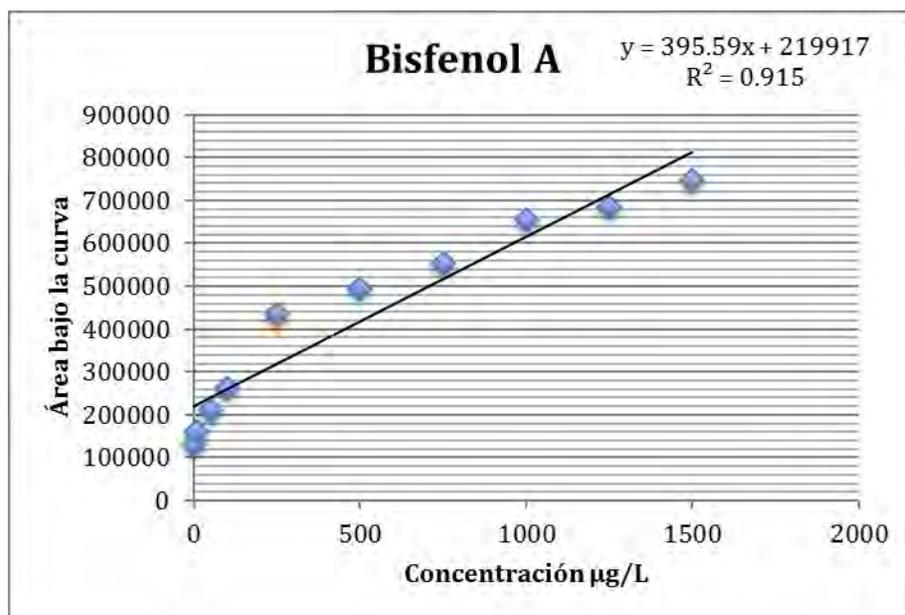


Fig. 13 Curva de calibración para el análisis cuantitativo de BPA.

En el siguiente apartado se describe la metodología SPME.

5.3.1 Microextracción en fase sólida (SPME).

Para la SPME del NP y BPA, se usó la fibra StableFlex™ 2CM SPME FIBER, 50/30UM DVB/CAR/PDMS, la cual es compatible con analitos volátiles y semivolátiles, el grupo activo de la matriz consta de un recubrimiento de Divinylbenzeno/Carboxeno/Polydimethylsiloxano de la marca SUPELCO.

Inicialmente se hicieron pruebas en la modalidad de IN-SPME, sin embargo se observó una rápida degradación de la fibra al ponerse en contacto directo con la muestra de agua, por lo que se optó por probar la modalidad de HS-SPME.

La preparación de las muestras para la extracción de los analitos se llevó a cabo utilizando un vial de vidrio ámbar con capacidad de 20 mL en el cual se agregaron 10 mL de agua problema, 2.16 g de NaCl pesados en balanza analítica, así como 350 µL de NaOH 5M y 70µL de dimetilsulfato como agentes derivatizantes, además de un agitador magnético. Los viales se sellaron con tapa metálica de rosca y septa de teflón.

Se preparó un baño de agua a temperatura controlada de 60°C, manteniendo una agitación constante de 700 rpm. Cada muestra por separado se colocó en el baño de agua durante 10 minutos previos a la extracción, esto con la finalidad de estabilizar la temperatura de la muestra con la del baño de agua así como la homogenización de la muestra.

Transcurrido este tiempo, se insertó la fibra en el HS del vial y se dejó expuesta por 40 minutos para la extracción (Figura 14). Posteriormente la fibra fue retraída dentro del holder para llevarse al puerto de inyección del CG donde se expuso por un tiempo de 10 minutos a una temperatura de 250°C a fin de desorber los analitos extraídos.



Fig. 14 Arreglo para la SPME usado.

5.3.2 Identificación y cuantificación del nonilfenol (NP) y bisfenol A (BPA) por Cromatografía de Gases/ Espectrometría de Masas (CG-EM).

Para el análisis cromatográfico se usó un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890) acoplado a un espectrómetro de masas (Agilent Technologies 5973 (Figura 15) y una columna cromatográfica DB5-MS.

Se usó gas Helio con 99.9995% de pureza como gas acarreador manteniendo un flujo constante de 1 mL/min, para la desorción en el puerto de inyección, se usó un liner especial para SPME (2-6375,05 SUPELCO).

La programación de la temperatura del horno fue la siguiente: temperatura inicial de 150°C por 10 minutos, incrementándose en 20°C por minuto hasta llegar a los 180°C y manteniéndose por 10 minutos generando una corrida de 20 minutos.



Fig. 15 Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas usado.

Para la cuantificación de los compuestos, el EM operó en modo SIM con un voltaje de 70Ev, los iones selectivos para NP fueron; 107, 135, 149 y 164. Para BPA fueron; 91, 107, 119, 213 y 228.

En la Tabla 10 se muestran las condiciones usadas para la SPME, así como la programación del CG-EM e identificación de los compuestos.

Tabla 10. Condiciones para SPME, GC-MS e identificación.

Microextracción en fase sólida (SPME)	
Muestra	10 mL
Fibra	50/30um DVB/CAR/PDMS, StableFlex (2cm) 24Ga. Gray Notched SUPELCO
Extracción	10 mL de muestra, 2.16 gramos de NaCl y agitador magnético. Derivatizantes: 350µL de NaOH 5M, 70µL de dimetilsulfato. El vial se coloca en baño de agua a 60°C 10 minutos previos a la extracción, pasado este tiempo la fibra se coloca en HS durante 40 minutos a agitación de 700 rpm.
Desorción	10 min, 250° C
Matriz	Agua
Programación del CG	
Temperatura del inyector	250 °C
Temperatura del detector	280 °C
Gas acarreador	He (Ultra Alta Pureza)
Columna	DB5-MS (30m long. 0,25mm i.d., 0,25µm film)
Liner de inyección	Inlet Liner, Direct (SPME), SUPELCO Cat. 2-6375,05
Head pressure:	10.52 psi /10.48
Flujo constante	1 mL/min
Flujo total	5.6 / 5
Gas saver:	20.0 mL/min 2.00min
Velocidad promedio	37 cm/sec
Split vent:	1.3 mL/min @ 2.00 min
Split ratio:	2.0
Pressure pulse:	No aplica
Temperatura del programa	100° C por 1 min, 20 °C/min hasta llegar a 280 °C y 280°C por 10 min.
Programación del EM	
Tune:	Autotune
EMV	70 eV
Modo	SIM
Scan range	50-500m/z
Threshold:	
Identificación	
Tiempos de retención	NP (6.8-7.8 min.) BPA (9.5 min.)

5.4 Calidad microbiológica del agua la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua (PTAR-CA) antes y después del tratamiento con ozono.

Para la caracterización del agua tratada de la PTAR-CA, se tomaron muestras de agua en el influente, E-UF y del efluente clorado.

Para evaluar la remoción de bacterias CT, CF y VC, después de la ozonización, se tomaron muestras a los 10, 20, 40 y 60 minutos de tratamiento.

Para el análisis microbiológico se realizaron pruebas presuntivas para la determinación de CF, CT y VC, mediante el método de filtración en membrana referida en la NMX-AA-102-SCFI-2006. Calidad del agua – Detección y enumeración de organismos coliformes. Organismos coliformes termotolerantes y *Escherichia coli* presuntiva – Método de filtración en membrana.

Para este trabajo se utilizaron los siguientes medios de cultivo: Difco mFC para CF, Difco mEndo para CT y TCBS para VC (Tabla 11), la preparación de los medios fue de acuerdo a las instrucciones del fabricante y se encuentra en el Anexo 3.

Para el análisis de las muestras del influente y E-UF, se realizaron diluciones. Las muestras fueron filtradas usando una membrana cuadrículada con tamaño de poro de 45 μ M. Después de la filtración la membrana fue colocada en cajas Petri con los medios de cultivo correspondientes y se incubaron a 35°C – 37°C para CT y VC y a 44°C para organismos CF, durante 24 horas.

Tabla 11. Medios de cultivo empleados.

Medio selectivo	Microorganismos	Marca
Agar m FC Cat. 267720	CF	BD Difco
Agar m Endo Cat. 273620	CT	BD Difco
Agar TCBS Cat. 265020	VC	BD Difco

5.4 Determinación de Sólidos Suspendidos Totales (SST) en muestras de agua de la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua (PTAR-CA) antes y después del tratamiento con ozono.

Para la determinación de los SST se tomaron muestras de agua en influente y el E-UF de la PTAR-CA, así como después de la ozonización a los 10, 20, 40 y 60 minutos de tratamiento.

Se determinaron con base en la NMX-AA-034-SCFI-2001. Análisis de agua-determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método prueba.

Las muestras fueron filtradas usando filtros de fibra de vidrio (Whatman) con 5.5 cm de diámetro y equipos de filtración a vacío. Se filtraron 100 mL de agua por muestra y posteriormente los filtros fueron colocados en las charolas de aluminio las cuales se introdujeron en la estufa durante 60 minutos a una temperatura de 100°C, con el fin de retirar el agua, transcurrido el tiempo se colocaron en el desecador por 15 minutos para posteriormente ser pesados en balanza analítica.

Los cálculos se obtuvieron con la siguiente fórmula:

$$SST = (G4 - G3)1000/V$$

Dónde:

SST: sólidos suspendidos totales (mg/L)

G3: peso del filtro y la charola a peso constante (mg)

G4: peso del filtro y la charola con el residuo seco (mg)

V: volumen de muestra (mL)

Según la NOM-003-SEMARNAT-1997, Límites máximos permisibles de contaminantes, promedio mensual. Los SST no deben superar los 20 mg/L para servicios al público con contacto directo y 30 mg/L con contacto indirecto u ocasional.

5.5 Determinación de COT en muestras de agua de la PTAR-CA antes y después del tratamiento con ozono.

Para la determinación de COT se tomaron muestras de agua en el influente y el E-UF de la PTAR-CA, así como después de la ozonización a los 10, 20, 40 y 60 minutos de tratamiento.

Se usó el analizador de carbono y nitrógeno Shimadzu modelo TOC-L CSH, las muestras se tomaron en viales de vidrio de 40 mL lavados con ácido fosfórico al 2%, durante 12 horas y enjuagados con agua MiliQ 7 veces. Las muestras se acidificaron a pH 2 para suspender la actividad microbiana. El volumen de muestra a analizar fue de 30 mL cada una.

Se realizó una curva de calibración de 1-10 y de 10-100 con soluciones estándar para Carbono Total (TC): biftalato de potasio (0.2125g) y para Carbono Inorgánico (CI): carbonato de calcio (0.4412g) y bicarbonato de calcio (0.3497g), con el fin de determinar la cantidad de COT presente en las muestras.

El COT se determina con la siguiente formula:

$$\text{COT} = \text{TC} - \text{CI}$$

Dónde:

COT: Carbono Orgánico Total

TC: Carbono total

CI: Carbono inorgánico

5.6 Análisis estadístico

Se realizó un análisis de resultados empleando un programa estadístico, el software Stathgraphics Centurión XV.II, donde se incluyen: Tabla Análisis de varianza (ANOVA), diagrama de Pareto, gráfica de efectos principales y el valor óptimo de las variables.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Caracterización fisicoquímica del agua de la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua (PTAR-CA).

En la Tabla 12. Se presenta el promedio de los resultados de la caracterización fisicoquímica del agua proveniente de la PTAR-CA durante el periodo de muestreo que incluyó la cuantificación del NP y BPA, y la cuantificación de SST y COT.

Tabla 12. Caracterización fisicoquímica de la PTAR-CA.

Sitio	NP µg/L	BPA µg/L	SST (mg/L)	COT (mg/L)
Influente	48.2±2.8	3542±344	594	180
E-UF	8.44±2.1	1042±540	7	10.30
Remocion (%)	82.4	70.5	98.8	94.2

La concentración encontrada de NP es acorde a lo reportado por Molina (2008) en aguas residuales (0.16-1200 µg/L) en México y se encuentra dentro del rango de concentraciones reportadas en otros países que van de 0.23-15 µg/L.

Para BPA las concentraciones encontradas están muy por encima de lo reportado en la literatura que van del 0.02-370 µg/L (Fukazaea et al. 2001; García, 2011; Lin, 2001; Lyko et al, 2005; Peña y Castillo, 2015; Silva, 2008).

Con el tratamiento instalado en la PTAR-CA, se logran remociones de más del 70% para los parámetros mencionados en la Tabla 12.

Para los SST, el agua de la PTAR-CA cumple con la norma NOM-003-SEMARNAT-1997 para servicios al público con contacto directo, ya que no superan los 20mg/L en el E-UF.

Sin embargo para el caso del NP y BPA las concentraciones remanentes siguen siendo elevadas de acuerdo a lo que establece la Directiva del Diario Oficial de la Unión Europea (UE): 2 µg/L, para exposiciones crónicas en la US.EPA: 1.7 µg/L y para la CWQG: 1 µg/L para NP y para BPA, la Unión Europea considera que la concentración que puede no generar efectos a la salud es de 1.5 µg/L y para la CWQG es de 1 µg/L.

Se ha observado que el NP y BPA genera mayores efectos negativos durante las primeras etapas de vida (Kundakovic et al., 2013), principalmente para organismos acuáticos como peces e invertebrados, observando que alteran la expresión de genes implicados en el desarrollo y muda de invertebrados, así como alterar su sistema reproductivo (de Paz, 2014; Lye et al., 2008; Ying et al., 2012; Yuan et al., 2013).

En fetos de ratón el BPA redujo la producción de esperma, incremento el peso de la próstata, altero tejidos mamarios e incremento las anomalías cromosómicas, en *Danio rerio* el BPA y en anuros el NP causó alteraciones en el desarrollo embrionario y el sistema reproductivo (Calafat et al., 2005; Hunt et al., 2003).

Además al ser compuestos lipófilos, pueden acumularse en tejidos (U.S.EPA, 2010; Mezcuca et al., 2012). Se encontró la presencia de NP en leche materna y de BPA en orina, esto relacionado al consumo de alimentos contaminados (Ademollo et al., 2008; Cantonwine et al., 2010).

Los efectos negativos reportados en la literatura conducen a pensar que podría causar daños en los humanos principalmente niños al consumir leche materna (U.S.EPA, 2010). Por lo que es necesaria la integración de un tratamiento que permita una mayor remoción de estos compuestos.

6.2 Remoción de nonilfenol (NP) por ozonización.

En la Tabla 13. se muestran los resultados de la remoción de NP después de la experimentación realizada.

Se observa que la remoción de NP es más eficiente para una C_{ge} de 4.2 ± 0.064 mg O_3/L_{gas} , partiendo de una concentración de NP de 35.07 $\mu g/L$ (la más alta de los 7 muestreos).

A los primeros 10 minutos de ozonización se logra una remoción del 70% quedando una concentración remanente de NP 14.81 $\mu g/L$. La mayor remoción (95%, concentración remanente de 2 $\mu g/L$) se alcanza a los 60 minutos de tratamiento y una DOT de 43.8 mg O_3/L_{agua} , y una C_L de 0.2 mg/L.

Estas últimas condiciones, dependiendo de la concentración inicial de NP, permiten alcanzar los estándares de calidad internacionales.

Tomando como referencia en esta tesis: la Directiva del Diario Oficial de la Unión Europea (UE): 2 $\mu g/L$; la US.EPA: 1.7 $\mu g/L$ y para la CWQG: 1 $\mu g/L$.

En casos donde se tienen concentraciones iniciales de NP entre 5 y 10 $\mu g/L$ NP, con DOT de 45 mg O_3/L_{agua} , y con residuales de ozono en el agua mayores de 0.04 mg O_3/L_{agua} , se logra llegar a concentraciones remanentes de NP menores a 1 $\mu g/L$ NP en los primeros 10 minutos de tratamiento, logrando cumplir así con los estándares de calidad antes mencionados. Para altas concentraciones iniciales de NP será necesario hacer ajustes en las dosis de ozono que permitan alcanzar el nivel de calidad deseado.

Tabla 13. Resultados obtenidos de la experimentación para NP.

NONILFENOL							
Fecha	Tiempo (minutos)	Cge (mg O ₃ /L _{gas})	DOT (mgO ₃ /L agua)	Concentración (µg/L NP)	Remoción (%)	Eficiencia	C _L (mgO ₃ /L agua)
25 abril 2016	0	4.2±0.06	0	35.07±25.7	0	0	0
	10		3.91±0.3	14.81±8.1	70.34±16.3	5.17	0.01±0
	20		12.46±0.5	8.49±0	82.99±0.02	0.50	0.02±0.03
	40		27.12±0.6	4.05±3.1	74±30.1	0.16	0.09±0.12
	60		43.81±3.2	2.02±2.4	95.94±4.9	0.04	0.2±0.15
05 mayo 2016	0	6.5±0.15	0	2.27±1.8	0	0	0
	10		5.78±1.8	1.18±0.3	24.76±45	0.18	0.02±0.01
	20		19.95±4.8	0.94±0.1	30.30±60	0.01	0.03±0.01
	40		49.12±9.2	0.49±0.2	47.57±68	0.009	0.04±0
	60		91.99±15.8	0.21±0.2	68.84±50	0.003	0.11±0.05
16 mayo 2016	0	6.4±0.28	0	3.51±0.8	0	0	0
	10		5.27±0.3	0.66±0.01	80.58±4	0.54	0±0.02
	20		32.56±46	0.43±0.2	86.23±11.4	0.007	0.1±0.58
	40		43.75±61.8	0.17±0.2	93.93±8.1	0.005	0.15±0.1
	60		54.79±77.4	0.10±0.09	97.14±2.07	0.001	0.22±0.02
27 mayo 2016	0	15.8±0.7	0	5.13±3.5	0	0	0
	10		33.47±4.9	0.80±0.1	80.50±11.2	0.12	0.02±0
	20		96.38±13.1	0.20±0.1	96.28±1.04	0.006	0.03±0
	40		141.94±0.7	0.26±0.04	92.83±5.8	-0.0003	1.56±0.36
	60		184.72±18.2	0.08±0.09	97.04±3.8	0.0009	1.44±0.11
08 junio 2016	0	11.53±2.2	0	3.01±3.4	0	0	0
	10		29.67±5.1	0.6±0.09	56.20±32.8	0.81	0.04±0.73
	20		85.09±15.2	0.48±0.3	75.06±13.2	0.001	0.13±0.95
	40		188.19±35.3	0.89±0.9	41.79±74.1	-0.002	0.09±0.7
	60		271.57±48.5	0.24±0.1	84.01±13.4	0.002	0.4±0.51
16 junio 2016	0	22.13±1.2	0	7.39±1.4	0	0	0
	10		59.39±3.2	0.93±0.03	93.36±54	0.10	0.03±0.14
	20		179.72±10	0.76±0.03	99±0.9	0.0009	0.04±0.02
	40		403.56±30.6	0.49±0.02	99.93±0.04	0.0006	0.50±1.5
	60		703.51±86.6	0.21±0.06	99.94±0.03	0.0004	0.97±1.4
20 junio 2016	0	22.7±0	0	6.85±0	0	0	0
	10		42.22±0	0.1332±0	98.05±0	0.15	1.63±0
	20		114.44±0	0.3293±0	95.19±0	-0.001	2.12±0
	40		213.61±0	0.31±0	95.47±0	9.03	2.46±0
	60		314.16±0	0.4313±0	93.70±0	-0.0003	2.17±0

La Figura 16 muestra los factores: tiempo de ozonización, C_{ge} y DOT, respecto a la remoción de NP. Se observa que en tiempos cortos ocurre la mayor remoción, igualmente para la C_{ge} es suficiente concentraciones bajas para alcanzar una alta remoción. Sin embargo una DOT alta brinda una mayor remoción.

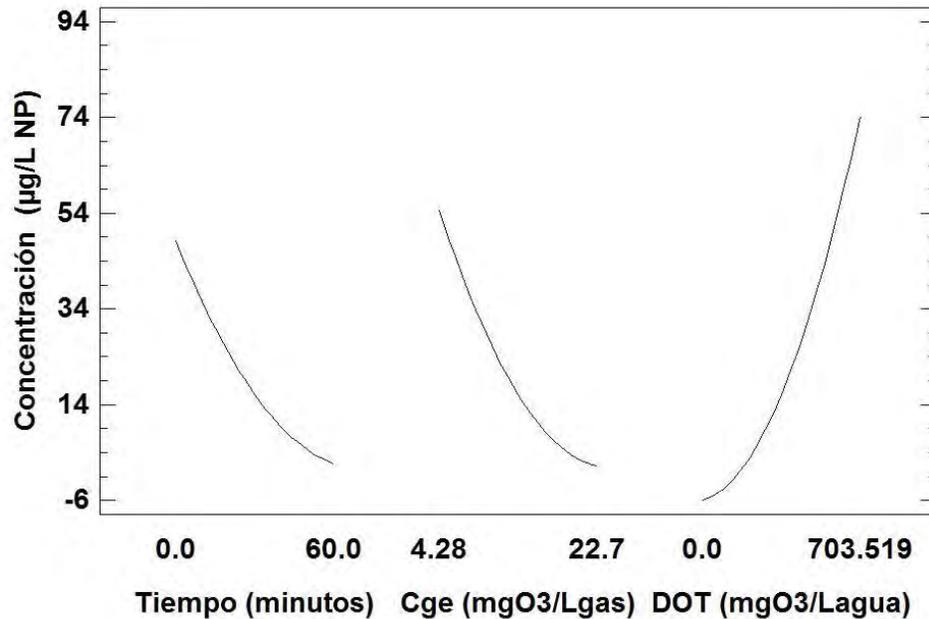


Fig. 16 Efectos principales para la remoción de NP.

La Figura 17, muestra la gráfica de la experimentación realizada para NP donde se observa el porcentaje de remoción con cada C_{ge} aplicada en función del tiempo de ozonización. Se observa que el mayor porcentaje de remoción ocurre a los 10 minutos de tratamiento con los que se alcanza una DOT en promedio de 45 mgO₃/L agua y C_L de 0.04 mgO₃/L gas logrando remociones del 91%.

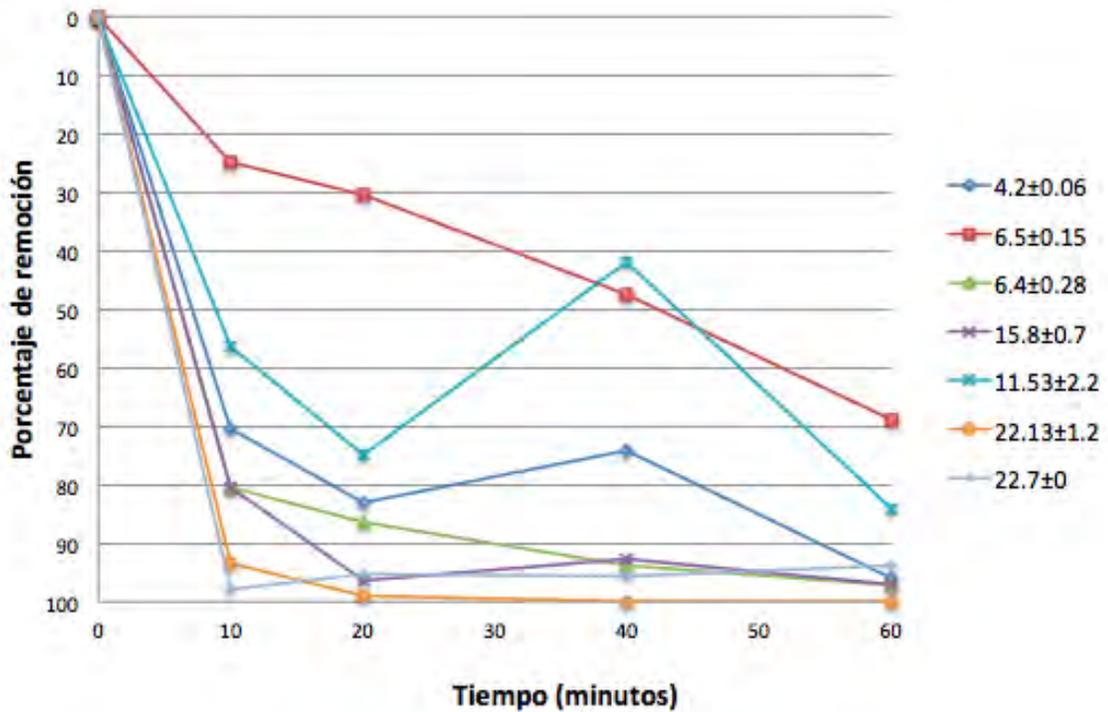


Fig. 17 Gráfica de porcentaje de remoción de NP en el tiempo de ozonización con diferentes Cge aplicadas.

La Figura 18, muestra un comparativo de los muestreos realizados donde se observa como ocurre la remoción en función del tiempo 0, 10, 20, 40 y 60 minutos de ozonización y la DOT alcanzada para diferentes Cge utilizadas. A su vez se señala con líneas paralelas al eje de las X a partir de que concentración se cumple con la normatividad respectiva. Se observa que con una DOT en promedio de 45 mgO₃/L_{agua} y C_L de 0.04 mgO₃/L_{gas} se logra una reducción a menos de 1 µg/L de NP.

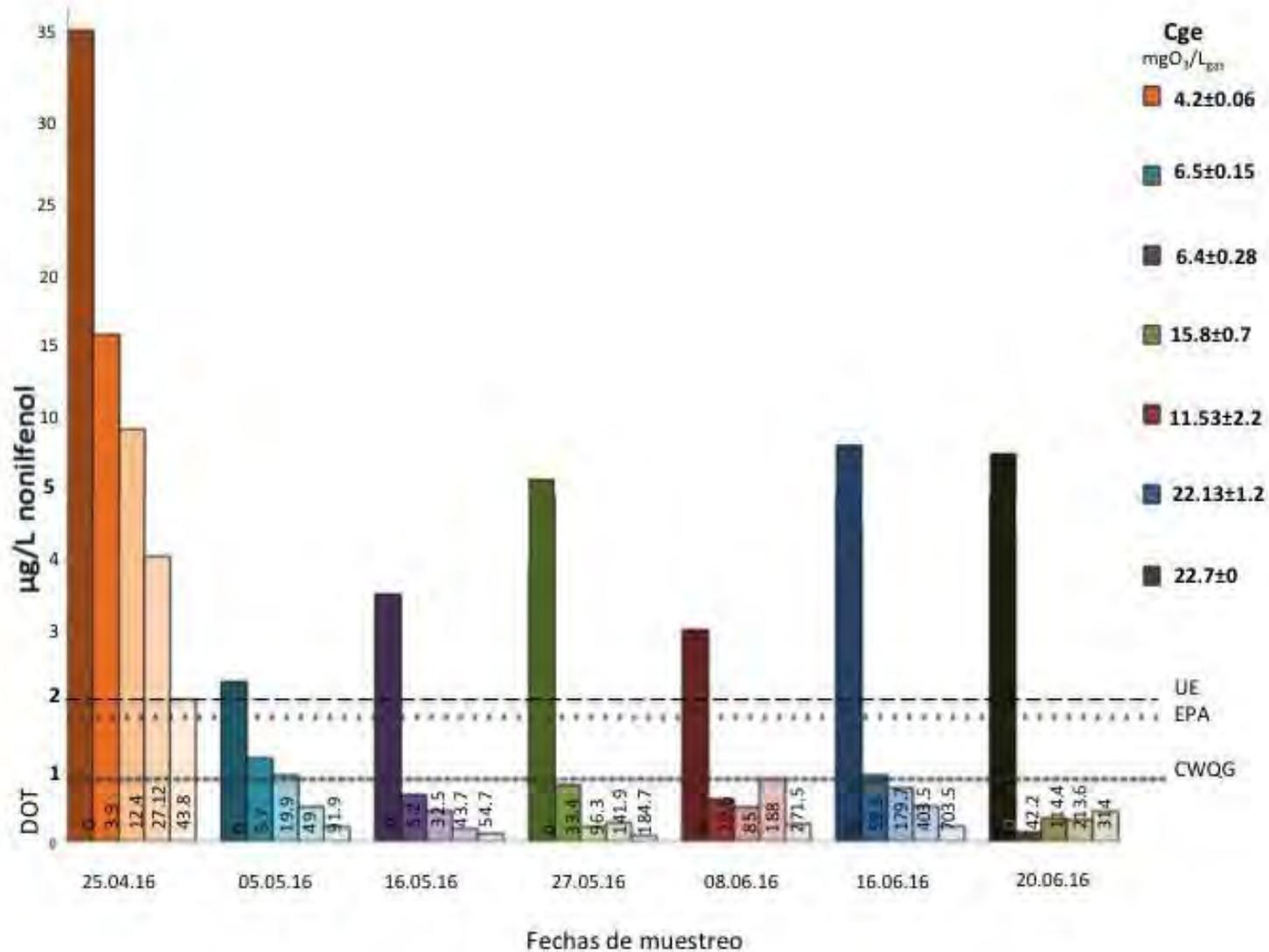


Fig. 18 Gráfica de remoción de NP por ozonización para las diferentes fechas de muestreos.

La Tabla 14. muestra el ANOVA aplicado a los resultados para la remoción de NP, el valor-P de cada factor y de sus interacciones se compara con el nivel de significancia del análisis ($\alpha = 0.05$), si el valor-P es menor a este, se concluye que el efecto correspondiente influye de manera significativa sobre el parámetro de respuesta, que es la remoción de NP.

Se determinó que los efectos que más influyen en el proceso son la Cge con un valor-P es de 0.0410 y tiempo con 0.0450

También indica los parámetros determinantes en el proceso, con un intervalo de confianza del 95%. Se obtiene una $R^2 = 53.98$, lo cual permite definir que el modelo explica solo el 53.98% de las variables que afectan la remoción de NP.

Tabla 14. ANOVA para la remoción de NP.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo (minutos)	69.3211	1	69.3211	2.70	0.1129
B:Cge (mgO ₃ /L _{gas})	119.23	1	119.23	4.64	0.0410
C:DOT (mgO ₃ /L _{agua})	74.5727	1	74.5727	2.90	0.1008
AA	114.377	1	114.377	4.45	0.0450
AB	70.437	1	70.437	2.74	0.1102
AC	43.0035	1	43.0035	1.67	0.2075
BB	275.818	1	275.818	10.74	0.0031
BC	83.5011	1	83.5011	3.25	0.0834
CC	30.8377	1	30.8377	1.20	0.2836
Error total	642.036	25	25.6814	$R^2 = 53.9859$	
Total (corregido)	1395.3	34		R^2 ajustada = 37.4208	

La Figura 19 muestra el diagrama de Pareto, este nos muestra la influencia positiva o negativa de cada factor y sus interacciones, por lo que un incremento en las variables de efecto positivo, aumentaría el porcentaje de remoción. Se

observa que tanto la Cge como el tiempo, son factores determinantes para la remoción de NP.

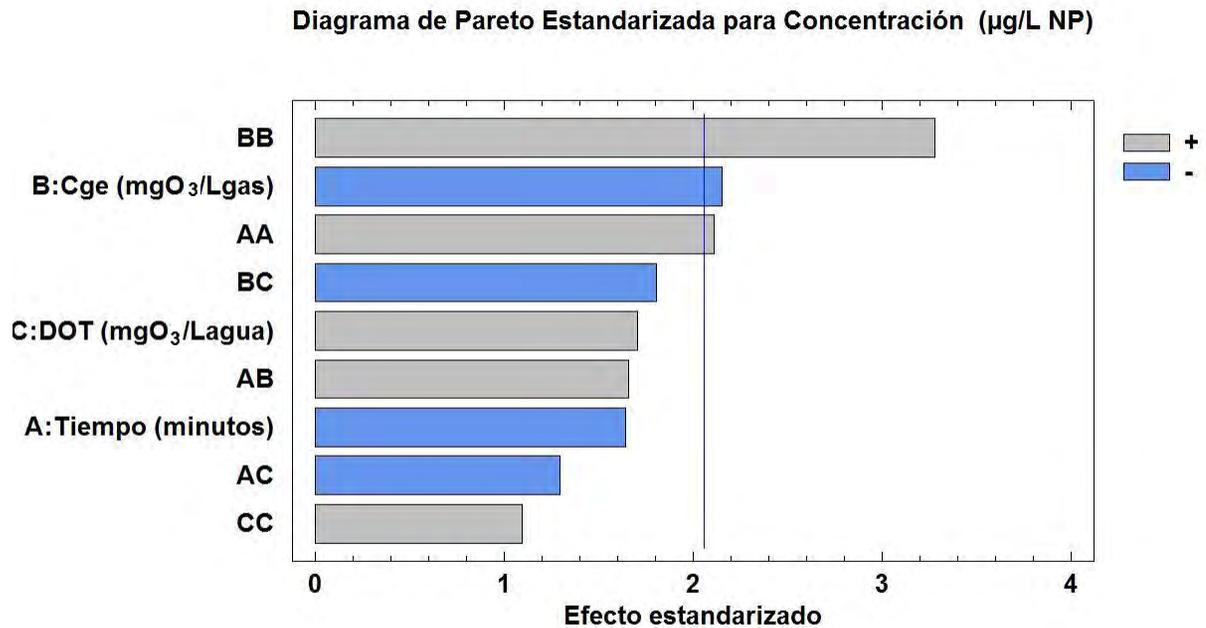


Fig. 19 Diagrama de Pareto estandarizada para la remoción de NP.

La Tabla 15. muestra parámetros ideales obtenidos con el programa estadístico, que logran la mayor remoción de NP y se puede concluir que los valores para obtener una óptima remoción de NP son una Cge de 4.28 mg O₃/L y un tiempo de ozonización de 3 minutos.

Tabla 15. Parámetros ideales para mayor remoción de NP.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Tiempo (minutos)	0.0	60.0	2.95085
Cge (mgO ₃ /Lgas)	4.28	22.7	4.28
DOT (mgO ₃ /Lagua)	0.0	703.519	703.519

Con respecto a lo publicado en la literatura, Lenz et al. (2004), reporta con 1.4 mgO₃/L _{agua} de C_L y 5 minutos de ozonización, la reducción a 20ng/L de NP, Zhang et al. (2008) reporta el 88% de remoción con dosis de 16 mgO₃/L _{agua} con C_L de 0.1 mgO₃/L _{agua}.

En este trabajo con DOT de 45 mgO₃/L _{agua} C_L de 0.04 mgO₃/L _{agua}, se logran concentraciones remanentes menores a 1µg/L NP en los primeros 10 minutos de ozonización.

En el Anexo 4 se muestra la tabla de resultados completa.

6.3 Remoción de bisfenol A (BPA) por ozonización.

En la Tabla 16 se muestran los resultados de la remoción de BPA de la experimentación realizada.

Se observa que la remoción es más eficiente para una C_{ge} de 6.4±0.28 mg O₃/L _{gas}, partiendo de una concentración de BPA de 774.2±92 µg/L BPA, a los primeros 10 minutos de ozonización se logra una remoción del 60% quedando una concentración remanente de 320 µg/L BPA y a los 40 minutos una remoción de 99.92% con un remanente de 0.59 µg/L BPA y una DOT de 43.7 mgO₃/L _{agua} alcanzado un C_L de 0.15 mgO₃/L _{agua}.

Para el caso de un C_{ge} de 22.7 mg O₃/L _{gas}, con una concentración inicial de 1834.9 µg/L BPA, se logra una remoción de BPA a menos de 1 µg/L BPA en los primeros 10 minutos de ozonización, la DOT es de 42.2 mgO₃/L _{agua}, para este caso el C_L alcanzado a los 10 minutos fue de 1.63 mgO₃/L _{agua}.

Tabla 16. Resultados obtenidos de la experimentación para BPA.

BISFENOL A							
Fecha	Tiempo (minutos)	Cge (mg O ₃ /Lgas)	DOT (mgO ₃ /L agua)	Concentración (µg/L BPA)	Remoción (%)	Eficiencia	C _L (mgO ₃ /L agua)
25 abril 2016	0	4.2±0.06	0	1915.7±221.1	0	0	0
	10		3.91±0.3	1759.2±355.5	8.75±9.61	39.96	0.01±0
	20		12.46±0.5	1416.2±726.7	28.2±32	27.52	0.02±0.03
	40		27.12±0.6	436.6±414.2	78.3±18.3	36.11	0.09±0.12
	60		43.81±3.2	149.2±133.7	92.5±6.8	6.56	0.2±0.15
05 mayo 2016	0	6.5±0.15	0	1412.7±51.6	0	0	0
	10		5.78±1.8	1322.7±79.4	6.29±6.4	15.5	0.02±0.01
	20		19.95±4.8	257.7±139.1	81.81±9.7	53.37	0.03±0.01
	40		49.12±9.2	55.9±56.1	96.05±3.9	4.1	0.04±0
	60		91.99±15.8	0.35±0.33	99.97±0.02	0.60	0.11±0.05
16 mayo 2016	0	6.4±0.28	0	774.2±92.1	0	0	0
	10		5.27±0.3	320±209.9	59.99±22.3	86.06	0±0.02
	20		32.56±46	82.8±116	88.32±16.3	7.28	0.1±0.58
	40		43.75±61.8	0.59±0.18	99.92±0.03	1.8	0.15±0.1
	60		54.79±77.4	0.53±0.15	99.93±0.01	0.001	0.22±0.02
27 mayo 2016	0	15.8±0.7	0	330.7±239.4	0	0	0
	10		33.47±4.9	155.6±109.2	52.44±1.3	5.23	0.02±0
	20		96.38±13.1	0.67±0.05	99.71±0.2	1.60	0.03±0
	40		141.94±0.7	0.56±1.2	99.46±0.01	0.0008	1.56±0.36
	60		184.72±18.2	0.45±0.08	99.80±0.1	0.0005	1.44±0.11
08 junio 2016	0	11.53±2.2	0	730.4±308.7	0	0	0
	10		29.67±5.1	99.3±90.4	88.88±9.3	21.26	0.04±0.73
	20		85.09±15.2	13.4±7.6	98.10±0.6	1.009	0.13±0.95
	40		188.19±35.3	17±13.2	96.46±4.3	-0.01	0.09±0.7
	60		271.57±48.5	0.64±0.22	99.90±0	0.06	0.4±0.51
16 junio 2016	0	22.13±1.2	0	555±341.5	0	0	0
	10		59.39±3.2	14.2±19.9	86.9±2.8	9.1	0.03±0.14
	20		179.72±10	7.7±9.1	89.41±2.3	0.03	0.04±0.02
	40		403.56±30.6	0.31±0.28	93.10±1.4	0.01	0.50±1.5
	60		703.51±86.6	0.23±0.18	97.13±0.4	0.0001	0.97±1.4
20 junio 2016	0	22.7±0	0	1834.9±0	0	0	0
	10		42.22±0	0.73±0	99.99±0	43.44	1.63±0
	20		114.44±0	0.41±0	99.96±0	0.002	2.12±0
	40		213.61±0	0.13±0	99.97±0	0.001	2.46±0
	60		314.16±0	0.07±0	99.99±0	0.0001	2.17±0

La Figura 20 muestra los factores: tiempo de ozonización, C_{ge} y DOT, respecto a la remoción de BPA, se observa que con tiempos menores ocurre la mayor remoción, igualmente para C_{ge} es suficiente concentraciones bajas para alcanzar una alta remoción. Sin embargo una DOT alto brinda una mayor remoción.

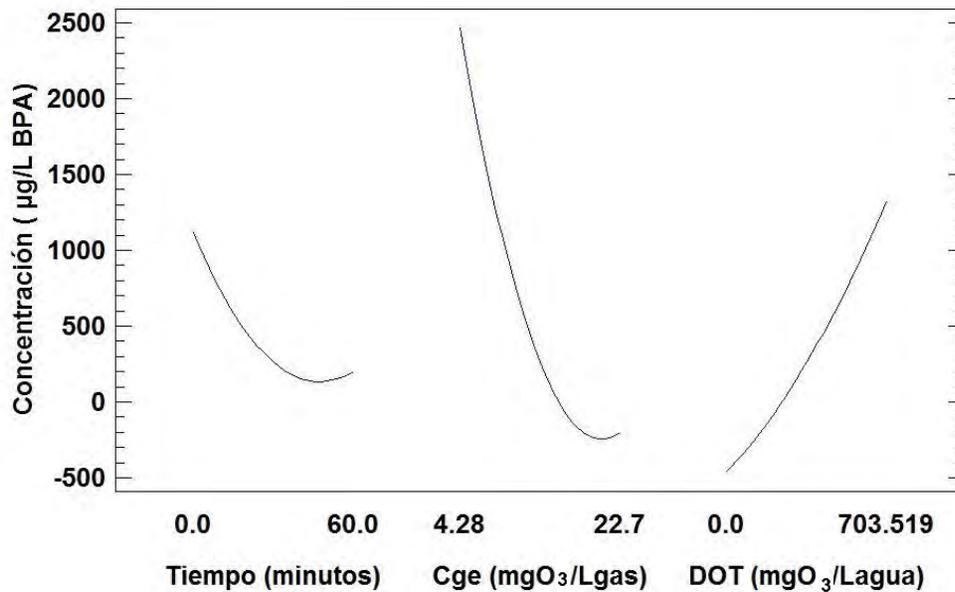


Fig. 20 Efectos principales para la remoción de BPA.

La Unión Europea considera que la concentración de BPA que puede no generar efectos a la salud es de 1.5 µg/L BPA y para la CWQG es de 1 µg/L BPA, por lo que para alcanzar estos estándares de concentración, se requiere de C_L superiores a los 0.1 mgO₃/L agua.

La Figura 21, muestra la gráfica de la experimentación realizada para BPA donde se observa el porcentaje de remoción con cada C_{ge} aplicada en función del tiempo.

Se observa que el mayor porcentaje de remoción ocurre a los 10 minutos de tratamiento con Cge de 11.53, 22.13 y 22.7 en los cuales se alcanzan DOT en promedio de 44 mgO₃/L_{agua} y C_L de 0.5 mgO₃/L_{gas} logrando remociones del 91%.

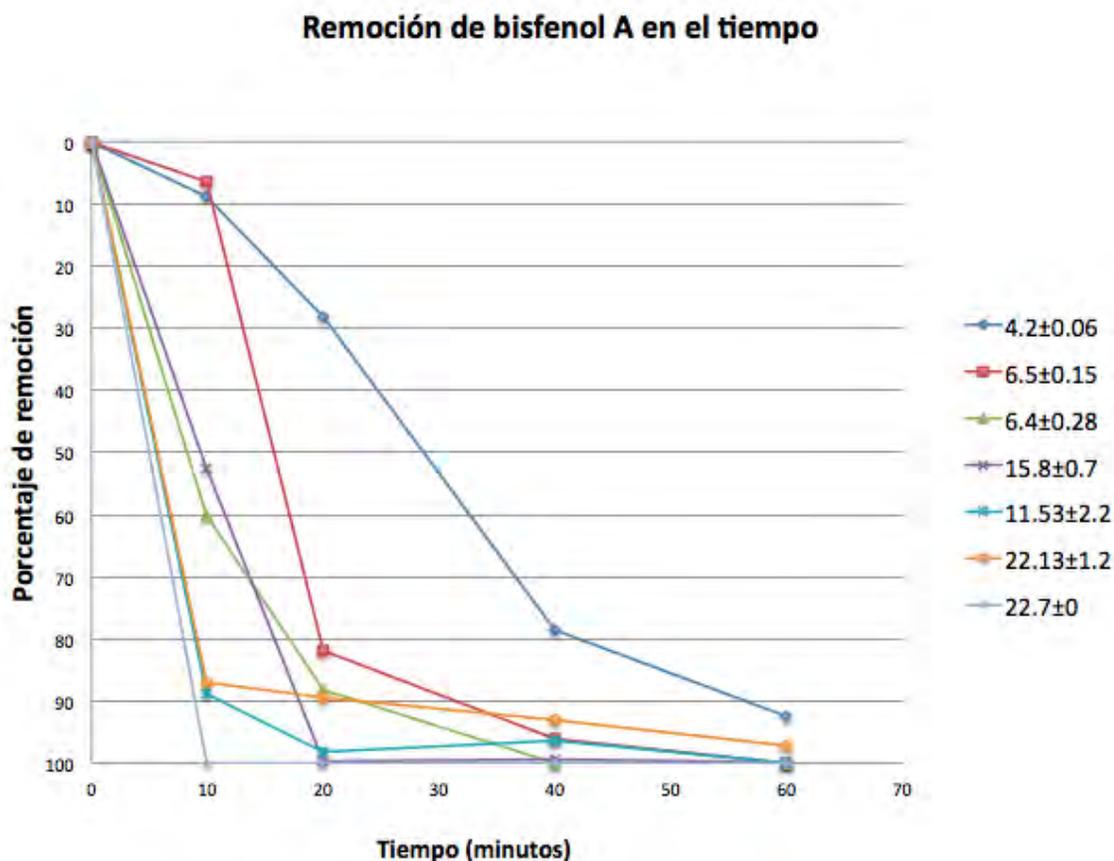


Fig. 21 Gráfica de porcentaje de remoción de BPA en función del tiempo de ozonización con diferentes Cge aplicadas.

La Figura 22 muestra un comparativo de los muestreos realizados donde se observa como ocurre la remoción en función de la DOT para las diferentes Cge utilizadas. A su vez se señala con líneas paralelas al eje de las X a partir de que concentración se cumple con la normatividad respectiva. Se observa que para lograr remanentes de BPA en el agua menores a 1 µg/L se necesita un promedio de 40 minutos de tratamiento, logrando remociones mayores al 99.9%.

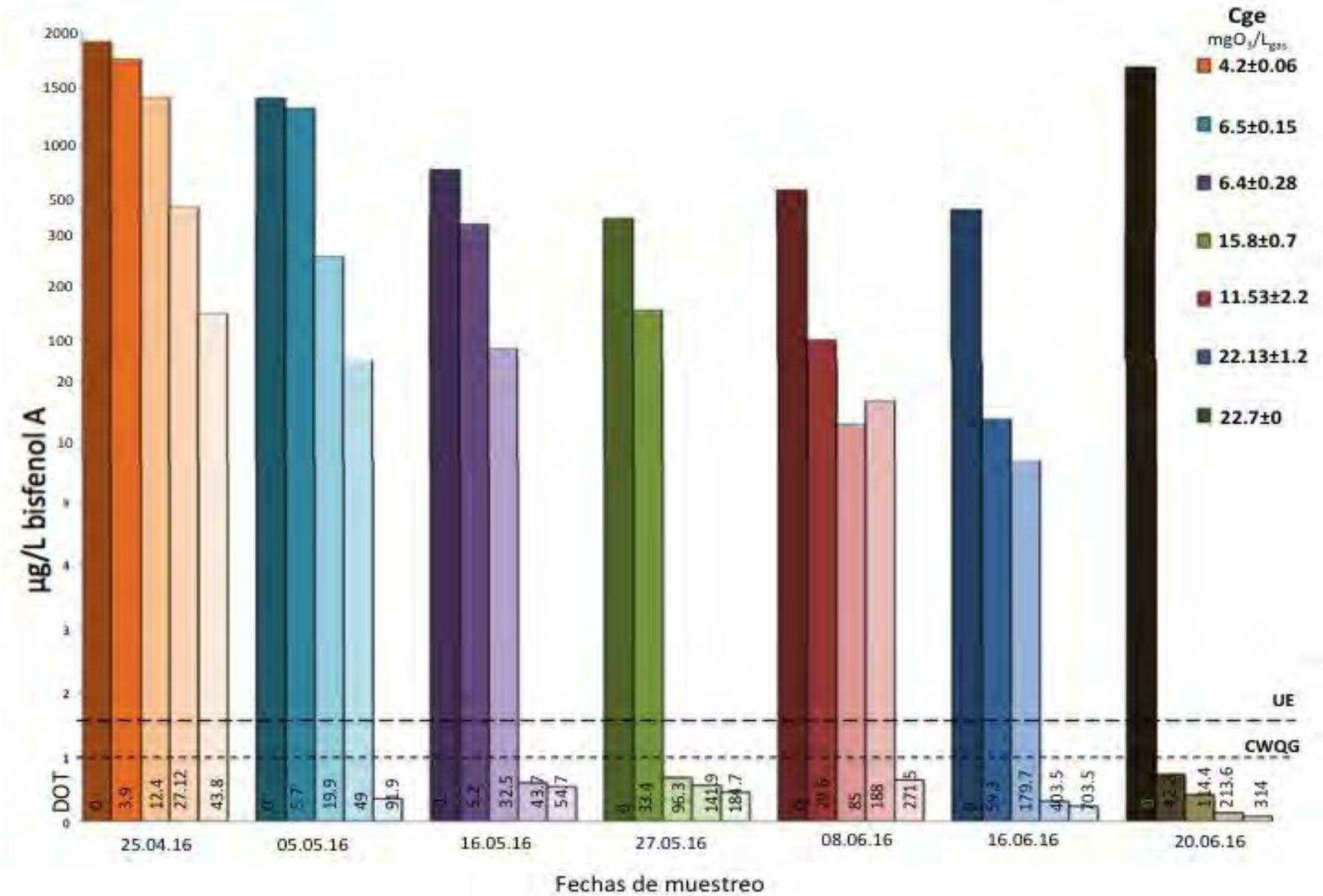


Fig. 22 Gráfica de remoción de BPA por ozonización para las diferentes fechas de muestreos

La Tabla 17. muestra el ANOVA aplicado a los resultados para la remoción de BPA.

Se determinó que los efectos que más influyentes en el proceso son la Cge con un valor-P es de 0.0033.

También indica los parámetros determinantes en el proceso, con un intervalo de confianza del 95%. Se obtiene una $R^2 = 71.69$, lo cual permite definir que el modelo explica solo el 71.69% de las variables que afectan la remoción de BPA.

Tabla 17. ANOVA para la remoción de BPA.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo (minutos)	26613.3	1	26613.3	0.19	0.6686
B:Cge (mgO3/Lgas)	294450.	1	294450.	2.08	0.1620
C:DOT (mgO3/Lagua)	36916.0	1	36916.0	0.26	0.6144
AA	228222.	1	228222.	1.61	0.2163
AB	80571.8	1	80571.8	0.57	0.4580
AC	330.267	1	330.267	0.00	0.9619
BB	1.49904E6	1	1.49904E6	10.57	0.0033
BC	128890.	1	128890.	0.91	0.3495
CC	2706.96	1	2706.96	0.02	0.8912
Error total	3.54537E6	25	141815.	$R^2 = 71.6902$	
Total (corregida)	1.25235E7	34		R^2 ajustada = 61.4987	

La Figura 23 muestra el diagrama de Pareto, se observa que la Cge es determinante para la remoción de BPA.

Diagrama de Pareto Estandarizada para Concentración ($\mu\text{g/L}$ BPA)

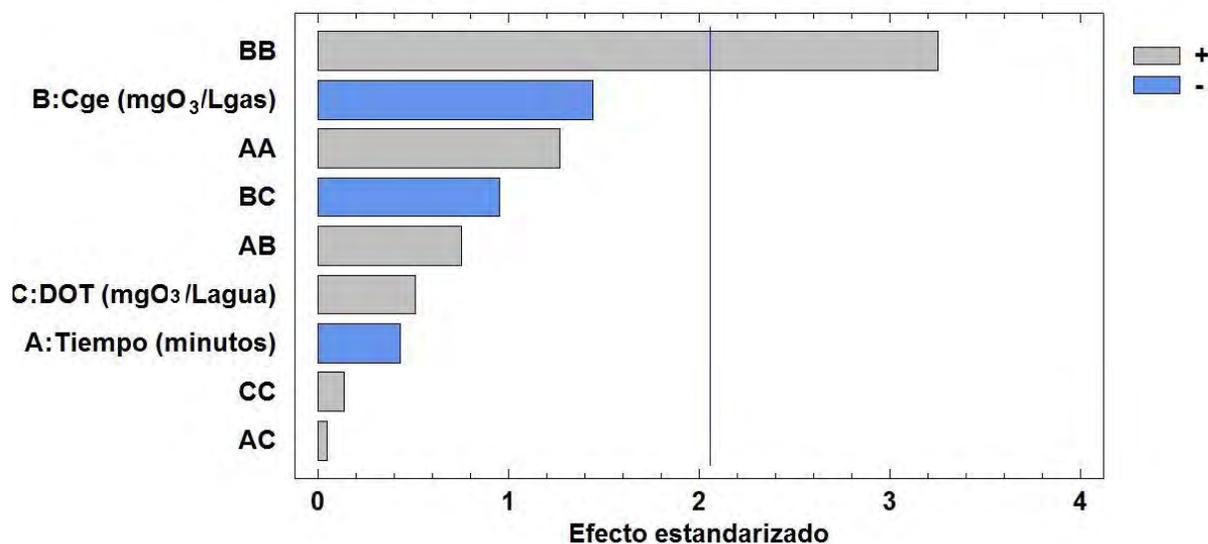


Fig. 23 Diagrama de Pareto estandarizada para la remoción de BPA.

La Tabla 18. muestra los valores de los factores que logran la mayor remoción de BPA obtenidos en el programa estadístico y se puede concluir que los valores para obtener una óptima remoción de BPA son una Cge de 4.28 mg O₃/L y un tiempo de ozonización de 0.18 minutos.

Tabla 18. Parámetros ideales para mayor remoción de BPA

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Tiempo (minutos)	0.0	60.0	0.18108
Cge (mgO ₃ /Lgas)	4.28	22.7	4.28
DOT (mgO ₃ /Lagua)	0.0	703.519	703.519

Zhang et al. 2008, reporta que con dosis de ozono de 16 mgO₃/L agua y CL de 0.1 mgO₃/L agua logran la completa remoción de BPA, en este trabajo, con DOT de

43.7 mgO₃/L y C_L superiores a 0.1 mgO₃/L_{agua} y un tiempo de 10 minutos de ozonización, se logra la remoción por debajo de 1µg/L de compuesto.

En el Anexo 5 se muestra la tabla de resultados completos de remoción del BPA.

6.4 Caracterización microbiológica en la Planta de Tratamiento de Agua Residual Cerro del Agua (PTAR-CA).

En la Tabla 19, se muestra el promedio de los resultados obtenidos de la caracterización microbiológica de la PTAR-CA.

Tabla 19. Caracterización microbiológica de la PTAR-CA.

Sitio	Coliformes fecales (UFC/100mL)	Coliformes totales (UFC/100mL)	<i>Vibrio cholerae</i> (UFC/100mL)
Influyente	2.8X10 ⁸	9.8X10 ⁹	8X10 ⁶
E-UF	3932	23708	843
Clorada	0	0	0

La planta opera de noviembre a junio que equivale a temporada de secas, por lo que los resultados para cloración fueron tomados en este intervalo de tiempo, para época de lluvias la planta deja de clorar el agua por lo que se libera al drenaje después de pasar por la membrana de ultrafiltración.

La PTAR-CA cumple con la norma únicamente en temporada de secas, cuando se clora el agua y es cuando se riegan las áreas verdes de CU-UNAM.

Si se observa, la planta logra la reducción en 99.9% desde el influente hasta que pasa por la membrana de ultrafiltración, sin embargo, no es suficiente para cumplir con los límites máximos permisibles de la norma NOM-003-SEMARNAT-1997 para los coliformes, por lo que es necesario un tratamiento que permita la desinfección del efluente.

Los resultados obtenidos en este trabajo, permiten recomendar la integración del ozono como desinfectante eficaz después del proceso de ultrafiltración con ozonización.

La experimentación de remoción bacteriana con ozonización, fue realizada en 4 muestreos (25 de abril, 05 y 16 de mayo, y 16 de junio del 2016), donde se varió la Cge: 4.32, 6.45, 6.40 y 23.2, y un tiempo de tratamiento de 10, 20, 40 y 60 minutos para determinar la remoción en el tiempo.

Los resultados obtenidos fueron comparados con la NOM-003-SEMARNAT-1997, determinando que dosis permiten el cumplimiento de la norma.

Se determinó que con Cge a partir de 6.4 mg O₃/L_{gas}, DOT de 5.27 mg O₃/L_{agua}, se logra el cumplimiento de la norma para 1000 UFC/100mL para los primeros 10 minutos de ozonización y para 250 UFC/100mL a los 20 minutos obteniendo remociones del 100% con concentraciones residuales de ozono en el agua de 0.03 mg O₃/L_{agua}.

En la Figura 24 y 25, se observa como disminuye el crecimiento de las colonias en las placas de agar entre el tiempo 0 y el tiempo 10, y en el tiempo 20 ya no hay crecimiento de colonias.

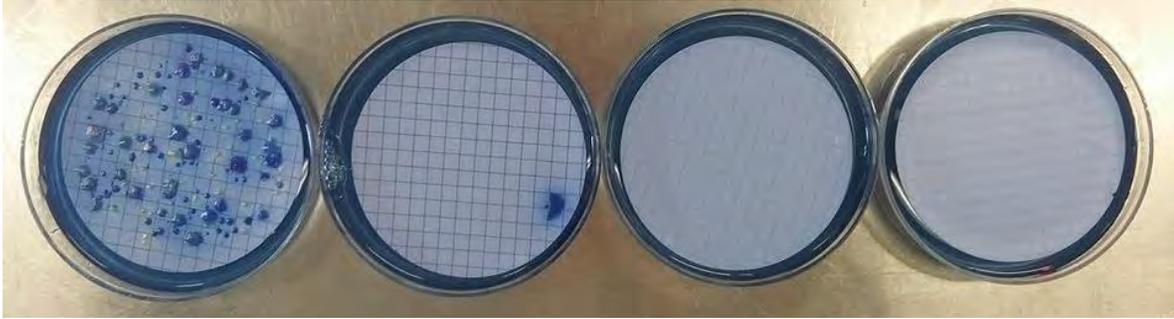


Fig. 24 Remoción de CF a los 0, 10, 20 y 40 minutos de ozonización.

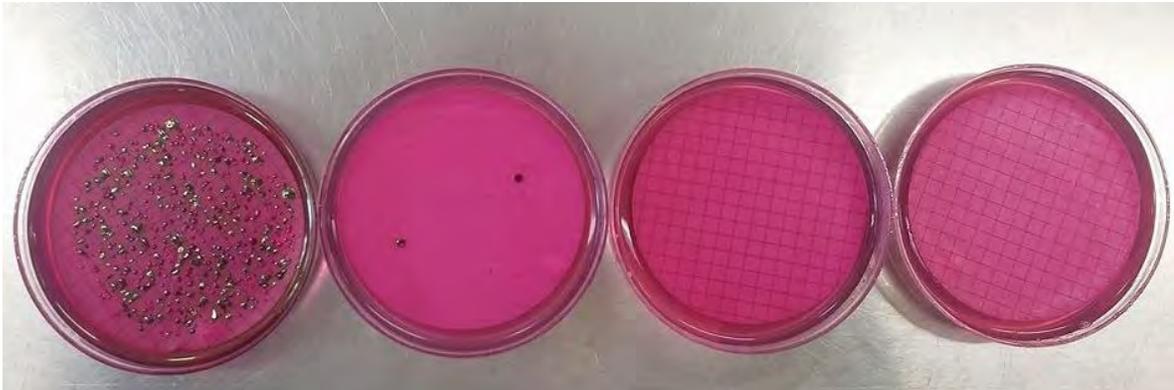


Fig. 25 Remoción de CT a los 0, 10, 20 y 40 minutos de ozonización.

La Fig. 26 muestra las gráficas de remoción bacteriana, comparando UFC/100mL con los límites máximos permisibles de coliformes, siendo de 1000 UFC/100mL para contacto indirecto y de 250 UFC/100mL para contacto directo.

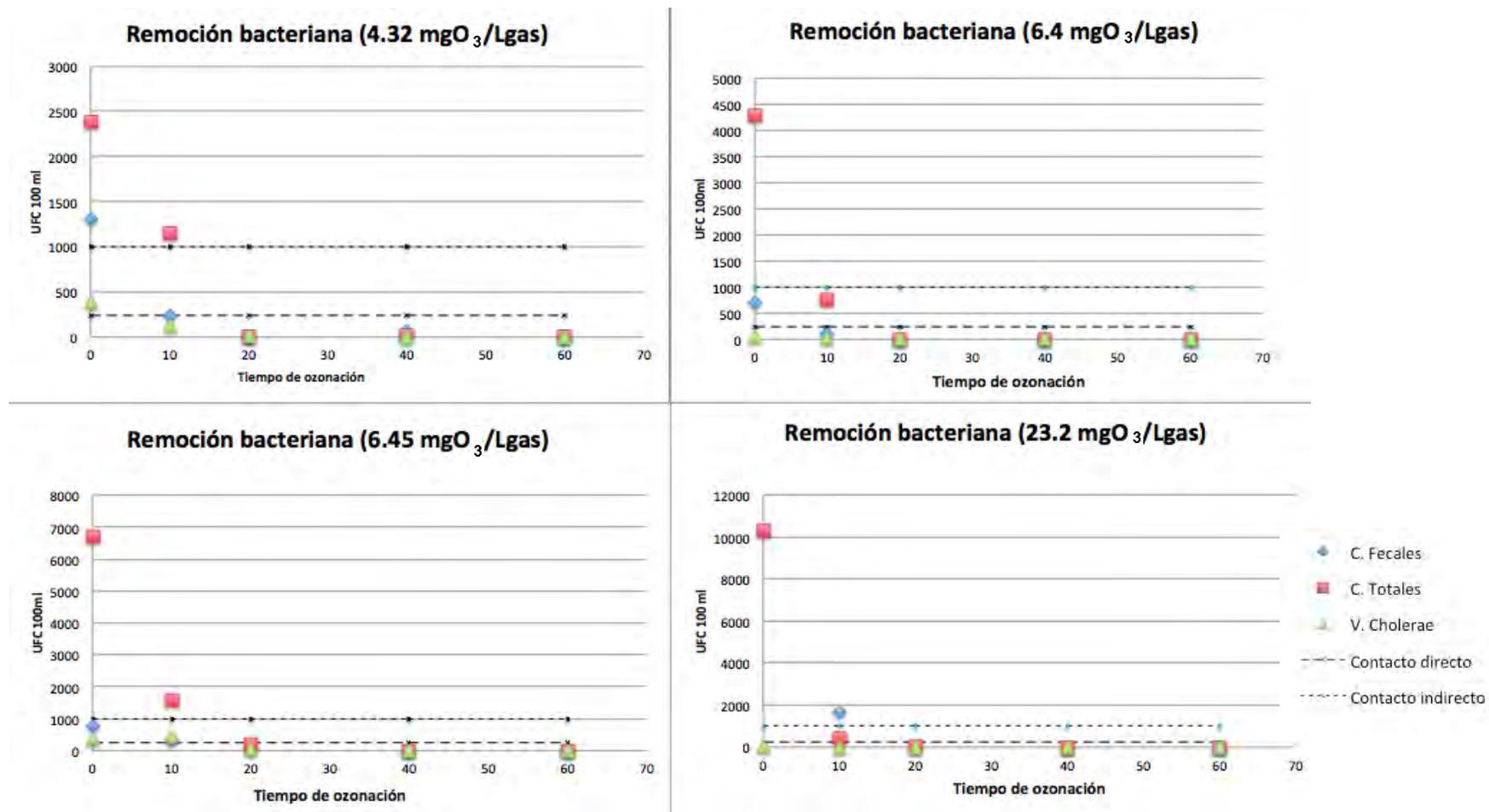


Fig. 26 Gráficas de remoción bacteriana comparando los límites máximos permisibles de coliformes en la NOM-003-SEMARNAT-1997.

Remoción de COT y SST por ozonización.

En la Tabla 20. Se observa una mejora en la calidad del efluente al aplicar ozono en el tratamiento, con un residual de ozono en el agua de 1.6-2.1 mgO₃/L_{agua}.

Tabla 20. Remoción de SST y COT en el tiempo aplicando ozono.

Tiempo (minutos)	SST (mg/L)	Remoción (%)	COT (mg/L)	Remoción (%)
0	4.34	0	8.748±0.04	0
10	3.48	19.81	7.422±0.23	15.1
20	3.12	28.11	6.6335±0.07	24.1
40	2.98	31.33	5.5635±0.070	36.4
60	2.67	38.47	5.143±0.56	41.2

En la Figura 27 se observa la remoción del COT con respecto al tiempo, logrando una remoción del 41% a los 60 minutos de tiempo de contacto, la Figura 28 muestra la remoción de SST alcanzando el 38.4% de remoción a los 60 minutos.

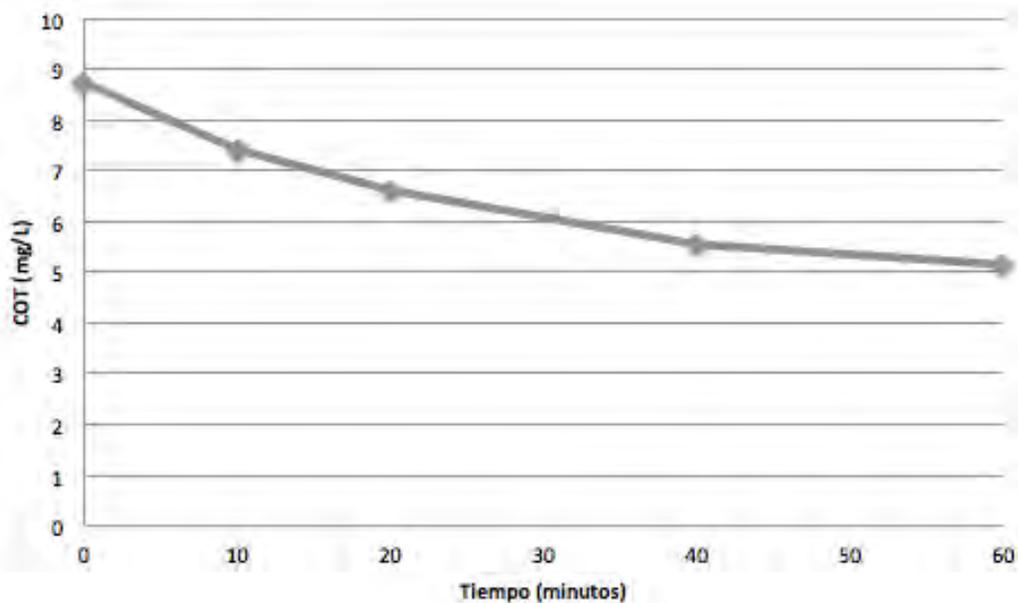


Fig. 27 Remoción de COT en el tiempo con ozonización.

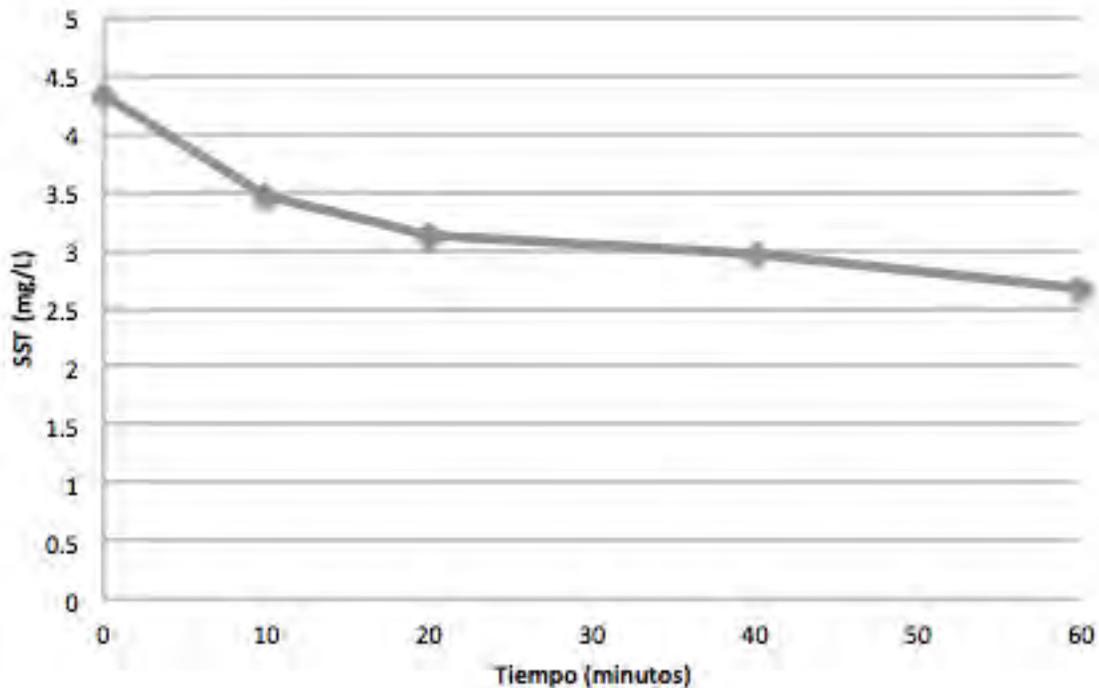


Fig. 28 Remoción de SST en el tiempo con ozonización.

Esquema de desinfección actual

La desinfección de aguas residuales es necesaria para asegurar la protección del ambiente y la salud pública, con un interés creciente en lograr su reúso (Venta, 2005).

Actualmente y durante décadas el cloro ha sido usado como desinfectante en el tratamiento de aguas residuales debido a su bajo costo en relación a otros desinfectantes y su fácil aplicación. Sin embargo, este tipo de aguas presenta altas concentraciones de precursores orgánicos, lo que puede generar subproductos tóxicos como trihalometanos y clorofenoles, se ha encontrado que su exposición se relaciona con cáncer de colon y recto (Sánchez, 2008; Parra, 1997).

Los trihalometanos son un grupo de compuestos dentro de los que se encuentra: el cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo, se forman al reaccionar el cloro con la materia orgánica, que además generan un color amarillento en el agua y un olor desagradable (Bataller, 2010; Sánchez, 2008). Se ha observado el incremento del riesgo de padecer cáncer de vejiga a la exposición con triahalometanos (Sánchez, 2008).

Por esto el ozono, es una alternativa para la desinfección ya que es más potente y de más rápida acción desinfectante que el cloro y oxidación de compuestos orgánicos para mejorar la calidad del agua residual tratada (Venta, 2005; Gordillo de Coss, 2013).

En la Tabla 21. se mencionan las principales características del uso del cloro y del ozono para el tratamiento de aguas.

Tabla 21. Características del cloro y el ozono en el tratamiento de aguas.

Factores y consideraciones	Cloro	Ozono
Acción desinfectante	Es un buen desinfectante, aunque en algunas aguas no se logra el objetivo deseado.	Excelente desinfectante para bacterias, virus, protozoos y helmintos.
Poder oxidante	Tiene menor poder oxidante que el ozono	Mayor poder oxidante
Propiedades organolépticas	Produce un color amarillento y un olor desagradable	Mejora el color y olor del agua tratada.

Tabla 21. Continuación

Subproductos indeseables	Produce compuestos orgánicos clorados como trihalometanos, que se ha probado ser carcinogénicos. También ácidos acéticos clorados	No produce trihalometanos y elimina precursores de estos, sin embargo, puede formar bromatos y aldehídos.
Para el tratamiento	Requiere de dosis altas y mayor tiempo de contacto para lograr buenos resultados.	Requiere de menores dosis aplicadas y tiempos de contacto.
Dosis típica	2-5 mg/L	4 -8 mg/L
C_L	0.2 – 0.5 mg/L	No mantiene una concentración residual persistente
Tiempo de tratamiento	30 minutos	10-20 minutos
Costo	Menor costo	Mayor costo
Precio unitario US (dólares)/kg	0.7-1.50 US/kg	2.5 – 5 US/kg
Costo/1000m³ agua (US)	2	6
En relación al cloro gaseoso	1	3-5 veces más caro

(Modificado de; Gordillo de Coss, 2013)

El ozono descompone moléculas orgánicas en formas más biodegradables, logra una alta remoción de contaminantes que pueden generar efectos negativos en la salud pública como en el ambiente, como los estudiados en este trabajo, es un excelente desinfectante y además que los subproductos generados por el tratamiento de aguas con ozono son menores que los producidos con el cloro, por lo que el agua mejora su calidad para un reuso seguro.

7. CONCLUSIONES

Conclusiones particulares

1. Se implementó la metodología para la extracción de NP y BPA por medio de HS- SPME y CG-EM con la cual se pudo analizar y cuantificar el NP y BPA en muestras de agua sintética y agua residual. Con lo que se logró comprobar la presencia y cuantificar la concentración de NP y BPA tanto en el influente como en el E-UF de la PTAR-CA.
2. La ozonización como tratamiento de oxidación avanzada, fue capaz de remover las concentración detectadas de NP y BPA en el E-UF de la PTAR-CA, por debajo de lo establecido en estándares internacionales, con lo cual se determinó una DOT de 45 mgO₃/L_{agua}, C_L mayor a 0.5 mgO₃/L_{agua} y 10-60 minutos de ozonización, logrando remociones mayores al 90% para NP y al 91% BPA.
3. La ozonización como proceso de desinfección de agua logró una remoción total para los indicadores microbiológicos de calidad evaluados (CT, CF y VC) y removió en un 41% la concentración de COT y en un 38% los SST, con lo que se mejoró la calidad del efluente.

Conclusión general

El proceso de ozonización fue eficiente para la remoción de NP y BPA logrando remanentes de ambos compuestos a menos de 1 µg/L en el agua tratada, también mejoró la calidad microbiológica logrando una remoción total de los parámetros microbiológicos evaluados (CF, CT y VC) de muestras de agua del E-UF de la PTAR-CA.

8. REFERENCIAS

1. Ademollo, N., Ferrara, F., Delise, M., Fabietti, F., & Funari, E., 2008. Nonylphenol and octylphenol in human breast milk. *Environment International*, 34(7), 984–987.
2. Ahel, M., Giger, W., & Koch, M., 1994. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment—I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research*, 28(5), 1131–1142.
3. Ahmad, N. A., Yuzir, M. A., Yong, E. L., Abdullah, N., & Salim, M. R., 2015. Removal of Bisphenol A (BPA) in Surface Water by Ozone Oxidation Process. *Applied Mechanics and Materials*, 735, 210–214.
4. APHA, 2012. Standard Methods for examination of water and wastewater. 22nd ed. Washington: American Public Health Association
5. Arditsoglou, A., & Voutsas, D., 2009. Partitioning of endocrine disrupting compounds in inland waters and wastewaters discharged into the coastal area of Thessaloniki, Northern Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(3), 529–538.
6. Arreguín Cortés, F. I., Moeller Chávez, G., Escalante Estrada, V., & Rivas Hernández, A., 1999. Reuso del agua en México. In Congreso Nacional ACODAL Hacia la Calidad: Necesidad para el Próximo Milenio, 42, pp. 38. ACODAL.
7. Bataller, M. O., Fernández, L. A., & Véliz, E., 2010. Eficiencia y sostenibilidad del empleo del ozono en la gestión de los recursos hídricos. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 26(1), 85–95.
8. Baig, S., Hansmann, G., & Paolini, B., 2008. Ozone oxidation of oestrogenic active substances in wastewater and drinking water. *Water Science and Technology*, 58(2), 451–458.

9. Bertanza, G., Pedrazzani, R., Papa, M., Mazzoleni, G., Steimberg, N., Caimi, L., Dilorenzo, D., 2010. Removal of BPA and NPnEOs from Secondary Effluents of Municipal WWTPs by Means of Ozonation. *Ozone: Science & Engineering*, 32(3), 204–208.
10. Bolz, U., Hagenmaier, H., & Körner, W., 2001. Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg, south-west Germany. *Environmental Pollution*, 115(2), 291–301.
11. Calafat, A. M., Kuklennyik, Z., Reidy, J. A., Caudill, S. P., Ekong, J., & Needham, L. L., 2005. Urinary Concentrations of Bisphenol A and 4-Nonylphenol in a Human Reference Population. *Environmental Health Perspectives*, 113(4), 391–395.
12. Cartagena, C. J., 2011. Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmaceuticos. *Revista Lasallista de investigación*, 8(2), 143–153.
13. Cantonwine, D., Meeker, J. D., Hu, H., Sánchez, B. N., Lamadrid-Figueroa, H., Mercado-García, A., Téllez-Rojo, M. M., 2010. Bisphenol a exposure in Mexico City and risk of prematurity: a pilot nested case control study. *Environmental Health*, 9, 62.
14. Clemente, A. R., Arrieta, E. L. C., & Mesa, G. A. P., 2013. Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes/Processos de tratamento de águas residuárias para a remoção de contaminantes orgânicos emergentes. *Revista Ambiente & Água*, 8(3), 93–103.
15. Cortes-Lara, M., 2003. Importancia de los coliformes fecales como indicadores de contaminación en la Franja Litoral de Bahía de banderas, Jalisco-Nayarit. *Rev Biomed* (14)121.123
16. Deborde, M., Rabouan, S., Duguet, J.-P., & Legube, B., 2005. Kinetics of Aqueous Ozone-Induced Oxidation of Some Endocrine Disruptors. *Environmental Science & Technology*, 39(16), 6086–6092.
17. De paz, P., 2014. Evaluación de la actividad citotóxica y genotóxica del nonilfenol, triclosán y bisfenol A en *Chironomus riparius*: identificación y

- caracterización de biomarcadores moleculares de ecotoxicidad Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Educación a Distancia, España.
18. Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M., 2004. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Elaborado por la Red CYTED. VIII-G, Ediciones CIEMAT, Madrid, España. pp. 7–34.
 19. Drewes, J. E., Hemming, J., Ladenburger, S. J., Schauer, J., & Sonzogni, W., 2005. An Assessment of Endocrine Disrupting Activity Changes during Wastewater Treatment through the Use of Bioassays and Chemical Measurements. *Water Environment Research*, 77(1), 12–23.
 20. Estrada, E., Mijaylova, P., Moeller, G., Mantilla, G., Ramirez, N., Sánchez, M., 2013. Presencia y tratamiento de compuestos disruptores endócrinos en aguas residuales de la Ciudad de México empleando un biorreactor con membranas sumergidas. *Ingeniería, Investigación Y Tecnología*, 14(2), 275–284.
 21. Esteban, S., Gorga, M., Petrovic, M., González-Alonso, S., Barceló, D., & Valcárcel, Y., 2014. Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. *Science of The Total Environment*, 466–467, 939–951.
 22. Falconer, I. R., 2006. Are Endocrine Disrupting Compounds a Health Risk in Drinking Water? *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 3(2), 180–184.
 23. Farré, M., Klöter, G., Petrovic, M., Alonso, M. C., de Alda, M. J. L., & Barceló, D., 2002. Identification of toxic compounds in wastewater treatment plants during a field experiment. *Analytica Chimica Acta*, 456(1), 19–30.
 24. Farnleitner, A. h., Ryzinska-Paier, G., Reischer, G. h., Burtscher, M. m., Knetsch, S., Kirschner, A. k. t., ... Sommer, R., 2010. Escherichia coli and enterococci are sensitive and reliable indicators for human, livestock and wildlife faecal pollution in alpine mountainous water resources. *Journal of Applied Microbiology*, 109(5), 1599–1608.

25. Félix, T., 2010. Remoción de contaminantes emergentes en los sistemas de potabilización de la Ciudad de México. Tesis de Maestría. Instituto de Ingeniería, UNAM. México, D.F.
26. Fernández-Torres, I., Bataller-Venta, M., Hernández-Castro, C., Sánchez-Urrutia, E., & Morales-Chacón, Y., 2010. Actividad antimicrobiana de los subproductos generados por la reacción del ozono con los microorganismos. *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 41(2), 121-125.
27. Fisher, J. S., Turner, K. J., Brown, D., & Sharpe, R. M., 1999. Effect of neonatal exposure to estrogenic compounds on development of the excurrent ducts of the rat testis through puberty to adulthood. *Environmental Health Perspectives*, 107(5), 397–405.
28. Fujita, M., Ike, M., Mori, K., Kaku, H., Sakaguchi, Y., Asano, M., Nishihara, T., 2000. Behaviour of nonylphenol ethoxylates in sewage treatment plants in Japan – biotransformation and ecotoxicity. *Water Science and Technology*, 42(7–8), 23–30.
29. Fukazawa, H., Hoshino, K., Shiozawa, T., Matsushita, H., & Terao, Y., 2001. Identification and quantification of chlorinated bisphenol A in wastewater from wastepaper recycling plants. *Chemosphere*, 44(5), 973–979.
30. García, V., 2011. Remoción de disruptores endócrinos y fármacos del agua residual del emisor central mediante un proceso de coagulación-floculación. Tesis de maestría. Instituto de Ingeniería, UNAM. México, D.F.
31. Garzón, M. J. G., Soto, A. M., Gutierrez, J. I. U., & Florez, O. D. G., 2012. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción+ Limpia*, 7(2), 52-73.
32. González-Casado, A., Navas, N., Olmo, M. del, & Vílchez, J. L., 1998. Determination of Bisphenol A in Water by Micro Liquid—Liquid Extraction Followed by Silylation and Gas Chromatography—Mass Spectrometry Analysis. *Journal of Chromatographic Science*, 36(11), 565–570.
33. Gordillo de Coss, G. E., 2013. *Investigación técnica y económica sobre desinfección de aguas residuales por sistemas de oxidación*, Tesis Doctoral, E.T.S.I. Caminos, Canales y Puertos (UPM).

34. Hauser, R., & Calafat, A. M., 2005. Phthalates and Human Health. *Occupational and Environmental Medicine*, 62(11), 806–818.
35. Hill, M., Stabile, C., Steffen, L. K., & Hill, A., 2002. Toxic effects of endocrine disruptors on freshwater sponges: common developmental abnormalities. *Environmental Pollution*, 117(2), 295–300.
36. Hoei-Hansen, C. E., Holm, M., Rajpert-De Meyts, E., & Skakkebaek, N. E., 2003. Histological evidence of testicular dysgenesis in contralateral biopsies from 218 patients with testicular germ cell cancer. *The Journal of Pathology*, 200(3), 370–374.
37. Hu, X. L., Sun, Z. W., Wang, J. J., An, M., & Duan, S. S., 2014. Sublethal toxic effects of nonylphenol ethoxylate and nonylphenol to *Moina macrocopa*. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 93(2), 204-208.
38. Huber, M. M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdeil, C. S., ... von Gunten, U., 2005. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environmental Science & Technology*, 39(11), 4290–4299.
39. Huang, Y. Q., Wong, C. K. C., Zheng, J. S., Bouwman, H., Barra, R., Wahlström, B., Wong, M. H., 2012. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environment International*, 42, 91–99.
40. Hunt, P. A., Koehler, K. E., Susiarjo, M., Hodges, C. A., Ilagan, A., Voigt, R. C., Hassold, T. J. (2003). Bisphenol A Exposure Causes Meiotic Aneuploidy in the Female Mouse. *Current Biology*, 13(7), 546–553.
41. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC)., 2012. Problemas de Calidad del Agua en México. [En línea] Disponible en: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/estudios/397/castillo.html> [Último acceso: Enero del 2016].
42. Judd, S., & Jefferson, B., 2003. Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use. *Editorial Elsevier*. Oxford, Inglaterra. pp. 9-11

43. Kamiya, T., Yamauchi, T., Hirotsuji, J., & Fujita, M., 2005. Ozone-Based Decomposition of Main Endocrine Disruption Chemicals in Sewage Effluent. *Ozone: Science & Engineering*, 27(5), 389–395.
44. Kang, J. H., & Kondo, F., 2006. Bisphenol A in the Surface Water and Freshwater Snail Collected from Rivers Around a Secure Landfill. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 76(1), 113–8.
45. Kundakovic, M., Gudsruk, K., Franks, B., Madrid, J., Miller, R. L., Perera, F. P., & Champagne, F. A., 2013. Sex-specific epigenetic disruption and behavioral changes following low-dose in utero bisphenol A exposure. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(24), 9956–9961.
46. Larrea-Murrell, J. A., Rojas-Badía, M. M., Romeu-Álvarez, B., Rojas-Hernández, N. M., & Heydrich-Pérez, M., 2015. Bacterias indicadoras de contaminación fecal en la evaluación de la calidad de las aguas: revisión de la literatura. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas (Cuba)* Num.3 Vol.44.
47. Lee, S., Liao, C., Song, G.-J., Ra, K., Kannan, K., & Moon, H.-B., 2015. Emission of bisphenol analogues including bisphenol A and bisphenol F from wastewater treatment plants in Korea. *Chemosphere*, 119, 1000–1006.
48. Lee, H.-B., & Peart, T. E., 2000. Determination of Bisphenol A in Sewage Effluent and Sludge by Solid-Phase and Supercritical Fluid Extraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Journal of AOAC International*, 83(2), 290–297.
49. Lenz, K., Beck, V., Fuerhacker, M., 2004. Behaviour of bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-NP) and 4-nonylphenol ethoxylates (4-NP1EO, 4-NP2EO) in oxidative water treatment processes. *Water Science Technology*. 50, 141–147.
50. Lezcano, I., Pérez Rey, R., Baluja, C., & Sánchez, E., 1999. Ozone Inactivation of *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Shigella sonnei* and *Salmonella typhimurium* in Water. *Taylor & Francis online*, 21, 293–300.
51. Lezcano, I., Pérez Rey, R., Gutiérrez, M. S., Baluja, C., & Sánchez, E. 2001. Ozone inactivation of microorganisms in water: gram positive bacteria and yeast. *Ozone: science & engineering*, 23(2), 183-187.

52. Li, D., Kim, M., Shim, W. J., Yim, U. H., Oh, J.-R., & Kwon, Y.-J., 2004. Seasonal flux of nonylphenol in Han River, Korea. *Chemosphere*, 56(1), 1–6.
53. Li, Z., & Li, D., 2004. Distribution characteristics of Bisphenol A in Shihwa Lake and nearby creeks. *Transactions of oceanology and limnology/Haiyang Huzhao Tongbao*, (2), 30-35.
54. Lin, P. H., 2001. Study on the estrogenic active substances in the environment. Study report (EPA-90-E3S5-02-01) submitted to the Taiwan Environmental Protection Administration, Taipei, Taiwan.
55. Llopis-Gonzalez, A., Ricaurte, J. C. D., Biosca, V. H., & Suarez-Varela, M. M., 2014. Efectos de la alteración endocrina durante la gestación: una revisión sistemática. *Revista de Salud Ambiental*, 14(1), 29–38.
56. Lye, C. M., Bentley, M. G., & Galloway, T., 2008. Effects of 4-nonylphenol on the endocrine system of the shore crab, *Carcinus maenas*. *Environmental Toxicology*, 23(3), 309–318.
57. Lyko, S., Wintgens, T., Melin, T., 2005. Estrogenic trace contaminants in wastewater — possibilities of membrane bioreactor technology. *Desalination*, 178(1), 95-105.
58. Maack, G., Segner, H., & Tyler, C. R., 2003. Ontogeny of sexual differentiation in different strains of zebrafish (*Danio rerio*). *Fish Physiology and Biochemistry*, 28(1-4), 125–128.
59. Márquez, E. M. M., & Álvarez, A. N., 2012. Disruptores endocrinos, un posible riesgo tóxico en productos de consumo habitual. *Unirevista.es*, (1), 35–43.
60. Meeker, J. D., 2012. Exposure to environmental endocrine disruptors and child development. *Archives of pediatrics & adolescent medicine*, 166(10), 952-958.
61. Mezcuá, M., Martínez-Uroz, M. A., Gómez-Ramos, M. M., Gómez, M. J., Navas, J. M., & Fernández-Alba, A. R., 2012. Analysis of synthetic endocrine-disrupting chemicals in food: A review. *Talanta*, (100), 90-106.
62. Michałowicz, J., 2014. Bisphenol A – Sources, toxicity and biotransformation. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 37(2), 738–758.

63. Molina, D., 2008. Remoción de nonilfenoles en plantas de tratamiento de aguas residuales en México. Tesis de Maestría. Instituto de Ingeniería UNAM. México, D.F.
64. Montes, R., 2009. Avances en técnicas de microextracción para la determinación de compuestos traza en muestras medioambientales y alimentarias. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. Facultad de Química. Santiago de la Compostela, España.
65. Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., & Takada, H., 2007. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, 41(19), 4373–4382.
66. Nice, H. E. (2005). Sperm motility in the Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) is affected by nonylphenol. *Marine pollution bulletin*, 50(12), 1668-1674.
67. NMX-AA-034-SCFI-2001. Análisis de agua - Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. Diario Oficial de la Federación. Publicada el 01 de agosto de 2001.
68. NMX-AA-102-1987. Calidad del agua - detección y enumeración de organismos coliformes, organismos coliformes termotolerantes y *Escherichia coli* presuntiva - método de filtración en membrana. Diario Oficial de la Federación. Modificada el 6 de Noviembre de 1992.
69. NOM-003-ECOL-1997. Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. Diario Oficial de la Federación. Publicada el 14 de enero de 1998.
70. Moore, G., Griffith, C., & Peters, A. 2000. Bactericidal properties of ozone and its potential application as a terminal disinfectant. *Journal of food protection*, 63(8), 1100-1106.
71. Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Bachmann, J., Oetken, M., Lutz, I., Kloas, W., & Ternes, T. A., 2006. Bisphenol A induces superfeminization in the ramshorn snail *Marisa cornuarietis* (Gastropoda: Prosobranchia) at

- environmentally relevant concentrations. *Environmental health perspectives*, 114, 127.
72. Oneby, M. A., Bromley, C. O., Borchardt, J. H., & Harrison, D. S., 2010. Ozone Treatment of Secondary Effluent at U.S. Municipal Wastewater Treatment Plants. *Ozone: Science & Engineering*, 32(1), 43–55.
73. Ortiz-Zarragoitia, M., Bizarro, C., Puy-Azurmendi, E., & Cajaraville, M. P., 2013. Alteración endocrina en poblaciones de peces de estuarios vascos: evaluación mediante biomarcadores y análisis histológico. *Revista de Salud Ambiental*, 13, 76-79.
74. Parra, J. P., & Arbos, A. M. V. 1997. Reutilización de las aguas residuales de la ciudad de Almería en los regadíos del Bajo Andarax. In *Actas del I y II seminario del agua* (pp. 265-287). Instituto de Estudios Almerienses.
75. Pawliszyn, J., 1997. Solid Phase Microextraction: Theory and Practice. Editorial, John Wiley & Sons. Ontario, Canadá.
76. Peña, A., Castillo, A., 2015. Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM). *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 18(1), 29-42.
77. Petrovic, M., Solé, M., López De Alda, M. J., & Barceló, D., 2002. Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments: Integration of chemical analysis and biological effects on feral carp. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(10), 2146–2156.
78. Phillips, O. L., Aragão, L. E. O. C., Lewis, S. L., Fisher, J. B., Lloyd, J., López-González, G., Torres-Lezama, A., 2009. Drought Sensitivity of the Amazon Rainforest. *Science*, 323(5919), 1344–1347.
79. Prados, G., 2010. Tratamiento de aguas para la eliminación de Antibióticos, Nitroimidazoles mediante adsorción sobre carbón activado y tecnologías avanzadas de oxidación. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
80. Preston, B. L., Snell, T. W., Robertson, T. L., & Dingmann, B. J., 2000. Use of freshwater rotifer *Brachionus calyciflorus* in screening assay for potential

- endocrine disruptors. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(12), 2923–2928.
81. Preuss T., Gehrhardt J., Schirmer K., Coors A., Rubach M., Russ A., Jones P. D Giesy., J. P. y Ratte H. T., 2006. Nonylphenol isomers differ in estrogenic activity. *Environmental Science Technology*. 40, pp. 5147-5153.
82. PUMAGUA boletines. [En línea] Disponible en:
http://pumagua.unam.mx/boletines/pdfs/diagrama_ptarca.pdf
83. PUMAGUA Informe de Avances 2012. [En línea] Disponible en:
http://www.pumagua.unam.mx/assets/pdfs/informes/2012/informe_avances_2012.pdf [Último acceso: Enero de 2016].
84. PUMAGUA Resumen Ejecutivo 2014. [En línea] Disponible en:
[http://www.pumagua.unam.mx/assets/pdfs/informes/2014/RESUMEN%20EJECUTIVO_pumagua_2014%20\(1\).pdf](http://www.pumagua.unam.mx/assets/pdfs/informes/2014/RESUMEN%20EJECUTIVO_pumagua_2014%20(1).pdf) [Último acceso: Enero de 2016]
85. Radix, P., Severin, G., Schramm, K.-W., & Kettrup, A., 2002. Reproduction disturbances of *Brachionus calyciflorus* (rotifer) for the screening of environmental endocrine disruptors. *Chemosphere*, 47(10), 1097–1101.
86. Rice, C. P., Schmitz-Afonso, I., Loyo-Rosales, J. E., Link, E., Thoma, R., Fay, L., Camp, M. J., 2003. Alkylphenol and Alkylphenol-Ethoxylates in Carp, Water, and Sediment from the Cuyahoga River, Ohio. *Environmental Science & Technology*, 37(17), 3747–3754.
87. Rivas, A., Granada, A., Jiménez, M., Olea, F., & Olea, N., 2004. Exposición humana a disruptores endocrinos. *Revista Ecosistemas*, 13(3).
88. Rojas-Valencia, M. N., 2011. Research on ozone application as disinfectant and action mechanisms on wastewater microorganisms. *Virus*, 3, 4-0.
89. Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. J., Fernández-Alba, A. R., 2010. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, 44(2), 578–588.
90. Sánchez, M. T. O. 2008. Subproductos de la desinfección del agua por el empleo de compuestos de cloro. Efectos sobre la salud. *Hig. Sanid. Ambient*, 8, 335-342.

91. Schaar, H., Clara, M., Gans, O., & Kreuzinger, N., 2010. Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step. *Environmental Pollution*, 158(5), 1399–1404.
92. Silva, V., 2008. Evaluación de contaminantes emergentes en fuentes de abastecimiento del Valle de Tula. Tesis de maestría. Instituto de Ingeniería, UNAM. México, D.F.
93. Snyder, S. A., Wert, E. C., Rexing, D. J., Zegers, R. E., & Drury, D. D., 2006. Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. *Ozone: Science & Engineering*, 28(6), 445–460.
94. Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., & Lester, J. N., 2008. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*, 34(7), 1033–1049.
95. Spellman, F. R., & Drinan, J. E., 2012. The Drinking Water Handbook, Second Edition. CRC Press. Pp. 388
96. Staples, C. A., Dome, P. B., Klecka, G. M., Oblock, S. T., & Harris, L. R., 1998. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*, 36(10), 2149–2173.
97. Spengler, P., Körner, W., & Metzger, J. W., 2001. Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern Germany. 1. Chemical analysis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(10), 2133–2141.
98. Staples, C. A., Dome, P. B., Klecka, G. M., Oblock, S. T., & Harris, L. R., 1998. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*, 36(10), 2149–2173.
99. Stashenko, E. E., & Martínez, J. R., 2009. Algunos aspectos de la detección en cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Selectividad e identificación. *Scientia Chromatographica*. 2(1), 29–47.
100. Ternes, T. A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., & Teiser, B., 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals,

- contrast media and musk fragrances from wastewater?. *Water Research*, 37(8), 1976–1982.
101. U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA) 2000. Phenol [En línea] Disponible en: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/phenol.pdf> [Último acceso: Enero del 2016].
 102. U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA) 2005. Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria Nonylphenol. [En línea] Disponible en: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P1004WZW.TXT> [Último acceso: Enero de 2016].
 103. U.S. Environmental Protection Agency (U.S.EPA). 2010. Bisphenol A Action Plan. [En línea] Disponible en: https://www.epa.gov/sites/production/files/201509/documents/bpa_action_plan.pdf [Último acceso: Febrero del 2016].
 104. U.S. Environmental Protection Agency (U.S.EPA). 2010. Nonylphenol (NP) and Nonylphenol Ethoxylates (NPEs) Action Plan. [En línea] Disponible en: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/rin2070-za09_np-npes_action_plan_final_2010-08-09.pdf [Último acceso: Enero de 2016].
 105. U.S. Environmental Protection Agency (U.S.EPA). 2015. Changes To The TRI List Of Toxic Chemicals. [En línea] Disponible en: https://www.epa.gov/sites/production/files/201503/documents/tri_chemical_list_changes_2_27_15.pdf [Último acceso: Marzo de 2016].
 106. U.S. National Library of Medicine (U.S.NLM) 2013. Bisphenol A. Toxicology Data Network [En línea] Disponible en: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~UZfdaK:1> [Último acceso: Enero del 2016]
 107. Vas, G., & Vékey, K., 2004. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *Journal of Mass Spectrometry*, 39(3), 233–254.
 108. Venegas B, C., Mercado R, M., & Campos, M. C., 2014. Evaluación de la calidad microbiológica del agua para consumo y del agua residual en una población de bogotá (Colombia). *Biosalud*, 13(2), 24–35.

109. Venta, M. B., Lorenzo, E. V., García, L. A. F., Castro, C. H., Torres, I. F., Alvarez, C. A., & Sánchez, E. (2005). Determinación de Parámetros de Diseño Y Desinfección con Ozono de un Efluente Municipal. *Revista CENIC*, 36.
110. Vitali, M., Ensabella, F., Stella, D., & Guidotti, M., 2004. Nonylphenols in freshwaters of the hydrologic system of an Italian district: association with human activities and evaluation of human exposure. *Chemosphere*, 57(11), 1637–1647.
111. Wang, X. D., Lv, Y., Li, M. M., & Liu, H. Y., 2013. Removal of Nonylphenol from Water by Ozone. *Advanced Materials Research*, 859, 357–360.
112. Wert, E. C., Rosario-Ortiz, F. L., Drury, D. D., & Snyder, S. A., 2007. Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. *Water Research*, 41(7), 1481–1490.
113. Wolkowicz, I., Aronzon, C., & Coll, C., 2013. Lethal and sublethal toxicity of the industrial chemical epichlorohydrin on *Rhinella arenarum* (Anura, Bufonidae) embryos and larvae. *Journal of Hazardous Materials*, 263, Part 2, 784–791.
114. Wu, Z., Zhang, Z., Chen, S., He, F., Fu, G., & Liang, W., 2007. Nonylphenol and octylphenol in urban eutrophic lakes of the subtropical China, *Fresenius Environmental Bulletin*. 16(3), 227-234.
115. Xi, S., J, M., & G, W., 2008. Investigation of endocrine disrupting chemicals in a drinking water work located in Songhua River basin. *Huan jing ke xue= Huanjing kexue*, 29(10), 2723–2728.
116. Yáñez, I., Ramírez, A., 2015. Memorias del curso: Técnica analítica sustentable: Microextracción en Fase Sólida (SPME), para el análisis cromatográfico de trihalometanos, fenoles y plaguicidas en muestras ambientales. Instituto de Ingeniería-UNAM.
117. Ying, F., Ding, C., Ge, R., Wang, X., Li, F., Zhang, Y., Han, X., 2012. Comparative evaluation of nonylphenol isomers on steroidogenesis of rat Leydig Cells. *Toxicology in Vitro*, 26(7), 1114–1121.
118. Yuan, H.-X., Xu, X., Sima, Y.-H., & Xu, S.-Q., 2013. Reproductive toxicity effects of 4-nonylphenol with known endocrine disrupting effects and induction

of vitellogenin gene expression in silkworm, *Bombyx mori*. *Chemosphere*, 93(2), 263–268.

119. Zhang, H., Yamada, H., & Tsuno, H., 2008. Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals during Ozonation of Municipal Sewage with Brominated Byproducts Control. *Environmental Science & Technology*, 42(9), 3375–3380.
120. Zhen, G., Lu, X., Li, Y., Zhao, Y., Wang, B., Song, Y., Cao, X., 2012. Novel insights into enhanced dewaterability of waste activated sludge by Fe(II)-activated persulfate oxidation. *Bioresource Technology*, 119, 7–14.

9. ANEXOS

9.1 Anexo 1

Método Yodométrico, para la medición de ozono en fase gaseosa a la salida del reactor (APHA, 2012).

El ozono gas, es absorbido en una solución de ioduro de potasio (KI) y posteriormente acidificada con ácido fosfórico y los iones de yodo libre (I_2) se titulan con una solución de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$)

Procedimiento:

1. Ajustar y estabilizar el flujo deseado para la prueba con la corriente de aire enriquecida con ozono.
2. Empezar a generar ozono durante 10 minutos.
3. Conectar dos lavadores de gases a la manguera proveniente de la salida de gas del reactor, los lavadores deberán contener 200 mL de KI 2%.
4. Derivar la corriente hacia un lavador y dejar transcurrir el tiempo entre medición y medición, transcurrido el tiempo, derivar la corriente al otro lavador.
5. Transferir la solución que contiene el ozono absorbido a un matraz Erlenmeyer y acidificar con 10mL de ácido sulfúrico 1N.
6. Titular esta solución con tiosulfato de sodio 0.1 N.
7. Calcular la concentración de ozono con la siguiente formula:

$$Cg = \frac{(T)(N)(24)}{Vgas}$$

Donde:

Cge o Cgs: ozono en fase gas a la entrada o salida del reactor (mg/l)

T: mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumidos

N: normalidad del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

24: factor de corrección (1mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ equivale a 24mg de ozono)

Vgas: volumen de gas que se deja pasar

*Para la medición a la entrada del reactor, únicamente se conecta un lavador con 200mL de KI2% y se deriva la corriente de entrada durante 4 minutos pasando 2L de gas, y se prosigue con el punto número 5.

9.2 Anexo 2

Método colorimétrico de índigo, para la medición de ozono en fase líquida.

Este método relaciona a disminución de la absorbancia con el incremento de la concentración de ozono, debido a que el oxidante actúa sobre el reactivo índigo decolorando la solución pasando de azul a incolora. La disminución de la absorbancia es determinada mediante un espectrofotómetro a una longitud de 600nm. (APHA, 2012)

Procedimiento:

Para un intervalo de concentración de ozono de 0.01-0.1 mg/L, utilizar reactivo índigo I y para un intervalo de concentración de ozono de 0.05-0.5 mg/L, utilizar reactivo índigo II.

1. Para el blanco añadir 10 mL del reactivo índigo elegido y se aforar a 100 mL con agua destilada.
2. Para la muestra añadir 10 mL del reactivo índigo elegido, 10 mL de muestra problema y aforar a 100 mL con agua destilada.
3. Medir la absorbancia a 600nm en el espectrofotómetro.

4. Calcular la concentración de ozono con la siguiente fórmula:

$$Cr = \frac{(Ab - Am)(100)}{(0.42)(Vm)(C)}$$

Donde:

CL: concentración de ozono residual en fase acuosa

Ab: absorbancia del blanco

Am: absorbancia de la muestra

0.42: factor de sensibilidad de 20,000/cm para el cambio de absorbancia (600nm) por mol de ozono añadido por litro.

Vm: volumen de la muestra (mL)

C: recorrido de la luz en la celda (cm)

9.3 Anexo 3

Difco™ m Endo Agar LES

Base para el recuento de microorganismos coliformes en agua mediante filtración con membrana.

Formula aproximada por litro	
Extracto de levadura	1,2g
Casitona	3,7g
Tiopeptona	3,7g
Lactosa	9,4g
Fosfato dipotásico	3,3g
Fosfato monopotásico	1,0g
Cloruro sódico	3,7g

Desoxicolato sódico	0,1g
Laurilsulfato sódico	0,05g
Sulfito sódico	1,6g
Fucsina básica	0,8g
Agar	15,0g

Instrucciones de preparación:

Suspender 51g del polvo en 1L de agua purificada que contenga 20mL de etanol al 95%. Mezclar bien y calentar agitando constantemente. Hervir durante 1 minuto para disolver completamente el polvo.

No autoclave.

Difco™ m FC Agar

Base para la detección de organismos coliformes fecales por la técnica de filtración por membrana.

Formula aproximada por litro	
Digerido pancreático de caseína	6,0g
Peptona de proteosa No. 3	9,0g
Extracto de levadura	3,0g
Lactosa	12,5g
Sales biliares No. 3	1,5g
Cloruro de sodio	5,0g
Agar	15,0g
Azul de anilina	0,1g

Instrucciones de preparación:

Suspender 52g del polvo en 1L de agua purificada. Mezclar bien y calentar agitando frecuentemente y hervir durante 1 minuto para disolver completamente el polvo.

No autoclave.

Difco™ TCBS Agar

Base para el aislamiento de *Vibrio cholerae* y otros vibrios enteropatógenicos.

Formula aproximada por litro	
Extracto de levadura	5,0g
Peptona de proteosa No. 3	10,0g
Citrato de sodio	10,0g
Tiosulfato de sodio	10,0g
Bilis de buey	8,0g
Sacarosa	20,0g
Cloruro de sodio	10,0g
Citrato férrico de amonio	1,0g
Azul de bromotimol	0,04g
Azul de timol	0.04g
Agar	15,0g

Instrucciones de preparación:

Suspender 89g del polvo en 1L de agua purificada. Mezclar bien y calentar agitando frecuentemente y hervir durante 1 minuto.

Enfriar a temperatura ambiente entre 45 y 50°C y utilizar.

No autoclave.

9.4 Anexo 4

Tabla 22. Resultados completos para NP.

Tiempo (minutos)	C _{ge} (mg O ₃ /Lgas)	DOT (mgO ₃ /L agua)	Concentrac ión (µg/L NP)	Remoción (%)	C _L (mgO ₃ /L agua)
0	4.320	0.000	5.3891	0	0
10	4.320	3.583	-	-	0.01904762
20	4.320	11.888	-	-	0.00952381
40	4.320	27.416	3.2401	39.8767883	-0.0380952
60	4.320	47.111	-	-	0.02857143
0	4.320	0.000	49.8439	0	0
10	4.320	4.000	9.0221	81.8992896	0.01904762
20	4.320	12.583	8.4873	82.9722393	0
40	4.320	27.555	1.4451	97.1007485	0.2
60	4.320	43.638	0.2912	99.4157761	0.31428571
0	4.200	0.000	50.0000	0	0
10	4.200	4.166	20.608	58.784	0.00952381
20	4.200	12.916	8.4937	83.0126	0.05714286
40	4.200	26.388	7.4824	85.0352	0.11428571
60	4.200	40.694	3.7630	92.474	0.25714286
0	6.400	0.000	2.0000	0	0
10	6.400	7.777	1.3363	33.185	0.02857143
20	6.400	25.416	0.8928	55.36	0.03809524
40	6.400	59.444	0.3985	80.075	0.04761905
60	6.400	109.583	0.0794	96.03	0.17142857

Tabla 22. Continuación

0	6.500	0.000	0.6065	0	0
10	6.500	5.555	0.7525	-24.072547	0.00952381
20	6.500	18.333	0.8413	-38.713932	0.01904762
40	6.500	46.388	0.7929	-30.733718	0.03809524
60	6.500	87.500	0.5401	10.9480627	0.05714286
0	6.700	0.000	4.2210	0	0
10	6.700	4.027	1.4698	65.1788676	0.02857143
20	6.700	16.111	1.0864	74.2620232	0.03809524
40	6.700	41.527	0.2796	93.3759773	0.05714286
60	6.700	78.888	0.0185	99.5617152	0.11428571
0	6.200	0.000	4.0992	0	0
10	6.200	5.555	0.6787	83.4431109	-0.0190476
20	6.200	47.361	0.2317	94.3476776	0.15238095
40	6.200	44.444	0.0130	99.6828649	0.22857143
60	6.200	32.361	0.1772	95.6772053	0.20952381
0	6.600	0.000	2.9324	0	0
10	6.600	5.000	0.6529	77.7349611	0.01904762
20	6.600	17.777	0.6417	78.1169008	0.06666667
40	6.600	43.055	0.3462	88.1939708	0.07619048
60	6.600	77.222	0.04087	98.6062611	0.24761905
0	15.300	0.000	7.6325	0	0
10	15.300	30.000	0.8792	88.4808385	0.08571429
20	15.300	87.083	0.3401	95.544055	0.02857143
40	15.300	141.388	0.2302	96.9839502	1.3047619
60	15.300	197.638	0.0169	99.7785784	1.36190476
0	16.300	0.000	2.6386	0	0
10	16.300	36.944	0.725	72.5233078	-0.0285714
20	16.300	105.694	0.0784	97.0287274	0.03809524
40	16.300	142.500	0.2984	88.6909725	1.81904762

Tabla 22. Continuación

60	16.300	171.805	0.1500	94.3151671	1.52380952
0	12.600	0.000	0.6707	0	0
10	12.600	32.500	0.4989	25.6150291	0
20	12.600	93.333	0.2613	61.0407037	0.13333333
40	12.600	207.500	0.1593	76.2486954	-0.0190476
60	12.600	298.888	0.2085	68.9130759	0.8
0	9.000	0.000	1.3986	0	0
10	9.000	23.750	0.6704	52.0663521	1.31428571
20	9.000	67.500	0.3264	76.6623767	1.78095238
40	9.000	147.361	2.0039	-43.278993	1.38095238
60	9.000	215.555	0.1593	88.6100386	1
0	13.000	0.000	6.9731	0	0
10	13.000	32.777	0.6325	90.9294288	0.0952381
20	13.000	94.444	0.8729	87.4818947	0.13333333
40	13.000	209.722	0.5296	92.4050996	0.2
60	13.000	300.277	0.3821	94.5203711	0.01904762
0	20.800	0.000	8.8431	0	0
10	20.800	55.694	0.9522	99.9838731	0.03809524
20	20.800	168.611	0.7713	98.0028473	0.07619048
40	20.800	392.083	0.5192	99.9829585	-0.3047619
60	20.800	702.222	0.2757	99.9850441	0.32380952
0	23.200	0.000	5.9497	0	0
10	23.200	61.944	0.9635	86.7387625	0.03809524
20	23.200	188.333	0.7893	99.9299398	0.01904762
40	23.200	438.333	0.5065	99.9331243	-0.0095238
60	23.200	790.833	0.1414	99.9435678	-0.0380952
0	22.400	0.000	7.3900	0	0
10	22.400	60.555	0.9000	-	0.03809524
20	22.400	182.222	0.7219	99.0882093	0.03809524

Tabla 22. Continuación

40	22.400	380.277	0.4666	99.8844859	1.81904762
60	22.400	617.500	0.2288	99.9180844	2.62857143
0	22.700	0.000	6.8500	0	0
10	22.700	42.222	0.1332	98.0554745	1.63809524
20	22.700	114.444	0.3293	95.1927007	2.12380952
40	22.700	213.611	0.3100	95.4744526	2.46666667
60	22.700	314.166	0.4313	93.7036496	2.17142857

9.5 Anexo 5

Tabla 23. Resultados completos para BPA

Tiempo (minutos)	C _{ge} (mg O ₃ /Lgas)	DOT (mgO ₃ /L agua)	Concentración (µg/L NP)	Remoción (%)	C _L (mgO ₃ /L agua)
0	4.320	0.000	2136.9564	0	0
10	4.320	3.583	2040.5726	4.51033067	0.01904762
20	4.320	11.888	1948.53	8.81751261	0.00952381
40	4.320	27.416	914.7669	57.1930012	-0.0380952
60	4.320	47.111	186.179	91.2876557	0.02857143
0	4.320	0.000	1694.609	0	0
10	4.320	4.000	1359.6772	19.7645475	0.01904762
20	4.320	12.583	588.3055	65.2837026	0
40	4.320	27.555	211.7623	87.5037664	0.2
60	4.320	43.638	0.92	99.9457102	0.31428571
0	4.200	0.000	1915.77	0	0
10	4.200	4.166	1877.4577	1.99983819	0.00952381
20	4.200	12.916	1711.912	10.6410477	0.05714286
40	4.200	26.388	183.5145	90.4208491	0.11428571

Tabla 23. Continuación

60	4.200	40.694	260.6065	86.3967752	0.25714286
0	6.400	0.000	1412.76	0	0
10	6.400	7.777	1414.5198	-0.1245647	0.02857143
20	6.400	25.416	411.3946	70.8800787	0.03809524
40	6.400	59.444	119.797	91.5203573	0.04761905
60	6.400	109.583	0.1483	99.9895028	0.17142857
0	6.500	0.000	1464.3869	0	0
10	6.500	5.555	1276.8829	12.8042664	0.00952381
20	6.500	18.333	221.41	84.8803619	0.01904762
40	6.500	46.388	33.4763	97.7139716	0.03809524
60	6.500	87.500	0.1686	99.9884866	0.05714286

0	6.700	0.000	1361.1543	0	0
10	6.700	4.027	1276.8829	6.19117171	0.02857143
20	6.700	16.111	140.3036	89.6923075	0.03809524
40	6.700	41.527	14.462	98.9375194	0.05714286
60	6.700	78.888	0.738	99.9457813	0.11428571
0	6.200	0.000	709.1046	0	0
10	6.200	5.555	171.5418	75.8086748	-0.0190476
20	6.200	47.361	164.9153	76.7431631	0.15238095
40	6.200	44.444	0.7306	99.8969687	0.22857143
60	6.200	32.361	0.4252	99.9400371	0.20952381
0	6.600	0.000	839.4408	0	0
10	6.600	5.000	468.4894	44.1902991	0.01904762
20	6.600	17.777	0.8486	99.8989089	0.06666667
40	6.600	43.055	0.4663	99.9444511	0.07619048
60	6.600	77.222	0.6508	99.9224722	0.24761905
0	15.300	0.000	161.4155	0	0
10	15.300	30.000	78.3358	51.4694685	0.08571429
20	15.300	87.083	0.7181	99.5551233	0.02857143
40	15.300	141.388	0.8796	99.4550709	1.3047619
60	15.300	197.638	0.5128	99.6823106	1.36190476

Tabla 23. Continuación

0	16.300	0.000	500	0	0
10	16.300	36.944	232.8879	53.42242	-0.0285714
20	16.300	105.694	0.6409	99.87182	0.03809524
40	16.300	142.500	2.645	99.471	1.81904762
60	16.300	171.805	0.3967	99.92066	1.52380952
0	12.600	0.000	933.1832	0	0
10	12.600	32.500	185.113	80.1632734	0
20	12.600	93.333	22.1925	97.6218496	0.13333333
40	12.600	207.500	11.927	98.7219016	-0.0190476
60	12.600	298.888	0.8002	99.9142505	0.8

0	9.000	0.000	882.9551	0	0
10	9.000	23.750	108.0192	87.7661729	1.31428571
20	9.000	67.500	9.8286	98.8868517	1.78095238
40	9.000	147.361	7.0089	99.2061997	1.38095238
60	9.000	215.555	0.7541	99.9145936	1
0	13.000	0.000	375.1345	0	0
10	13.000	32.777	4.8008	98.7202457	0.0952381
20	13.000	94.444	8.2604	97.7980164	0.13333333
40	13.000	209.722	32.0667	91.4519459	0.2
60	13.000	300.277	0.3856	99.8972102	0.01904762
0	20.800	0.000	896.6365	0	0
10	20.800	55.694	0.1446	89.2322828	0.03809524
20	20.800	168.611	17.9072	91.2779455	0.07619048
40	20.800	392.083	0.1528	94.1287558	-0.3047619
60	20.800	702.222	0.1341	96.882315	0.32380952
0	23.200	0.000	213.5306	0	0
10	23.200	61.944	28.3168	83.8059062	0.03809524
20	23.200	188.333	0.1496	86.7337849	0.01904762
40	23.200	438.333	0.1428	91.4869657	-0.0095238
60	23.200	790.833	0.1205	97.6234096	-0.0380952

Tabla 23. Continuación

0	22.400	0.000	555	0	0
10	22.400	60.555		87.8213802	0.03809524
20	22.400	182.222	5.0612	90.2313938	0.03809524
40	22.400	380.277	0.6412	93.6860622	1.81904762
60	22.400	617.500	0.4547	96.9039242	2.62857143
0	22.700	0.000	1834.9958	0	0
10	22.700	42.222	0.0786	99.9957166	1.63809524
20	22.700	114.444	0.7329	99.9600599	2.12380952
40	22.700	213.611	0.4132	99.9774822	2.46666667
60	22.700	314.166	0.1351	99.9926376	2.17142857