



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

*Diferentes tratamientos para la
eliminación de fármacos
(microcontaminantes) en efluentes*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Ingeniero Químico

PRESENTA:

Diego Godínez Fragoso

ASESORA: Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN

UNAM.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



DEPARTAMENTO DE
DE LA FES Cuautitlán.
EXÁMENES PROFESIONALES

DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: DRA. MARIA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO
Jefa del Departamento de Titulación

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Tesis y Examen profesional.**

Diferentes tratamientos para la eliminación de fármacos (microcontaminantes) en efluentes.

Que presenta el pasante: **Diego Godínez Frago**
Con número de cuenta: **314116031** para obtener el título de: **Ingeniero Químico.**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO.**

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 30 de Septiembre de 2022.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	I.Q. Paula Álvarez Fernández	
VOCAL	Q. F.B. Claudia Pérez Garrido	
SECRETARIO	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	
1er. SUPLENTE	Dr. Julio César Morales Mejía	
2do. SUPLENTE	MGAA. Ángel Raygoza Trejo	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional

"Si crees que no puedes hacer algo, debes saber que nadie más que tú te dirá que no puedes hacerlo. Así que sigue haciendo lo que quieras"

Selena Gómez

"Nada en la vida debe ser temido, solamente comprendido. Ahora es el momento de comprender más para temer menos"

Marie Curie

Quiero expresar mi agradecimiento:

Al Programa Cátedras de Investigación, CI2265 y a mi asesora, Francisca Alicia Rodríguez Pérez, por confiar en mí y apoyarme en la realización de este trabajo. Por dedicar total entrega, incondicional y siempre dispuesta a dar de su tiempo y apoyo para plasmar mis ideas, ofreciéndome una gran dirección.

A Sandra Arzate, por enseñarme e introducirme en el área de tratamiento de aguas, por contagiarme su visión crítica y ayudarme a comenzar este gran trabajo.

A mis compañeros, Betza, Tenoch y Rebeca, por acompañarme en este camino y celebrar cada logro, por encontrar siempre una excusa para reírnos de todo y por recordarme que debo confiar en mí.

A Dafne y Emmanuel, por el calor de tantos años de amistad, y charlas de motivación que me permitieron seguir adelante. Por las enseñanzas y consejos que compartimos, ustedes son como unos hermanos para mí.

A Jenny y Karla, por ser la mejor parte de nuestra familia y apoyarme durante todos estos años que crecimos juntos.

A Nelly y Antonio, por enseñarme y mostrarme como ser una buena persona, por cuidarme todos estos años y ser unos segundos padres para mí.

A Carlos, por siempre apoyar en diferentes etapas de mi vida y brindarme consejos para mejorar en mi camino, siempre serás parte de mi familia.

Y a mi Madre, Miriam, por enseñarme a luchar por las cosas que queremos, por permitirme ser quien soy; por inculcarme habilidades el esfuerzo, la constancia y resiliencia. Por brindarme su apoyo y cariño para cumplir y alcanzar mis sueños.

Para Mary

Contenido

Terminología	1
Resumen	2
Introducción	3
Objetivo general.....	5
Objetivos particulares	5
Generalidades	6
1. Microcontaminantes	6
2. Presencia de microcontaminantes en PTAR (Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales).....	8
3. Fármacos	10
4. Tratamiento de fármacos en PTAR	13
Capítulo 1. Tratamientos de efluentes: tratamiento secundario	15
1.1 Biorreactor de membrana	19
1.2 Estanques de algas de concentración elevada	21
Capítulo 2. Tratamientos de efluentes: tratamiento terciario	25
2.1 Procesos de oxidación avanzada (POA)	30
2.1.1 Ozonización	33
2.1.2 Proceso Fenton y foto Fenton	36
2.2 Filtración por membrana.....	43
2.3 Adsorción con carbón activado	47
Capítulo 3	50
Eliminación de fármacos en efluentes de PTAR.....	50
3.1 Monitoreo de presencia de microcontaminantes fármacos en cuerpos acuáticos.	52
3.1.1 Medicamentos con mayor presencia.	54

3.2	Condiciones empleadas en los diferentes tratamientos.....	59
3.3	Ventajas y desventajas.....	66
3.3.1	Comparación de métodos comúnmente utilizados para el tratamiento de MCF	72
	<i>Conclusiones.....</i>	74
	<i>Referencias.....</i>	75

Terminología

- ARH: Aguas residuales hospitalarias
- AR: Aguas residuales
- BRM: Biorreactores de membrana
- CAS: Proceso de lodos activados
- CA: Carbón activado
- CAP: Carbón activado en polvo
- CPE: Contaminantes de preocupación emergente
- DBO: Demanda bioquímica de oxígeno
- EA: Estanques de algas
- EDDS: Ácido etilendiamin-N, N´diusuccínico
- MC: Microcontaminantes
- MF: Microfiltración
- MCF: Microcontaminantes fármacos
- NF: Nanofiltración
- POA: Procesos de oxidación avanzada
- PTAR: Plantas de tratamiento de aguas residuales
- PVC: Poli cloruro vinilo
- SST: Sólidos suspendidos totales
- TRH: Tiempos de residencia hidráulica
- UF: Ultrafiltración
- UT: Unidades de toxicidad
- UV: Ultravioleta

Resumen

Los fármacos han tenido una alta presencia dentro diversos cuerpos acuáticos alrededor del mundo. Si bien, la presencia de estos microcontaminantes se da en mayor cantidad dentro de aguas residuales hospitalarias, se han encontrado en ríos, lagos y mares.

Este tipo de contaminantes representan un riesgo para el ser humano y el ecosistema acuático en el que se encuentran. Por lo tanto, la eliminación de los fármacos mediante diversas técnicas de tratamiento es estudiada durante este trabajo. Se recopiló la información de más de 20 artículos científicos para comunicar diversas formas de tratamiento de estos contaminantes.

Finalmente, se hace un análisis de artículo, que estudian la eliminación de MC en efluentes de aguas residuales, provenientes de diversas plantas de tratamiento y aguas residuales. El análisis permitió conocer las características de los tratamientos de biorreactores, estanques de algas, carbón activado, membranas de filtración y procesos de oxidación avanzada.

Introducción

Los microcontaminantes farmacéuticos representan un alto peligro dentro de las aguas residuales, encontrándose en gran parte de los cuerpos acuíferos. Las aguas residuales con compuestos farmacéuticos activos, suelen ser altamente recalcitrantes y pueden acumularse en las masas de aguas superficiales y subterráneas.

Los tratamientos para eliminar estos contaminantes antes de su vertido, son derivados de diversas tecnologías enfocadas en el tratamiento de aguas residuales. Los tratamientos empleados han sido readaptados para permitir eliminar de mejor forma estos contaminantes. Los MC al encontrarse en concentraciones de ng/L y mg/L hacen a los procesos de físicos, aplicados en el tratamiento primario, inútiles para su eliminación. En contraparte, los tratamientos secundarios han mostrado una eliminación de MC apta para su vertido.

Un tratamiento terciario como las tecnologías empleadas para purificación permite una mayor eliminación de MC, debido a sus naturalezas. Sin embargo, el uso de tecnologías terciarias es únicamente apto en efluentes de PTAR, a causa de la sensibilidad de los métodos.

Pero los estudios con aguas residuales reales han sido poco documentados, a causa de la naturaleza de las aguas y la cantidad de variables que se deben considerar. Estas nuevas variables tienden a afectar las eficiencias demostrando diferencias entre estudios con efluentes y con matrices que simulan las aguas residuales.

En este estudio se reportaran los tratamientos secundarios y terciarios más utilizados o novedosos para el tratamiento de MCF. Por lo tanto, se redactan las características de cada tratamiento y su principio básico. Los tratamientos descritos son:

- Biorreactores
- Estanques de algas
- Procesos de oxidación avanzada (Ozonización, Foto-Fenton)

- Filtración por membranas
- Carbón activado

Los estudios son empleados, por tanto, para consultar los procesos y las capacidades de eliminación de cada tratamiento. De igual forma, se consulta las capacidades de eliminación con la finalidad de obtener las ventajas y desventajas que represento cada proceso. Los análisis se enfocan en las capacidades de eliminación, considerando algunas características que permiten esta capacidad.

Objetivo general

Describir los métodos de eliminación de microcontaminantes (fármacos) en aguas residuales reales, provenientes de plantas de tratamiento, hospitales y cuerpos acuíferos.

Objetivos particulares

- Identificar la metodología y condiciones utilizadas para la eliminación y reducción de microcontaminantes (fármacos) en muestras de agua.
- Reconocer fortalezas y debilidades del uso de los tratamientos aplicados para la eliminación de microcontaminantes (fármacos).
- Establecer los tratamientos que obtuvieron mejores resultados al momento de eliminar los microcontaminantes (fármacos).

Generalidades

1. Microcontaminantes

En los últimos años diversas sustancias antropogénicas han sido encontradas en el ambiente. Se ha denominado microcontaminantes (MC) a aquellas sustancias que se encuentran en concentraciones en el orden de ng/L a µg/L (Rios Miguel et al., 2020) y contaminantes de preocupación emergente a aquellos contaminantes presentes en el agua los cuales no eran monitoreados en el pasado, pero se ha observado que su presencia en el ambiente tiene un impacto negativo.

Los CPE a diferencia de los MC se pueden encontrar en altas concentraciones de hasta g/L. (Wu et al., 2020). Comúnmente estos dos términos son utilizados como sinónimos, pese a que existen diferencias entre ellos. En este texto se utilizarán los términos indistintamente.

Entre los MC en el agua destacan sustancias como fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, drogas y productos de cuidado e higiene personal. También se observan ftalatos, y compuestos intermedios de la industria química, así como nano-materiales (Tran et al., 2018).

Incluso a bajas concentraciones estas sustancias pueden tener efectos negativos en los organismos vivos, debido a su toxicidad, persistencia o bio-acumulación en la cadena alimentaria (Aemig et al., 2021). Concretamente, los MC causarían daños en los órganos de los seres vivos, alteraciones endocrinas, patologías, diversas enfermedades de acuerdo a su composición, así como cambios en el ambiente.



Figura 1: Deformaciones de larvas de *Xenopus laevis* expuestas a concentraciones diferentes de efluentes hospitalarios en Toluca, México. Malformaciones: ae: edema abdominal, he: edema cardíaco, bl: ampollas, bt: cola doblada, nf: aleta estrecha, em: malformación ocular, hp: pigmento alto, elp: intestino agrandado, sm: malformación grave, sb: cuerpo atrofiado.

(Pérez-Alvarez et al., 2018)

Principalmente se logran notan deformidades en su estructura, como se aprecia en la figura 1, la cual muestra una larva con diversas malformaciones graves o leves debido a la presencia de fármacos en su medio acuoso (Aguas residuales Hospitalarias en Toluca, México; (Pérez-Alvarez et al., 2018).

Aunque su presencia no es necesariamente nueva, sus impactos no están completamente estudiados, y generalmente carecen de regulación, por lo tanto, debido al impacto y consecuencias que trae en el medio acuático se han convertido en un tema relevante para diversos sectores de la sociedad.

Los MC son introducidos en el medio acuático a través de diferentes rutas, principalmente por el vertido directo de aguas residuales crudas (sin tratamiento) o insuficientemente tratadas, de los hospitales y de las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales. Estos contaminantes son producidos a partir de una amplia gama de actividades humanas como en procesos industriales, prácticas agrícolas o actividades de la vida diaria (Figura 2; (Stackelberg et al., 2004); Rios Miguel *et al.*, 2020).



Figura 2: Microcontaminantes presentes en el medio acuífero (Stackelberg et al., 2004)

Las ARH son particularmente importantes ya que tienen una composición compleja con altas concentraciones de fármacos, derivados de innumerables actividades (como anestesia, tratamiento del cáncer, diagnóstico, analgesia, desinfectantes, metales pesados, reactivos). Estos compuestos se excretan principalmente en la orina (55-80 %), y en menor medida en las heces (4-30 %), en forma de sustancias no metabolizadas, metabolitos o conjugadas con biosustancias inactivadoras (Antonopoulou *et al.*, 2021).

Los MC también se introducen por medio de las fugas de alcantarillado los lixiviados de vertederos y la escorrentía superficial de zonas urbanas o agrícolas donde se aplican aguas residuales/lodos tratados o residuos de estiércol para actividades de riego (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018; Rios Miguel *et al.*, 2020; Sheng *et al.*, 2016a).

2. Presencia de microcontaminantes en PTAR (Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales)

Los MC se detectan con frecuencia tanto en los influentes brutos como en los efluentes tratados de las PTAR en concentraciones que van desde ng/L hasta mg/L. En la mayoría de los casos la eliminación en las estaciones de tratamiento de agua residual convencionales no es completa después de tratamientos secundarios e incluso terciarios (Bogunović *et al.*, 2021; Mathon *et al.*, 2021).

Las PTAR no son capaces de eliminar eficientemente los MC, esto debido a que las PTAR convencionales han sido diseñadas para eliminar compuestos de carbono, nitrógeno y fósforo fácil o moderadamente biodegradables, y microorganismos, pero no los MC a niveles de trazas (Antonopoulou *et al.*, 2021). Representando un nuevo reto para el tratamiento de las aguas (Tran *et al.*, 2018).

Se ha observado una eficiencia de eliminación por las PTAR en 14 países y regiones que va del 12.5 al 100 % dependiendo del compuesto y tratamiento al que se somete (Luo *et al.*, 2014).

Un estudio de la Universidad de Ferrara, determino el cambio de concentraciones de fármacos después de un tratamiento secundario, obteniendo:

Tabla 1. Variación de concentraciones en una planta de tratamiento de aguas residuales después de un tratamiento secundario.

Compuesto	Concentración antes de tratamiento ($\mu\text{g/L}$)	Concentración después del tratamiento ($\mu\text{g/L}$)	Eliminación (%)
Ibuprofeno	373	48	87.0
Paracetamol	246	11	95.5
Tramadol	86	57	35.0

(Verlicchi *et al.*, 2012)

En la tabla 1, se observa que, el tratamiento secundario tiene un alto porcentaje de eliminación para paracetamol; sin embargo, en el caso del tramadol, el porcentaje es bajo; además de que las concentraciones de los fármacos a la salida del reactor biológico se encuentran en varias decenas de miligramos por litro. Por otra parte, es también posible que el contaminante quede adsorbido en la biomasa del reactor, y posteriormente sea liberado, de forma que la concentración de algunos MC puede aumentar durante el tratamiento en las PTAR.

Las familias de contaminantes más monitoreadas y comúnmente encontradas, en PTAR municipales y hospitalarias, son los antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios, psiquiátricos, agentes bloqueantes beta adrenérgicos, hormonas, esteroides, desinfectantes y medios de contraste para rayos X (Kosek *et al.*, 2020; Tran and Gin, 2017).

En diferentes estudios, se observa que los tipos y las concentraciones de MC en los influentes y efluentes también dependen de dinámicas poblacionales como el acceso a servicios médicos, las listas de medicamentos de primera elección y las condiciones socioeconómicas de la población donde se encuentra la PTAR, dando diferentes rangos de concentraciones y compuestos relevantes para las diferentes partes del mundo (Tran *et al.*, 2018). Por ejemplo, un estudio en Singapur muestra, la presencia de b-lactámicos tetraciclinas, el cloranfenicol y la vancomicina altamente presente utilizada dentro de países asiáticos, pero rara vez reportado dentro de Europa o Norteamérica (Tran *et al.*, 2018).

Por lo tanto, es necesario especificar cuáles son las principales familias de microcontaminantes en el agua en determinada área, destacado una variedad de fármacos como los principales MC, por lo cual son los más investigados y documentados.

3. Fármacos

Los productos farmacéuticos han sido analizados en mayor cantidad, debido al reciente descubrimiento de su presencia en los cuerpos de aguas alrededor del mundo. Provocando nuevos requisitos legales y regulación en las PTAR para su vertido en las aguas superficiales (Feng *et al.*, 2013; Mathon *et al.*, 2021). Como se ha hablado la presencia de los fármacos proviene en gran parte de las aguas residuales hospitalarias (Figura 3).



Figura 3: Representación de la presencia de microcontaminantes fármacos en las PTAR.

(Deng, 2020)

Estos compuestos son metabolizados en distintos grados y además pueden sufrir modificaciones debido a procesos biológicos, químicos y físicos tanto en las instalaciones de tratamiento de aguas residuales como en las masas de agua receptoras (Verlicchi *et al.*, 2012).

Actualmente, se ha comenzado a realizar el monitoreo de los diversos fármacos presentes en el agua para poder establecer el tren de tratamiento adecuado para su completa eliminación y evitar su propagación en el medio.

Conforme a estudios en PTAR, se observa que los antiinflamatorios más detectados en los influentes son el acetaminofén, diclofenaco, ibuprofeno y naproxeno (Tabla 0.1.2) se aparecen los MC más encontrados en las PTAR y aguas hospitalarias de Norteamérica así como sus concentraciones promedio.

Tabla 2. Concentración de microcontaminantes en cuerpos acuáticos

Compuesto	Concentración (µg/L)
Acetaminofén	2.3 ¹ , 0.155 ⁴ , 10 ⁴ , 1.56 ⁶
Bisfenol A	2.06 ²
Cafeína	2.5 ² 4.440 ³ , 10 ⁴
Carbamazepina	0.835 ⁴
Diclofenaco	4.20 ³ , 0.070 ⁴ , 4.869 ⁵
Ibuprofeno	11.9 ³ , 2.5 ⁴ 0.05 ⁶
Metropol	0.26 ³
Naproxeno	2.5 ³ , 5.82 ⁶
Sulfametoxazol	0.116 ³ , 0.49 ⁴ , 0.507 ⁵
Sulfapiridina	0.930 ³
Triclosan	2.4 ⁴

¹.(Sheng *et al.*, 2016a) ².(Bogunović *et al.*, 2021) ³.(Papageorgiou *et al.*, 2016) ⁴.(Garcia-Ivars *et al.*, 2017) ⁵.(Mathon *et al.*, 2021) ⁶(Pérez-Alvarez *et al.*, 2018)

Considerando los datos de la tabla 2 se tiene una alta concentración de fármacos dentro de las plantas de tratamiento. Las altas concentraciones se ocasionan debido al alto consumo de estos compuestos y su poca biodegradabilidad.

Realizando un monitoreo de las PTAR municipales, hospitalarias y cuerpos de agua en el mundo se observa una mayor variabilidad, conforme a los compuestos con mayor presencia en los cuerpos de agua, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Rango de concentraciones de microcontaminantes en los cuerpos acuáticos.

Compuesto	Concentración (ng/L)
4-aminopirina	1420
Acetaminofén	9-79,178
Ácido acetilsalicílico	580-100,000
Ácido mefenámico	70
Bisfenol A	2060
Dexametasona	0.02-250,000
Diclofenaco	0.01-770,000
Ibuprofeno	1.6-50,600
Indometacina	2.8-1,650
Ketoprofeno	0.2-5,109
Metropol	3
Naproxeno	1-156,00
Paracetamol	1-26,000
Ranitidina	140
Sulfipirina	130

(Sheng *et al.*, 2016), (Bogunović *et al.*, 2021), (Papageorgiou *et al.*, 2016), (Garcia-Ivars *et al.*, 2017), (Mathon *et al.*, 2021), (Pérez-Alvarez *et al.*, 2018), (Verlicchi *et al.*, 2012)

En la tabla 3 se observa que el ibuprofeno y el diclofenaco se presentan entre los compuestos de mayor concentración en ambas tablas. De igual manera, el ácido acetilsalicílico es el compuesto que presenta la mayor concentración, lo cual coincide con la alta tasa de consumo de estos.

En consecuencia, varios grupos de investigación han propuesto tratamientos para la eliminación de estos compuestos, con el fin de evitar daños ambientales y dar cumplimiento de las nuevas normativas de tratamiento (Arzate *et al.*, 2020; Papageorgiou *et al.*, 2016; Tran *et al.*, 2018).

4. Tratamiento de fármacos en PTAR

El tratamiento en una PTAR consiste en un conjunto de etapas de tratamiento implementando la combinación de procesos físicos químicos y biológicos (Grandcl Ement *et al.*, 2017).

Los tratamientos para los MC son variados y específicos, estos se han ido desarrollando recientemente en diversas investigaciones. Las esponjas de grafeno son una de las nuevas alternativas para la eliminación de contaminantes a bajo costo. Esta tecnología “permite el tratamiento electroquímico de los contaminantes persistentes del agua” (Gutiérrez, 2006), pero esta tecnologías son relativamente nuevas y no se han aplicado en fármacos.

El proceso en una PTAR se puede componer de un pre-tratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario, tratamiento terciario y/o tratamiento avanzado de aguas residuales (Wang and Zhuan, 2020).

En las etapas de pre-tratamiento y tratamiento primario se utilizan técnicas físicas para el tratamiento de las aguas. El pre-tratamiento elimina sólidos gruesos y otros materiales de gran tamaño; mediante procesos como filtración y cribas, reduce los aceites, las grasas, la arena y la arenilla. El tratamiento primario emplea procesos físicos, eliminado sólidos en suspensión y parte de los coloides (Feng *et al.*, 2013).

El tratamiento secundario utiliza procesos biológicos: una masa bacteriana y de microorganismos, metaboliza contenido orgánico disuelto y coloidal. Son ejemplo de tratamientos secundarios los lodos activados, biofiltros, lagunas facultativa, estanques de oxidación y oxidación extendida (Martín *et al.*, 2012).

El tratamiento terciario emplea procesos fisicoquímicos para un tratamiento de mayor calidad. Éste elimina compuestos específicos de las aguas residuales que no pueden ser eliminados por el tratamiento secundario, como el fósforo o los productos farmacéuticos (Antonopoulou *et al.*, 2021).

El tratamiento de los microcontaminantes ha sido efectuado mediante los tratamientos secundarios y terciarios. Los MC suelen ser tratados en procesos especializados para su eliminación, esto debido a las bajas concentraciones en que se encuentran (Aemig *et al.*, 2021). Las diferencias de las concentraciones de los MC en los efluentes influirán en el tratamiento efectuado: secundario o terciario (Bogunović *et al.*, 2021).

Capítulo 1

Tratamientos de efluentes: tratamiento secundario

En el tratamiento secundario, los MC se someten a una serie de procesos (dispersión, dilución, partición, biodegradación, transformación abiótica), donde se degradan biológicamente ocasionando una transformación química y física, biodegradación y adsorción (Luo *et al.*, 2014).

Los sistemas de lodos activados son comúnmente utilizados como referencia para la creación o mejora de procesos biológicos que permiten la eliminación de MC (Balakrishna *et al.*, 2017). Los sistemas de lodos activados, consisten un reactor con microorganismos, que es enriquecido con aire mediante sistemas de difusión o aeración, manteniendo condiciones aerobias y un tanque de sedimentación de su biomasa (Tran and Gin, 2017).

El uso del tratamiento secundario como proceso de eliminación de fármacos, es ampliamente utilizado empleando variedad de biorreactores: lodos activados, estanques y lagunas. El alto grado de eliminación los ha posicionado como una buena opción para la eliminación de MC.

Estudios que eliminan los MC por medio de Reactores de Membrana, han demostrado una eliminación entre moderada y alta, eliminando el 91.4 % de ibuprofeno, el 75.5 % de naproxeno y el 51.7 % de ketoprofeno que se encontraban presentes en las muestras (Luo *et al.*, 2014), demostrando la eficiencia de los tratamientos.

En la tabla 4 se observan las diferencias de concentraciones de compuestos farmacéuticos sometidos a un tratamiento terciario para su eliminación.

Tabla 4. Diferencia de concentraciones de fármacos sometidos a diversos tratamientos secundarios para su eliminación.

Tratamiento de eliminación	Compuesto	Concentración inicial (ng/L)	Concentración final (ng/L)
Biorreactor continuo de lecho fluidizado con hongos acoplado a un pretratamiento de coagulación-floculación¹	Acetminofen	20000	40
	Dexametazona	121.8	27.16
	Diclofenaco	951	6.66
	Ibuprofeno	20000	2900
	Ketoprofeno	5109	8.17
Biorreactor de membrana²	Naproxeno	2	2
Estanques de algas de alta tasa³	Acetaminofén	1579.38	729.67
	Ácido acetilsalicílico	845.44	346.66
	Diclofenaco	793	325.26
	Ibuprofeno	4731	993.55
Biorreactor de membrana⁴	Diclofenaco	997	420
	Ibuprofeno	3200	800
	Ketoprofeno	340	210
	Naproxeno	6000	880
	Paracetamol	26000	0

Lodos activados y reactores biológicos de membrana⁵	Acetaminofén	1000	136
	Ácido acetilsalicílico	61000	0
	Diclofenaco	11000	550
	Ibuprofeno	9700	1697
	Indometacina	1650	1303
	Ketoprofeno	3900	1872
	Naproxeno	15600	2340
	Micropelículas⁶	Diclofenaco	1.6
Ibuprofeno		1.6	0
Naproxeno		1	0.72
Paracetamol		1	0
Biorreactores de membrana⁷	Acetaminofén	79178	10002
	Diclofenaco	318	210
	Ibuprofeno	29075	1040
	Indometacina	291	0
	Naproxeno	3560	2046

¹ (Mir-Tutusaus *et al.*, 2017) ²(Luo *et al.*, 2014) ³(García-Galán *et al.*, 2020) ⁴(Mathon *et al.*, 2021) ⁵(Verlicchi *et al.*, 2012) ⁶(Grandclément *et al.*, 2017) ⁷(Stackelberg *et al.*, 2004)

Conforme a la tabla 4, se observa que los medicamentos que presentan una mayor eficiencia de eliminación son el ibuprofeno, acetaminofén (paracetamol), ketoprofeno, lo cual se replica en casi todos los estudios. Por otro lado, el diclofenaco presenta una alta eliminación cuando es tratado en un biorreactor continuo de lecho fluidizado con hongos acoplado a un pretratamiento de coagulación-floculación, mientras que en el resto de los estudios es la eliminación moderada.

Según lo presentado en la tabla 4, la eficiencia de eliminación mediante biorreactores puede aumentar cuando se presenta un pre-tratamiento del agua residual (Mir-Tutusaus *et al.*, 2017). La eficiencia también puede cambiar de acuerdo a el sistema empleado (abierto, cerrado), los microorganismos utilizados en el proceso, o incluso la presencia de un agente externo como las microalgas (de Wilt *et al.*, 2016).

Los microorganismos suelen ser utilizados para la eliminación de los MC, eliminan el exceso de carbono orgánico, nitrógeno y fósforo de las corrientes residuales esto los hace viables para eliminar muchos MC. Una de las más prometedoras y utilizadas es la biodegradación (Rios Miguel *et al.*, 2020).

A pesar de que el uso de tratamientos secundarios para la eliminación de MC otorga una reducción aceptable de hasta el 50 % de su eliminación (tabla 4), su eficiencia para la eliminación de algunos compuestos varía como se muestra en la tabla 1.1. Por lo tanto, se observa que el tipo de tratamiento aplicado influye en la cantidad de compuesto eliminado.

En este capítulo se revisan diversos tratamientos secundarios aplicados al tratamiento de MC presentes en cuerpos de agua. Las muestras tratadas fueron obtenidas de diferentes sitios de recolección, como ARH, efluentes secundarios de PTAR o cuerpos acuáticos, como ríos, lagos o mares.

1.1 Biorreactor de membrana

Los biorreactores de membrana son una nueva alternativa para el tratamiento de aguas residuales. El BRM está conformado por una combinación del tratamiento biológico de lodos activados y la filtración por membrana (Luo *et al.*, 2014). Los BRM permiten eliminar una amplia cantidad de MC a comparación de su predecesor: lodos activados (Luo *et al.*, 2014).

La eliminación de MC mediante el proceso de BRM es comúnmente afectada por la edad y la concentración de los lodos, la existencia de compartimentos anóxicos y anaeróbicos, la composición de las aguas residuales, las temperaturas de funcionamiento, el pH y la conductividad (Wang *et al.*, 2021).

Los BRM otorgan una alta calidad del efluente, excelente capacidad de separación microbiana, alto contenido de biomasa y menor problema de abultamiento de los lodos además de una baja tasa de producción de lodos, ocupan un espacio limitado (Grandclément *et al.*, 2017).

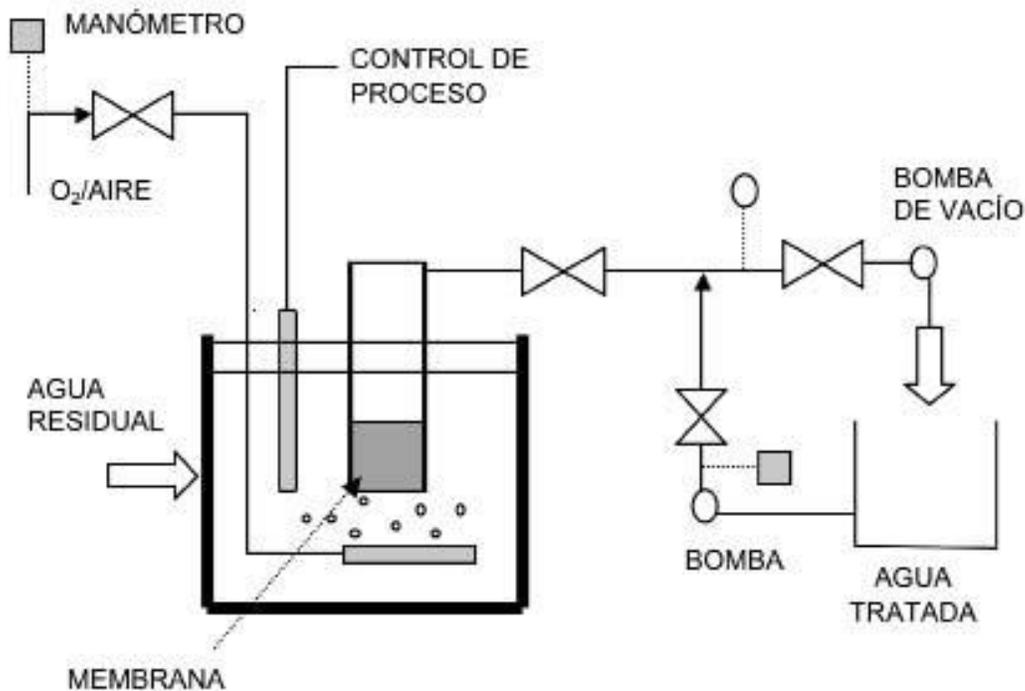


Figura 4: Diagrama de un reactor de membrana convencional. Conformado por el reactor biológico y una membrana para su separación. (dos Santos *et al.*, 2022).

Su proceso se conforma de dos etapas (Figura 4) un reactor biológico que realiza la metabolización de los contaminantes y la integración de las membranas, que permiten tanto la separación física de la biomasa y el agua, como una retención completa de la materia particulada (Grandcl Ement *et al.*, 2017; Luo *et al.*, 2014). La presencia de las membranas permite una mejor distribución de la biomasa y mayor biodiversidad, otorgando mayor índice de eliminación de MC (dos Santos *et al.*, 2022).

Las membranas permiten tener un mayor tiempo de retención de los lodos del reactor, teniendo una mejor eliminación de MC (Luo *et al.*, 2014). La mayor concentración de biomasa y el tiempo de retención de lodos favorecen el crecimiento de microorganismos permitiéndolos degradar compuestos complejos (dos Santos *et al.*, 2022).

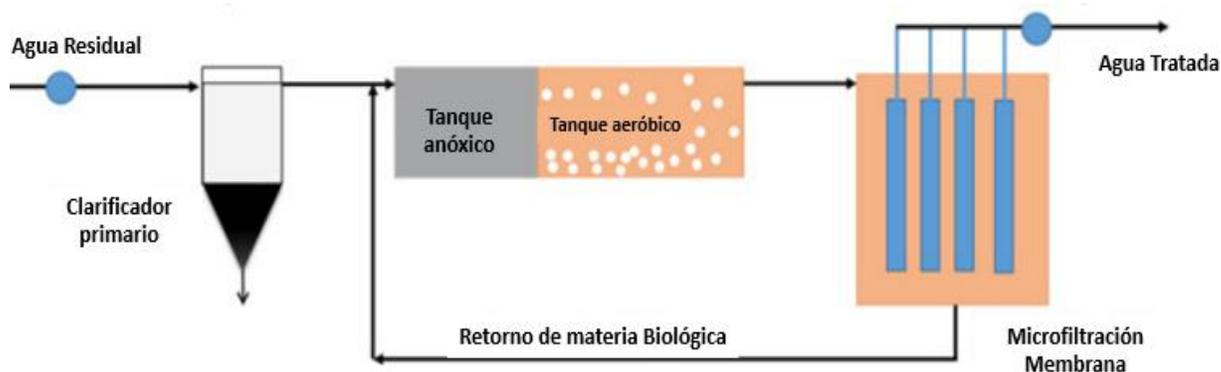


Figura 5: Diagrama del tratamiento de algunos fármacos utilizando un reactor biológico de membrana. (Madikizela *et al.*, 2017)

Los sistemas de reactores de membrana están comúnmente conformados por un tanque de sedimentación primaria (clarificador), el reactor (sistema aerobio o anaerobio) y la membrana (membrana de microfiltración), representado en la figura 5 (Tran and Gin, 2017). La membrana permite la retención de los sólidos en suspensión, permitiendo un mejor tratamiento del AR (Madikizela *et al.*, 2017).

Esta membrana aporta una mayor eliminación de los MC en el agua, esto mediante la exclusión de tamaño, adsorción en la membrana y repulsión de carga (Luo *et al.*, 2014). El correcto uso de la membrana depende de las características de los contaminantes y la membrana, así como, del mantenimiento del sistema (Luo *et al.*,

2014). Al combinar la membrana con un reactor, se permite una mayor eliminación, debido a la capacidad de retener los lodos a los que se adhieren los compuestos, el tiempo de retención en el reactor de membrana (Luo *et al.*, 2014).

Los biorreactores de membrana otorgan su alta capacidad de eliminación tanto a la membrana y a los microorganismos en el tanque (Grandclément *et al.*, 2017). Los MBR pueden ser empleados con diversos tipos de microorganismos dando paso a biorreactores de membrana anaeróbicos, biorreactores de membrana aeróbicos y biorreactores de membrana mixtos (Luo *et al.*, 2014).

Los reactores anaeróbicos con membrana presentan ventajas frente los biorreactores de membrana aeróbicos, como la baja producción de lodos, la generación de energía neta y un ambiente totalmente cerrado (Luo *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2021).

Los tiempos de retención elevados permiten el crecimiento de diversos microorganismos, incluidas algunas bacterias de crecimiento lento (Luo *et al.*, 2014). Al obtener gran variedad de organismos permite el desarrollo de bacterias nitrificantes, que en concentraciones elevadas puede aumentar la eficiencia de biodegradación de los MC (Luo *et al.*, 2014; Vona *et al.*, 2015).

1.2 Estanques de algas de concentración elevada

Debido a la alta resistencia de los MCF (microcontaminantes fármacos) al ser moléculas bioactivas resistentes a la biodegradación, su eliminación mediante procesos de lodos activados (CAS) ha demostrado ser ineficiente e incompleta (García-Galán *et al.*, 2020).

Estudios muestran que los tratamientos CAS no logran eliminar completamente los MC, eliminando entre el 20 % y 50 % de contaminantes fármacos como 34 % de diclofenaco que eliminan comúnmente (Tran *et al.*, 2018). Por otra parte, estos procesos de lodos activados representan una buena alternativa si se mejora o acompaña el proceso (García-Galán *et al.*, 2020).

Por lo tanto, el uso de nuevas técnicas como las que emplean microalgas representa una alternativa, debido a su bajo costo y su alta capacidad para eliminación. Los estanques de algas (EA) son sistemas abiertos de fácil funcionamiento y bajo costo de mantenimiento (García-Galán *et al.*, 2020).

Las propiedades de eliminación de contaminantes como el nitrógeno y fosforo, y recuperación de nutrientes por medio de algas en las AR, ha permitido su uso de la degradación de otros contaminantes como los MC (de Wilt *et al.*, 2016). Las algas efectúan la absorción de los nutrientes en sus células para la eliminación de contaminantes (de Wilt *et al.*, 2016).

Las microalgas pueden potencialmente acumular microcontaminantes orgánicos persistentes, como los productos farmacéuticos (de Wilt *et al.*, 2016). Por lo tanto, es posible la eliminación de MC por algas. Estas algas necesitan de un medio rico en nutrientes para su crecimiento, en ejemplo tenemos la microalga *Chlorella sorokiniana* cultivada en orina (rica en nitrógeno y compuestos orgánicos), para la eliminación de contaminantes en un EA como se presentan en la figura 6 (de Wilt *et al.*, 2016).

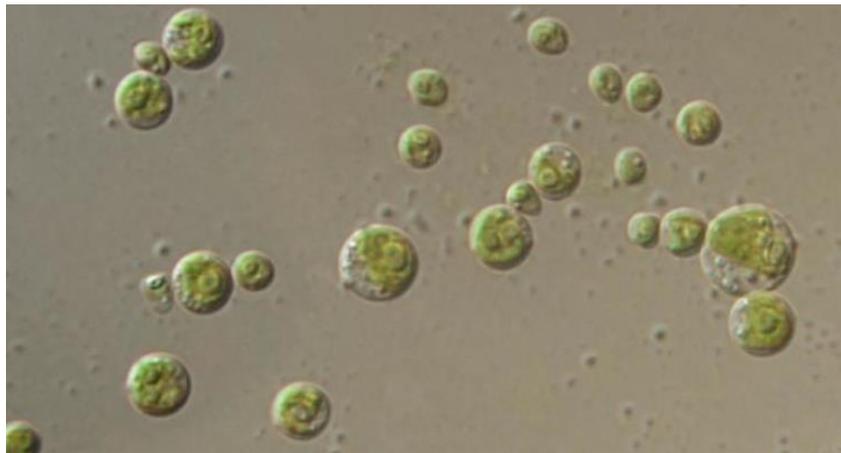


Figura 6. Microalga *Chlorella sorokiniana*, utilizada para la eliminación de microcontaminantes en un medio cultivado y enriquecido con orina o urea (de Wilt *et al.*, 2016; “Enriquecer con selenio la microalga *Chlorella sorokiniana* permite el aporte de este mineral en humanos”).

Los EA son reactores de canal poco profundos en los que coexisten microalgas y bacterias (de Wilt *et al.*, 2016). Las microalgas pueden desarrollarse en aguas con

alta concentración de contaminantes, utilizando los nutrientes que aún contenían, y liberando oxígeno durante la fotosíntesis (García-Galán *et al.*, 2020). Los procesos de EA son conocidos por manejarse en reactores o estanques por lotes permitiendo así el crecimiento de las algas (de Wilt *et al.*, 2016).

La producción del oxígeno favorece el desarrollo de las bacterias (heterótrofas) permitiendo la metabolización de materia orgánica (García-Galán *et al.*, 2020). La degradación de los contaminantes produce agua limpia el crecimiento y producción de biomasa de algas que puede ser procesada en bioenergía (biodiésel y/o biogás) o biofertilizante (García-Galán *et al.*, 2020).

Los sistemas de tratamiento con algas presentan ventajas frente sistemas CAS, ya que permiten la recuperación del fósforo y nitrógeno en un 85 % 90 % respectivamente, permitiendo una biomasa enriquecida en nutrientes, que puede utilizarse como fertilizante (de Wilt *et al.*, 2016).

La efectividad de los EA depende principalmente en gran parte de la irradiación solar, que permite el óptimo crecimiento de las bacterias y la actividad biodegradativa de las microalgas (García-Galán *et al.*, 2020). También, presenta mejores resultados conforme al tamaño del reactor (estanque) ya que con mayor superficie-volumen se tiene más exposición solar beneficiando la fotodegradación (García-Galán *et al.*, 2020).

Debido a que la eliminación de MC por medio de estanques de algas no está completamente adaptada, los estudios de este tipo son escasos. Por lo cual, son comúnmente realizados en escala laboratorio, en condiciones ideales y controladas, lo que, representa una limitante a la hora de aplicarlo a una PTAR. Pero, se plantea que tiempos de residencia hidráulica más largos (TRH) normalmente varios días frente a las horas de los CAS, favorecerían la biodegradación de MC con vidas medias más altas y cinética de biodegradación lenta (García-Galán *et al.*, 2020).

Los tratamientos de EA generalmente son aplicados a escala piloto con o sin tratamiento primario, comúnmente instalados en el verano, permitiendo mayores tasas de irradiación solar (García-Galán *et al.*, 2020). Estos consisten en líneas de

tratamiento formadas por un sedimentador primario, un estanque de algas y un clarificador para separar la biomasa producida del efluente tratado (de Wilt *et al.*, 2016; García-Galán *et al.*, 2020).

Conforme a la figura 7 se aprecian dos sistemas de tratamiento en paralelo alimentados por ARM previamente homogenizadas. Los EA manejados cuentan con un volumen de 470 L (superficie de 1.54 m², 0.3 m de profundidad) y están equipados con un mezclador (5 rpm) ubicado al centro del estanque, asegurando una mezcla correcta del AR (García-Galán *et al.*, 2020).

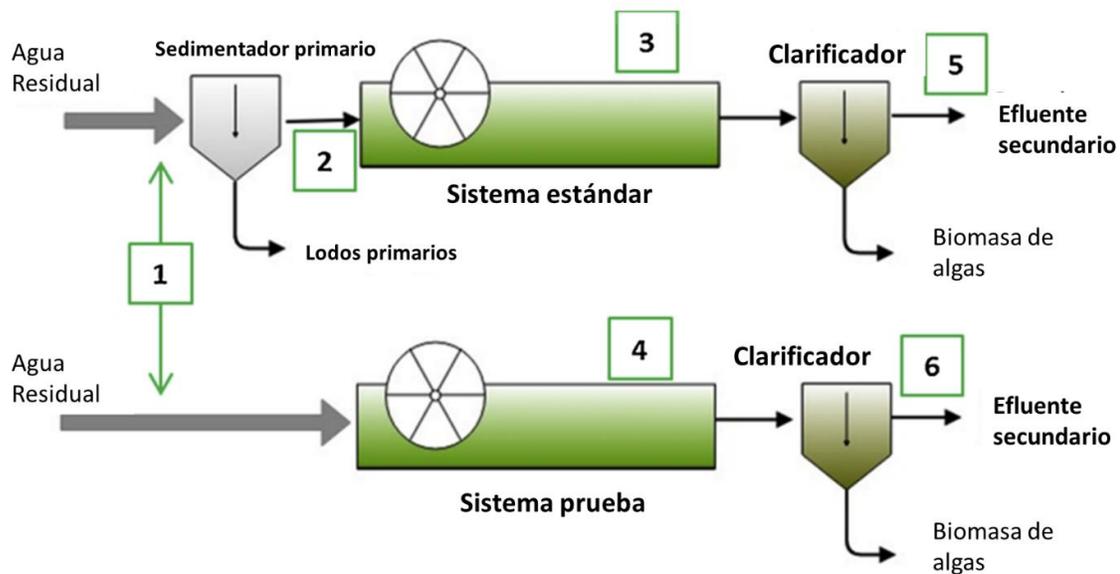


Figura 7. Sistemas de tratamiento de Estanques de algas con diferentes configuraciones 1. Agua residual; 2. Agua sedimentada; 3. Sistema con algas mixto (estándar); 4 Sistema con algas mixto (prueba); 5,6 Efluente de estanques de algas (García-Galán *et al.*, 2020).

Se conocen dos tipos de configuraciones de tratamiento por estanques de algas: Estándar con sedimentador primario y la configuración sin sedimentador denominada de Prueba (Figura 7; García-Galán *et al.*, 2020). Las diferencias de los trenes diferentes de tratamiento permiten conocer mejor el proceso de los estanques de algas y su capacidad de eliminación de microcontaminantes.

Capítulo 2

Tratamientos de efluentes: tratamiento terciario

Los procesos de tratamiento terciario se utilizan habitualmente para producir un agua tratada de mayor calidad. Los tratamientos terciarios son empleados para eliminar los contaminantes remanentes presentes en las AR, tales como, patógenos, turbiedad, metales pesados, N, P o los microcontaminantes (Rostam and Taghizadeh, 2020). La eliminación mediante un tratamiento terciario puede llevarse mediante un proceso químico especializado o empleando propiedades físicas, químicas o fisicoquímicas de los contaminantes (Thomas *et al.*, 2021a; Wu *et al.*, 2020).

Estos tratamientos eliminan los MC de manera más eficiente, empleando procesos de oxidación avanzada, la filtración por membrana (ósmosis inversa, microfiltración, la nanofiltración, la ultrafiltración) y la adsorción con carbón activo (García-Galán *et al.*, 2020).

Así, el uso de procesos de tratamiento terciario se basa generalmente en objetivos de salud pública y medioambiental (Luo *et al.*, 2014). Dichos procesos permiten la eliminación MC con diferentes porcentajes, dependiendo del tratamiento aplicado. También se ha analizado la combinación de tratamientos buscando aumentar la cantidad de compuestos eliminados.

La eliminación de los MC depende del tratamiento aplicado consiguiendo en algunos casos un alto porcentaje de eliminación, pero un alto costo en el proceso o un bajo costo con una eliminación deficiente. En la tabla 5 se observan las diferencias de concentración de compuestos específicos aplicando diferentes tratamientos de eliminación.

Tabla 5. Diferencia de concentraciones de fármacos sometidos a diversos tratamientos terciarios para su eliminación.

Tratamiento de eliminación	Compuesto	Concentración inicial (ng/L)	Concentración final (ng/L)
Adsorción de carbón activado¹	Diclofenaco	1.1	1
Carbón activado²	Ibuprofeno	4	0
Coagulación-floculación²	Acetaminofén	1570	30
Filtración de arena, ozonización y microfiltración/ósmosis inversa³	Indometacina	2.8	1.3
	Ketoprofeno	18	5.5
	Metropol	3	1.1
Fotorreactor cilíndrico por lotes/ UV⁴	Dexametasona	250000	0
Adsorción con carbón activado en coagulación con cloruro férrico, adsorción/coagulación y combinación de CAP/ultrafiltración⁵	Bisfenol A	2060	9.17
	Carbamazepina	120	0.03
	Diclofenaco	500	0.04
	Ibuprofeno	110000	0.98
	Sulfipiridina	930	0
Ozonación con carbón activado biológico y procesos de oxidación avanzada.⁶	Acetaminofén	550	27.5
	Diclofenaco	770000	38500
	Ibuprofeno	340	272
	Indometacina	90	5.4

Ozonización directa e indirecta y proceso de ozonización a escala real.⁷	Dexametasona	0.2	0.2
	Diclofenaco	0.1	0
	Ketoprofeno	0.2	0
	Acetaminofén	0.1	0.09
Oxidación anódica y Proceso Electro-Fenton⁸	Ácido acetilsalicílico	100000	50
	Acetaminofén	11500	6900
	Diclofenaco	100	40
	Ibuprofeno	170	20
	Ketoprofeno	320	140
	Naproxeno	1720	170
Ozonización y oxidación avanzada⁹	Ketoprofeno	4	2
Reactor de estanque de canalización (RPR) con una superficie aluminizada en el fondo para realizar una reacción foto-Fenton.¹⁰	4-aminopirina	1420	284
	Acetaminofén	170	34
	Cafeína	980	196
	Indometacina	30	6
	Naproxeno	210	42
	Ranitidina	140	28

¹(Luo *et al.*, 2014) ²(Luo *et al.*, 2014) ³(Sui *et al.*, 2010) ⁴(Antonopoulou *et al.*, 2021) ⁵(Bogunović *et al.*, 2021) ⁶(Deng, 2020) ⁷(Mathon *et al.*, 2021) ⁸(Feng *et al.*, 2013) ⁹(Luo *et al.*, 2014) ¹⁰(Costa *et al.*, 2021)

Los procesos de adsorción son considerados como una gran alternativa para la eliminación de fármacos debido a su capacidad de retención, lo cual varía conforme a la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie y su concentración (Sheng *et al.*, 2016a). La adsorción con carbón activado en polvo dependerá de la cantidad suministrada, así como de la naturaleza del contaminante a eliminar.

El carbón activado es uno de los principales métodos de adsorción utilizados para la eliminación de fármacos, debido a su alta capacidad de adsorción, puede ser utilizado de forma granular o en polvo. Permitiendo que las moléculas de los fármacos se le adhieran. Esta técnica se puede complementar con una etapa de filtración (arena, membrana) impidiendo que el carbón atraviese los poros (Kosek *et al.*, 2020). Este tratamiento cuenta con una baja eficiencia como se observó en la tabla 5, que a pesar de su facilidad su uso de forma individual es poco efectivo.

La ósmosis inversa, la nanofiltración, la ultrafiltración y la microfiltración son procesos de separación por membranas impulsados por la presión (Garcia-Ivars *et al.*, 2017). Estos son aplicados con éxito y por separado en plantas piloto y a gran escala, para la eliminación eficaz de bacterias, virus, sólidos disueltos, microcontaminantes orgánicos, proteínas, azúcares o iones inorgánicos (Garcia-Ivars *et al.*, 2017).

El uso de las membranas en la eliminación de fármacos ha sido constantemente estudiado, estas técnicas son comúnmente aplicadas con éxito en eliminación de MC de las aguas tratadas, destacando una amplia variedad de membranas con diferentes características y beneficios. Sin embargo, con una eficiencia del 29 % (Sheng *et al.*, 2016a), se ha observado que la ultrafiltración simple es ineficaz para la eliminación los MC, debido a la limitada capacidad de retención de las membranas, así como al ensuciamiento de las mismas. Pero al combinarla con la coagulación presenta un aumento del 4 % comparado con el tratamiento de ultrafiltración (UF) simple.

De igual forma, la combinación de nanofiltración y ultrafiltración otorga eficiencias iguales o superiores al 99 % haciéndolo más eficaz (Vona *et al.*, 2015). Sin embargo, la nanofiltración necesita un consumo elevado de energía debido a su tamaño de poro,

por lo que una combinación con adsorción con carbón activo otorga beneficios similares sin incrementar considerablemente el consumo de energía. Observando la tabla 2-1 se aprecia que el uso de las técnicas de filtración suele ser efectivas, mostrando una disminución de la concentración de los compuestos.

La coagulación, es utilizada como pre tratamiento en procesos como la filtración por arena, la filtración por carbón activado y la ozonización (Sheng *et al.*, 2016a). Se ha informado de que la coagulación química sólo elimina una pequeña parte de los productos farmacéuticos (Arsand *et al.*, 2013; Bogunović *et al.*, 2021; Sheng *et al.*, 2016a).

Investigaciones con dichos tratamientos demuestran que las eficiencias de eliminación por la adsorción con carbón activado en polvo son de 52.4 al 99.9 %, la coagulación del 3.2 al 99.9 % (esto dependiendo en gran medida de la naturaleza del coagulante), la combinación de adsorción/coagulación del 2.69 al 99.9 % y la combinación de adsorción con carbón activado en polvo/ultrafiltración del 60 al 99.9 % (Bogunović *et al.*, 2021). Dicha eficiencia se observa en el cambio de concentraciones de la tabla 5 mostrando una disminución considerable de los compuestos.

La mayoría de estos estudios se han centrado en la eliminación de los microcontaminantes mediante procesos físicos o no-oxidativos (García-Galán *et al.*, 2020; Goswami *et al.*, 2018; Tran and Gin, 2017), pero solo unos pocos han tratado la eliminación de los microcontaminantes mediante tratamientos avanzados desarrollados como los procesos de oxidación avanzados.

Estos procesos muestran una buena eliminación de fármacos como se observa en la tabla 5, logrando una disminución aceptable permitiendo un tratamiento efectivo. Sin embargo, los tratamientos terciarios, presentan un alto costo para las PTAR, por lo que, se encuentran aplicados en instalaciones piloto y en pocas ocasiones en plantas especializadas. Forzando el uso de tratamientos secundarios por separado y en combinación de otras técnicas para conseguir la eliminación de los microcontaminantes orgánicos e inorgánicos. Posicionando al tratamiento terciario como una opción de mejor gestión (García-Galán *et al.*, 2020).

2.1 Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son tecnologías para la potabilización y el tratamiento de aguas residuales, que se basan en la utilización de radicales hidroxilos o sulfurosos, generados in situ para la degradación de los contaminantes orgánicos existentes en el medio acuoso (Babu *et al.*, 2019). Los POA implican métodos muy diferentes de activación y generación de oxidantes, basados en la combinación de oxidantes (H_2O_2 , O_3), ultravioleta-visible (UV-Vis) y catalizadores ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, TiO_2 ; Coha *et al.*, 2021).

Los POA, debido a su versatilidad y capacidad, se utilizan para eliminar los contaminantes que no son biodegradables o tienen baja biodegradabilidad, alta persistencia o poseen una alta estabilidad química (Antonopoulou *et al.*, 2021). Una de las propiedades de los POA es que durante la mineralización, la biodegradabilidad de las AR aumenta con el tratamiento, además de ayudar a reducir la toxicidad de los contaminantes orgánicos presentes en las AR (Babu *et al.*, 2019).

Dentro los POA, se generan radicales libres, como los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$), radicales aniónicos superóxido ($\text{O}_2^{\circ-}$) y radicales sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$). Estos, al contener electrones no apareados o ser fuertemente oxidantes, permiten eliminar los MC degradándolos a moléculas más simples hasta completar su mineralización (Feng *et al.*, 2013; Molina *et al.*, 2019).

La eliminación de MC, se comienza con la generación *in situ* de especies oxidativas, posteriormente su reacción con los contaminantes (Feng *et al.*, 2013). Finalmente, son mineralizados en diferentes compuestos inorgánicos como sales, CO_2 , H_2O o se convierten en pequeñas moléculas orgánicas (figura 8; Lee *et al.*, 2005).

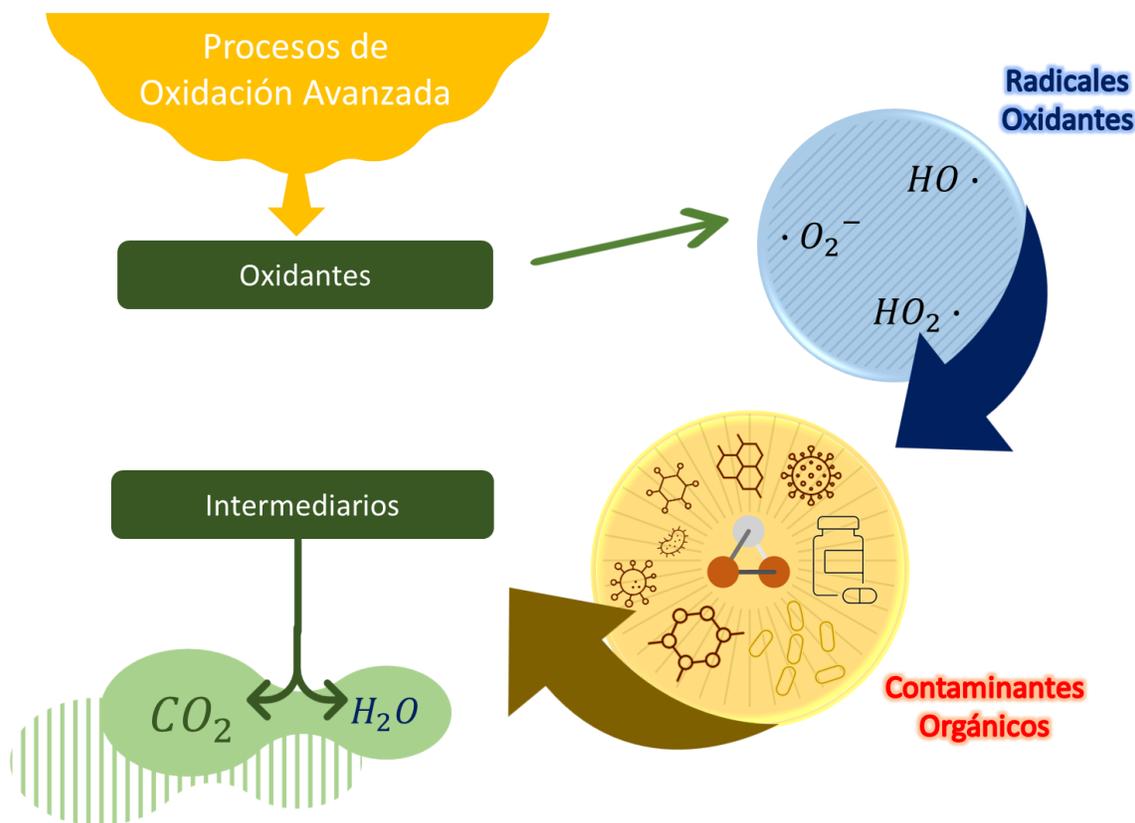


Figura 8: Representación diagramática del mecanismo de eliminación de contaminantes. Generación de especies oxidativas fuertes, reacción con los MC y generación de especies intermediarias o CO_2 y agua (Feng et al., 2013).

Los POA utilizan oxidantes y/o catalizadores además de su combinación, para la generación de radicales libres oxidantes altamente activos como los $\cdot OH$ (Amor et al., 2020; Wu et al., 2020). Los POA que implican la generación de $\cdot OH$ son el proceso Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), el foto-Fenton (UV/ H_2O_2/Fe^{2+}) y la fotocatalisis heterogénea (UV/ TiO_2 ; Amor et al., 2020).

Los POA basados en el radical hidroxilo son los más comunes y ampliamente aceptados debido al potencial de oxidación superior del radical hidroxilo ($E^\circ_{(HO\cdot/H_2O)} = 2.8 V$), que reacciona rápidamente con una amplia gama de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Babu et al., 2019). Los POA basados en radicales sulfato ($SO_4^{\cdot-}$) tienen una mejor rendimiento que los radicales hidroxilo, obteniendo una mayor eficiencia para degradar la mayoría de los contaminantes orgánicos (Babu et al., 2019; Duan et al., 2021).

Los POA permiten la reducción de contaminantes mediante su oxidación, utilizando fuertes oxidantes químicos. De igual forma, los POA permiten eliminar microbios y eliminar olores del agua, beneficiando su sabor para la potabilización. Los POA se han separado en dos categorías: los métodos no fotoquímicos y los métodos fotoquímicos como se aprecian en la figura 9 (Sharma *et al.*, 2018).

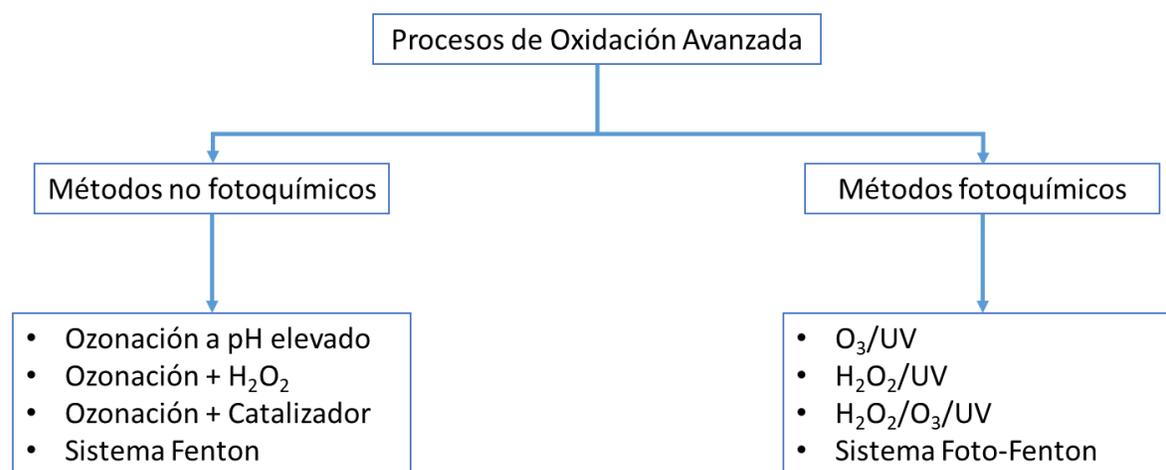


Figura 9: Diversos Procesos de Oxidación Avanzada separados en su actividad fotoquímica, métodos fotoquímicos y métodos no fotoquímicos (Sharma *et al.*, 2018).

Los métodos fotoquímicos logran la generación de radicales hidroxilos en ausencia de luz, ya sea por ozonización o mediante la reacción de fenton (Sharma *et al.*, 2018). Este método emplea el H_2O_2 u O_3 para oxidar los contaminantes orgánicos. Mientras, los métodos fotoquímicos utilizan la luz UV junto a compuestos químicos (H_2O_2 , O_3 , Fe^{2+} ; Sharma *et al.*, 2018).

Los POA permiten la pérdida de actividad biológica de los contaminantes en las aguas a tratar sin generar toxicidad en el medio. Además, logra inactivar compuestos estrogénicos, compuestos antivirales, antibióticos y herbicidas. Pero se demostró que al lograr la oxidación de compuesto contaminante original se puede generar un subproducto con actividad química similar al original (Sharma *et al.*, 2018).

En los métodos no fotoquímicos se conocen 4 formas para generar el HO^\bullet en ausencia de luz UV (Sharma *et al.*, 2018). El ozono es empleado en tres de estos para generar el radical y por último tenemos el proceso de fenton que emplea un ion ferroso

como catalizador y permite la generación del HO^{*} (Sharma *et al.*, 2018). El proceso que emplea el ozono se lleva a cabo mediante la presencia de un catalizador, H₂O₂ y O₃.

El método fotoquímico utiliza la luz UV junto H₂O₂, O₃, Fe²⁺ para generar sus radicales. Este método es utilizado cuando los procesos convencionales (no fotoquímicos) no son capaces de oxidar los contaminantes. Dentro de estos procesos se encuentra el Foto-Fenton y el O₃/UV, la energía UV permite mayor generación de radicales y mayor eliminación de contaminantes (Sharma *et al.*, 2018).

Comúnmente, los HO^{*} y SO₄⁻ pueden generarse por vía térmica, fotolítica, radiolítica/sonolítica y/o vía transferencia de electrones por su combinación con metales de transición, utilizando la activación del peroximonosulfato y del peroxidisulfato (Amor *et al.*, 2020; Ike *et al.*, 2019; Lei *et al.*, 2020; Wu *et al.*, 2020).

Los POA basados en el uso de radiación ultravioleta para eliminar microcontaminantes en la recuperación de aguas residuales son utilizados ya que aceleran el proceso de eliminación (Costa *et al.*, 2021). En las instalaciones de reutilización de agua potable se han empleado trenes de tratamiento avanzado completo, combinando principalmente la microfiltración con la ósmosis inversa y el tratamiento ultravioleta/peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂) (Lei *et al.*, 2020).

2.1.1 Ozonización

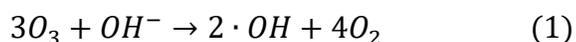
El ozono molecular (O₃) es un compuesto altamente oxidativo con un potencial de oxidación de E₀=+2.07 V (Rostam and Taghizadeh, 2020). La desinfección y purificación del agua mediante la oxidación empleando ozono molecular se ha convertido en una técnica comúnmente utilizada. Se ha demostrado en estudios que la ozonización es capaz de eliminar hasta el 90% de contaminantes en el agua, y gracias a su capacidad de eliminación por su potencial de oxidación, es constantemente utilizada para la potabilización del agua (Sharma *et al.*, 2018).

La oxidación del ozono es posible a partir de dos mecanismos: la oxidación directa del ozono reacción de los MC con la molécula de ozono y la vía indirecta generando radicales, comúnmente radicales hidroxilo (Mathon *et al.*, 2021). Pero esto

lleva principalmente en la formación de un agente oxidante más fuerte el radical OH (Wang *et al.*, 2021). El uso de los mecanismos dependerá de la susceptibilidad de los MC al ozono o el HO• (Luo *et al.*, 2014).

La ozonización consiste en la descomposición del ozono molecular (O₃) mediante el ion hidroxilo para la formación del radical HO• (Ecuación 1; Sharma *et al.*, 2018). La descomposición del ozono depende del valor del pH en el agua, ya que a mayor pH su tasa de descomposición aumenta (Sharma *et al.*, 2018).

Se conoce que el ozono cuenta con una vida media de 1 minuto en pH 10. Además, durante este proceso se logran obtener diversos radicales como el radical aniónico superóxido (O₂⁻), el radical hidroperoxilo (HO₂) y el radical aniónico ozónido O₃⁻ (Sharma *et al.*, 2018).



Este procedimiento es limitado en AR por la reacción en el bicarbonato y carbonato que eliminan los radicales hidroxilos; los productos de esta reacción forman radicales pasivos que no reaccionan con el ozono ni los compuestos orgánicos (Sharma *et al.*, 2018).

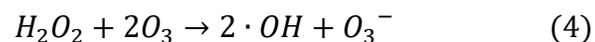
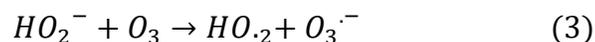
Para aumentar la eficiencia de este proceso suele emplearse catalizadores. Los catalizadores heterogéneos permiten la descomposición del ozono generando oxígeno y el HO•, empleando iones metálicos para su generación. Este proceso puede ser desarrollado de igual forma mediante la descomposición de un complejo entre el catalizador metálico y una molécula orgánica reaccionante con O₃, permitiendo la oxidación de la molécula orgánica (Sharma *et al.*, 2018).

Los catalizadores heterogéneos emplean metales en estado sólido como óxidos de hierro, óxido de titanio, alúmina y su combinación. Este procedimiento permite la adsorción del ozono y creación del HO•; la generación de este radical se produce mediante la transferencia de un electrón desde el metal al O₃ que da lugar a O₃⁻ y la posterior liberación del radical HO• (Sharma *et al.*, 2018; Wang and Zhuan, 2020).

La degradación de los MC mediante la ozonización depende de la estructura química del contaminante. Pero, la eficiencia de eliminación depende de varios factores, siendo necesario determinar constantes de velocidad cinética (Mathon *et al.*, 2021).

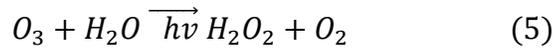
La eficiencia de este método depende de las características físicas y tipo del catalizador, así como, del pH del agua y sus propiedades superficiales (Sharma *et al.*, 2018). Conocer las reacciones esperadas e inhibidoras de cada contaminante de acuerdo a las características del AR es una condición necesaria para la optimización de los procesos de ozonización (Mathon *et al.*, 2021).

La peroxona es el proceso de la combinación de peróxido de hidrógeno y el ozono para la obtención del HO• (Ecuación 4). Este proceso se basa en la generación de la base conjugada del H₂O₂, es decir, HO₂⁻ que reacciona con el O₃ (Ecuación 2; Sharma *et al.*, 2018).



La ozonización aumenta su eficiencia cuando se encuentra en presencia de luz UV (método fotoquímico), permitiendo mayor generación de HO•. Esta técnica se emplea en presencia de contaminantes orgánicos altamente resistentes a la ozonización con O₃ y H₂O₂, que impiden la oxidación del MC a CO₂ y H₂O. Este procedimiento presenta desventajas porque podría generar productos tóxicos, por lo tanto, la energía UV debe emplearse cuando los contaminantes no se transforman en ausencia de luz UV (Sharma *et al.*, 2018).

El método de O₃/UV se lleva a cabo al combinar el ozono, agua y la absorción de la luz UV (Sharma *et al.*, 2018). El O₃ absorbe la luz UV en el agua produciendo peróxido de hidrógeno (H₂O₂; ecuación 5), generando los radicales hidroxilo HO• (Ecuación 6; Sharma *et al.*, 2018).



El ozono sufre fotólisis a una longitud de onda de 254 nm y cuenta con un coeficiente de extinción molar de $3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, además de absorber adecuadamente la luz UV en dicha longitud. La absorción del ozono presenta una rápida absorción de luz UV, debida a la longitud de onda que trabajan las lámparas de UV (254 nm). Además, debido al alto coeficiente de extinción molar a estas condiciones produce una rápida absorción de la luz UV y mayor absorción de HO^\bullet (Sharma *et al.*, 2018).

En proceso estándar para la ozonización puede manejarse por flujo continuo o lotes. La ozonización a flujo continuo consiste en un tanque generador de aire con ozono, un tanque contactor con difusores para inyectar el gas ozono en contracorriente con el efluente (Mathon *et al.*, 2021). De igual forma el proceso se realiza mediante la inyección del ozono mediante el ozonizador a presión hacia la tubería con el contaminante, el ozono se suministra debajo de la tubería por difusores porosos permitiendo burbujas dinas en el agua (Wang *et al.*, 2022).

Es importante controlar la generación del ozono para evitar su salida a la atmósfera evitando su contaminación. Los sistemas ozonización cuentan con extractores en la parte superior, que recolectan el ozono residual y dirigen hacia un equipo de destrucción, transformándolo en oxígeno, evitando sea liberado (Kosek *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2022).

El proceso por lotes se emplea en un tanque o recipiente que contiene las AR, este es alimentado con ozono a través de difusores cerámicos conectados a un generador de ozono (Mathon *et al.*, 2021).

2.1.2 Proceso fenton y foto fenton

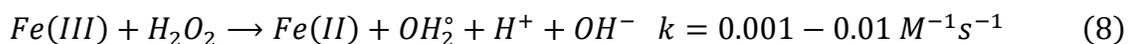
El uso del proceso fenton como proceso de tratamiento de aguas para la eliminación de MC y demás compuestos orgánicos ha aumentado en los últimos años. La amplia eficiencia de eliminación ha permitido realizar la modelización y estudio de esta

técnica, permitiendo el uso de la técnica en plantas piloto para el tratamiento de efluentes secundarios de aguas municipales (Soriano-Molina *et al.*, 2018).

De acuerdo con nuevos estudios, la degradación de MC presentó una mayor eficiencia de eliminación de contaminantes en comparación a otros POA. Los sistemas Fenton han demostrado una eficiencia superior a los procesos por ozono y fotooxidación, mostrando de 5 y un 40 % mayor a estos respectivamente además de un tiempo de reacción más corto y una menor dosis de reactivo (Liang *et al.*, 2021).

Por lo tanto, la oxidación de MC utilizando el método fenton es utilizada ampliamente en el tratamiento de aguas residuales. Mediante la reacción entre hierro y peróxido permitiendo la formación de los radicales hidroxilo que eliminan los MC en las AR.

El proceso Fenton se emplea para degradación de MC en escala demostrativa dentro de plantas piloto (Coha *et al.*, 2021). El mecanismo fenton consiste en la reacción del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y Fe (II) para generar HO^\bullet (Ecuación 7). Sin embargo, la recuperación de Fe (III) es complicada, debido a que la cinética de reducción de Fe (III) a Fe (II) es muy lenta (Ecuación 8; Duan *et al.*, 2021). La regeneración cíclica del Fe^{2+} puede ser estimulada con la ayuda de la radiación óptica, el potencial del electrodo y el ozono (Luo *et al.*, 2014).



El proceso Fenton, a pesar de presentar una eficiencia alta y mecanismo sencillo, puede ser alterado al cambiar las concentraciones de los reactivos, temperatura y además el pH del AR. Dado que, debe contar con condiciones ácidas, además, de generar gran cantidad de lodos con alta concentración de hierro, difíciles de eliminar (Wang and Zhuan, 2020).

Estos tratamientos mejoran la efectividad del proceso, además de que suelen ser más rápidos. Actualmente, la radiación UV se puede obtener mediante lámparas

especiales (Figura 10; Vieto, n.d.) o incluso obtenerla mediante luz solar, presentando una alternativa más económica para el proceso (Costa *et al.*, 2021).

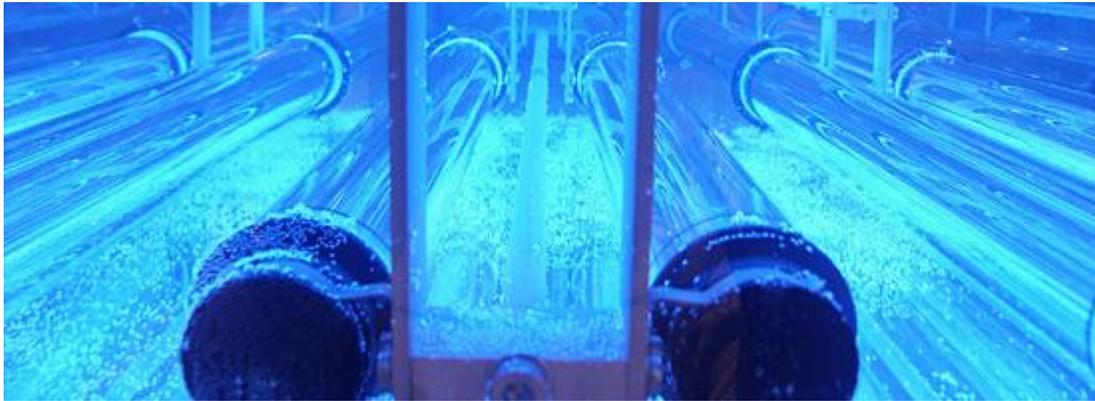
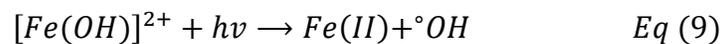


Figura 10: Lámparas de luz UV empleadas para el tratamiento de aguas residuales en tratamientos terciarios y en Procesos de oxidación avanzada (Vieto, n.d.).

El proceso foto-Fenton, es estudiado para la degradación de contaminantes orgánicos en efluentes de aguas residuales. Este se basa en el proceso fundamental de Fenton, y utiliza radiación óptica para generar los HO• (Costa *et al.*, 2021; Liang *et al.*, 2021). La eficiencia del proceso foto-fenton aumenta en comparación del fenton, eliminando prácticamente por completo MC en 35-40 min, a comparación del 60 % de eliminación por fenton en 180 trabajando con las mismas condiciones (Liang *et al.*, 2021).

El foto-fenton acelera la regeneración del Fe (II) en la reacción de Fenton (Thomas *et al.*, 2021a). En este proceso, se genera un complejo fotoactivo $[Fe(OH)]^{2+}$ de Fe (III), el cual se produce a pH de 2.8 (Soriano Molina, 2019). La presencia de la radiación UV el $[Fe(OH)]^{2+}$ se fotorreduce a Fe (II) (Ecuación 9), que es oxidado por el H₂O₂, en un ciclo redox (Figura 11; Thomas *et al.*, 2021a).



El pH de 2.8 garantiza una alta concentración de $[Fe(OH)]^{2+}$, siendo esencial para el proceso foto-fenton homogéneo. Con pH mayores a 4 se presenta un precipitado de

2020). En consecuencia, se han buscado alternativas para llevar este tratamiento en pH neutro o casi neutro.

Por lo que evitar la etapa de acidificación y neutralización supondría un menor impacto ambiental y costo de tratamiento (Antonopoulou *et al.*, 2021). Adicionalmente, y a pesar del alto índice de degradación de los MC, se han mencionado otros inconvenientes operativos, por ejemplo, la tasa de utilización del H_2O_2 es baja, lo que provoca una baja tasa de descomposición de los contaminantes por unidad de oxidante utilizado (Wang and Zhuan, 2020).

La degradación de MC mediante el proceso de foto-fenton se puede llevar a cabo en un reactor estilo batch. El reactor (Figura 12) es equipado con una lámpara de luz UV y un monitor de pH, además podría integrarse una recirculación del AR garantizando una mejor degradación (Liang *et al.*, 2021).

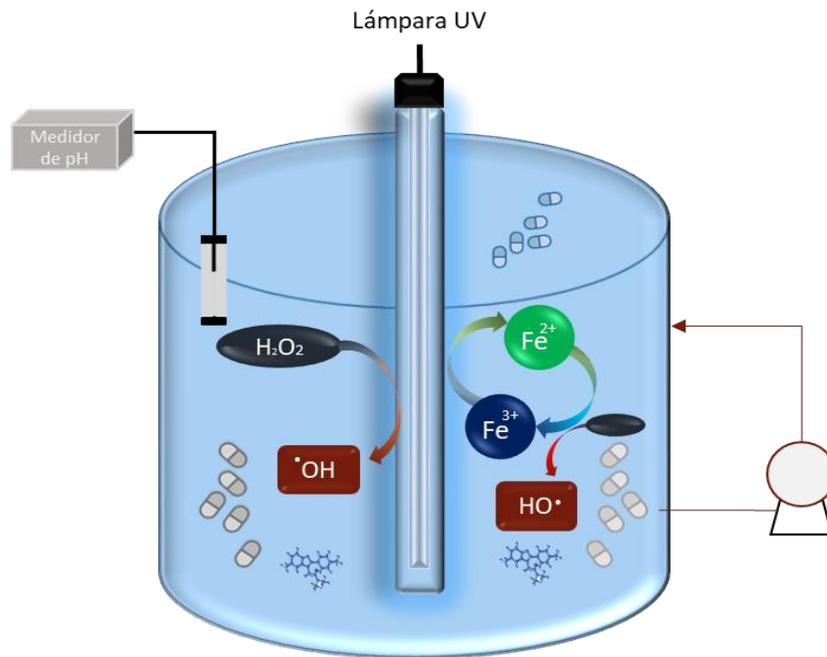


Figura 12: Mecanismo propuesto para un sistema Batch de Foto-Fenton, empleando lámparas de Luz UV y manejando un pH controlado, además, empleando recirculación para mejor rendimiento (Vona *et al.*, 2015).

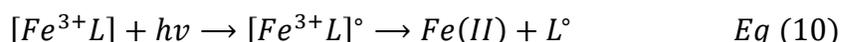
La radiación ultravioleta puede ser tomada de las lámparas UV, luz solar o de luz visible permitiendo oxidar a pH neutro (Liang *et al.*, 2021). Sin embargo, la radiación

puede provocar la descomposición de H_2O_2 (Liang *et al.*, 2021). En este sentido, se han planteado estrategias para operar el Foto-Fenton a un pH neutro (Antonopoulou *et al.*, 2021; Costa *et al.*, 2021; Soriano Molina, 2019).

A pesar de que se han realizado experimentos de foto-Fenton a pH neutro, la baja eficiencia que presentaron estos procesos debido a la precipitación del hierro, provocó la búsqueda de nuevas alternativas (Costa *et al.*, 2021; Papoutsakis *et al.*, 2015; Soriano Molina, 2019). Esto se hace añadiendo agentes complejantes del hierro (Clarizia *et al.*, 2017).

Los agentes complejantes de hierro permitirán que el procedimiento se mantenga de forma homogénea incluso en pH neutro (Soriano Molina, 2019). Estos complejos, pueden mostrar mayor absorbencia en la región UV-vis y pueden ser fotoquímicamente reactivos a través de la participación en transiciones de transferencia de carga ligante-metal (Papoutsakis *et al.*, 2015).

Estos compuestos deben presentar complejos de Fe(III) estables en la región de pH establecida, que permitan la absorción de la luz UV, y mediante reducciones fotoquímicas se genera el Fe(II), como se muestra en la ecuación 10.



Los policarboxilatos forman complejos estables con el Fe(III), absorber la luz en las regiones cercanas al UV y al visible y pueden someterse a la fotorreducción mediante una transferencia de carga ligante-metal (Clarizia *et al.*, 2017). Sin embargo, en este proceso es necesario contemplar la naturaleza del agente quelante debido a que podría presentar un daño en el medio.

Otra alternativa que ha demostrado efectividad es un proceso heterogéneo, utilizando catalizadores en el proceso lo cual presenta una amplia capacidad para la eliminación de MC en medios acuáticos (Ghenaatgar *et al.*, 2019). Debido a que este proceso puede manejarse en un pH neutro no requiere ajuste de pH (Coha *et al.*, 2021).

El proceso Fenton heterogéneo se realiza a un amplio rango de pH, el catalizador puede ser utilizado circularmente, lo que puede evitar la producción de lodos de hierro. Los catalizadores para este proceso suelen estar compuestos por: minerales de hierro (magnetita, goethita, ferrita), hierro cero-valente, materiales cargados de hierro y óxido de hierro (Carbón activado), óxidos metálicos y monometálicos (MnO_2 ; Wang and Wang, 2021; Wang and Zhuan, 2020).

Este proceso muestra ventaja en comparación al homogéneo, esto debido a que la presencia del catalizador proporciona una gran cantidad de sitios activos, causando un aumento en la concentración de $\cdot\text{OH}$ mediante la reacción de fenton o foto-fenton, y promoviendo la degradación de MC (Wang and Zhuan, 2020).

Los procesos heterogéneos, han demostrado su eficiencia de degradación de MC del tipo antibióticos; la Universidad de Tsinghua logro degradar el 84.29 % de lincomicina con una concentración de catalizador de 0.1 g/L (Wang and Zhuan, 2020). Además, la catálisis heterogénea ha demostrado que mejora la eficiencia en los POA (Ike *et al.*, 2019). Así mismo, el fenton heterogéneo tiene el potencial de recuperar fácilmente el catalizador después de la oxidación (Coha *et al.*, 2021).

Sin embargo, la cantidad de catalizador debe ser controlada, debido a que una sobredosis podría eliminar los $\cdot\text{OH}$ e impedir la eliminación de los contaminantes (Wang and Zhuan, 2020). Adicionalmente, el exceso de catalizador representaría un aumento en el costo del proceso (Yang *et al.*, 2019). De manera que, es necesario tener la cantidad adecuada de catalizador respecto a los MC a eliminar y un el catalizador adecuado, permitiendo una eliminación eficiente.

Estos sistemas se caracterizan por la generación de materia sólida como subproducto de residuo, siendo representada por lodos activados; estos son compuestos por alta cantidad de sales y especies ferrosas (Costa *et al.*, 2021). Las especies residuales necesitan ser tratadas para evitar una contaminación al medio. “Necesitando un ajuste de pH antes y después del tratamiento”, así como de un tratamiento posterior para eliminar el hierro residual en el efluentes y lodos (Levchuk *et al.*, 2014). De igual forma es se necesita un acondicionamiento de los lodos para su

adecuada disposición. La generación de los lodos puede ser evitada al emplear catalizadores heterogéneos; el hierro se fija en la superficie de un soporte (carbón activo, sulfato de aluminio, sílice, zeolitas), permitiendo recuperar el catalizador al término del proceso (Rubio-Clemente *et al.*, 2014).

2.2 Filtración por membrana

La ultrafiltración (UF) y nanofiltración (NF) son técnicas con una alta tasa de eliminación de contaminantes orgánicos, especialmente microcontaminantes (Fenyvesi *et al.*, 2020). La resistencia de algunos MC a los procesos biológicos, ozonización y foto-fentón permiten la aplicación de estas tecnologías para el tratamiento de AR. Además, estos métodos representan un menor costo energético y una menor tasa de toxicidad y pos tratamientos al agua (Fenyvesi *et al.*, 2020).

El proceso de membrana a utilizar dependerá del tamaño de la partícula o iones del contaminante que se desea eliminar (Fenyvesi *et al.*, 2020). Estos procesos suelen dividirse desde la microfiltración, la ultrafiltración, la nanofiltración y terminando en la ósmosis inversa (Deng, 2020). Las particularidades de cada proceso, como su capacidad de eliminación y tamaño de poro permitirán realizar un mejor tratamiento (Figura 13; Margaret *et al.*, 2017).

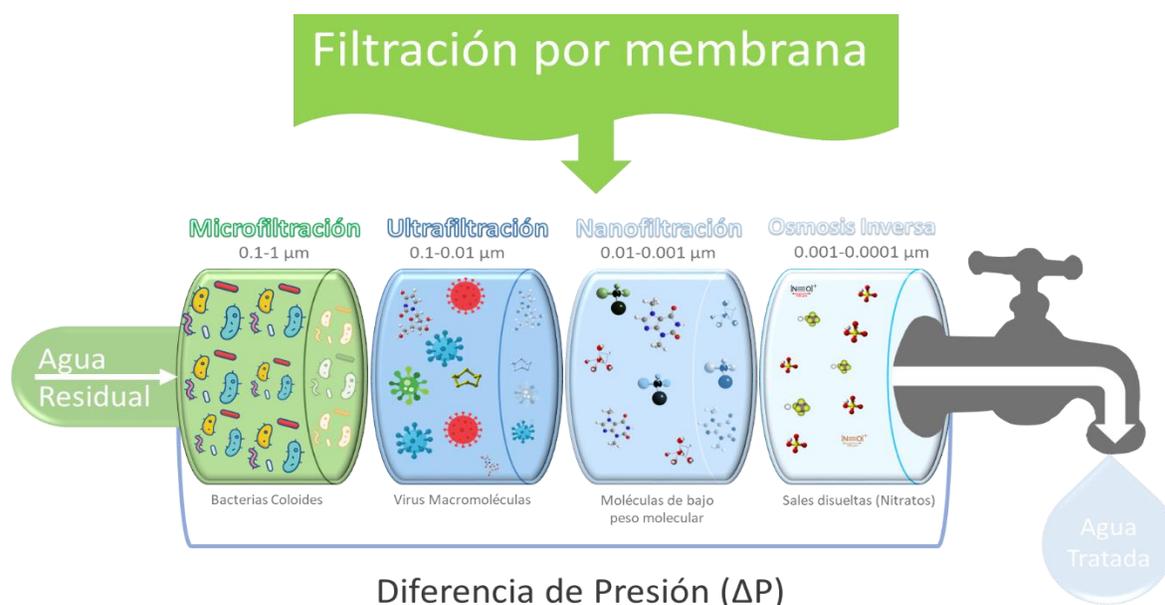


Figura 13: Procesos de filtración por membranas para el tratamiento de aguas residuales; microfiltración, la ultrafiltración, la nanofiltración y terminando en la ósmosis inversa (Margaret *et al.*, 2017).

La separación por membrana en la ultrafiltración y la nanofiltración es impulsada por la presión, siendo utilizadas en solitario o como combinación para el tratamiento de AR, consiguiendo un producto con menor concentración de contaminantes (Garcia-Ivars *et al.*, 2017). La presión es responsable de parte del funcionamiento de la membrana, generando una diferencia de presión que genere caudales suficientes para permitir el paso por los poros de las membranas (Sheng *et al.*, 2016a).

Al ser un proceso con un principio básico de separación física y un proceso dependiente del gradiente de concentración, las diferencias entre las membranas suele ser puntuales (Garcia-Ivars *et al.*, 2017). La principal diferencia entre las técnicas de UF y NF es el tamaño de poro de la membrana, este determinara que MC serian eliminados en la filtración (Fenyvesi *et al.*, 2020; Sui *et al.*, 2010). Las membranas de NF tienen un tamaño de poro 0.01 a 0.001 micras y las membranas de UF entre 0.01 y 0.1 μm (Fenyvesi *et al.*, 2020).

Estas técnicas se han estudiado con aguas sintéticas o aguas residuales reales provenientes de tratamientos secundarios (Garcia-Ivars *et al.*, 2017; Vona *et al.*, 2015).

La eliminación de MC por membranas puede ser afectada por las condiciones del medio acuoso, como el pH, la conductividad, concentración y temperatura (Vona *et al.*, 2015). La eficiencia de este método depende del Log k_{ow} (logaritmo del coeficiente de partición octanol-agua). Este se relaciona con la hidrofobicidad del contaminante y su adsorción en la superficie, mediante las membranas, se utiliza a menudo para describir el potencial de sorción de los contaminantes en el medio acuático (Vona *et al.*, 2015).

La materia orgánica natural impacta en la degradación de los MC la propensión a la adsorción en cuerpos adsorbentes, la transformación enzimática, el metabolismo y especialmente la tendencia a la coagulación. Pero, la información sobre la influencia de la materia orgánica en AR es limitada (Sheng *et al.*, 2016a). En la MF es posible eliminar pequeñas partículas y la UF macromoléculas, además de los MC (Sui *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2021).

La ultrafiltración es empleada para el tratamiento de AR y producción de agua potable eliminando la materia orgánica y los microcontaminantes. Esta técnica utiliza diferentes mecanismos como exclusión de tamaño/estérica, adsorción hidrofóbica y repulsión electrostática, entre otros (Vona *et al.*, 2015).

La nanofiltración es empleada para eliminar compuestos orgánicos de bajo peso molecular como pesticidas, disruptores endocrinos y fármacos. Su eliminación se lleva a cabo en diferentes mecanismos (Vona *et al.*, 2015). La nanofiltración cuenta con un tamaño de poro menor en comparación a la ultrafiltración elevando el consumo de energía (Sheng *et al.*, 2016a).

La filtración es principalmente iniciada con la adsorción de diferentes contaminantes con naturaleza hidrofóbica o con fuertes características de enlace de hidrógeno. La eliminación también se produce por el rechazo en estado estacionario del contaminante; esto puede ser a causa de efectos estéricos para los solutos no cargados o a la combinación de efectos estéricos y electrostáticos para los solutos cargados (Vona *et al.*, 2015).

El rechazo de moléculas orgánicas no cargadas es influenciado por el impedimento estérico. Los rechazos a moléculas cargadas puede ser representado por interacciones electrostáticas con las membranas cargadas (Sheng *et al.*, 2016a).

La eliminación de MC por estos mecanismos puede causar afectaciones en el pH y contenido orgánico del agua (Vona *et al.*, 2015). Además, la filtración por membrana puede presentar inefectividades debido a la limitada capacidad de retención de las membranas, así como al ensuciamiento de las mismas. También, la estructura en que se acomodan los poros en la membrana suele ser un factor que afecte la eliminación del contaminante (Sheng *et al.*, 2016a).

Las membranas utilizadas (Figura 14) para estos procesos son el principal factor en la eficiencia sobre la eliminación, considerando el material de fabricación y el peso molecular de corte y el área efectiva de la membrana. Estas membranas presentan

dos lados principales: lado de la filtración y el lado de la alimentación (Vona *et al.*, 2015).



Figura 14: Membrana polimérica para ultrafiltración en AR de 30 nm (Pentair X-Flow, n.d.)

Las membranas de UF y NF están fabricadas de materiales poliméricos y en casos especiales de membranas poliméricas modificadas con partículas inorgánicas (García-Ivars *et al.*, 2017).

También se han manejado el uso de membranas cerámicas para el tratamiento de aguas contaminadas con fármacos. Estas membranas presentan una mejor estabilidad térmica, alta resistencia química y biológica, además de un rango mayor de pH para su manejo. El impedimento del uso de las membranas cerámicas es su alto costo en comparación de las poliméricas (García-Ivars *et al.*, 2017).

El sistema estándar de filtración (Figura 15) se compone de un tanque de alimentación con una temperatura controlada, un medidor de pH, un pefiltro que evita la contaminación de la bomba, una bomba volumétrica e instrumentos de medición de pH, temperatura y presión (García-Ivars *et al.*, 2017).

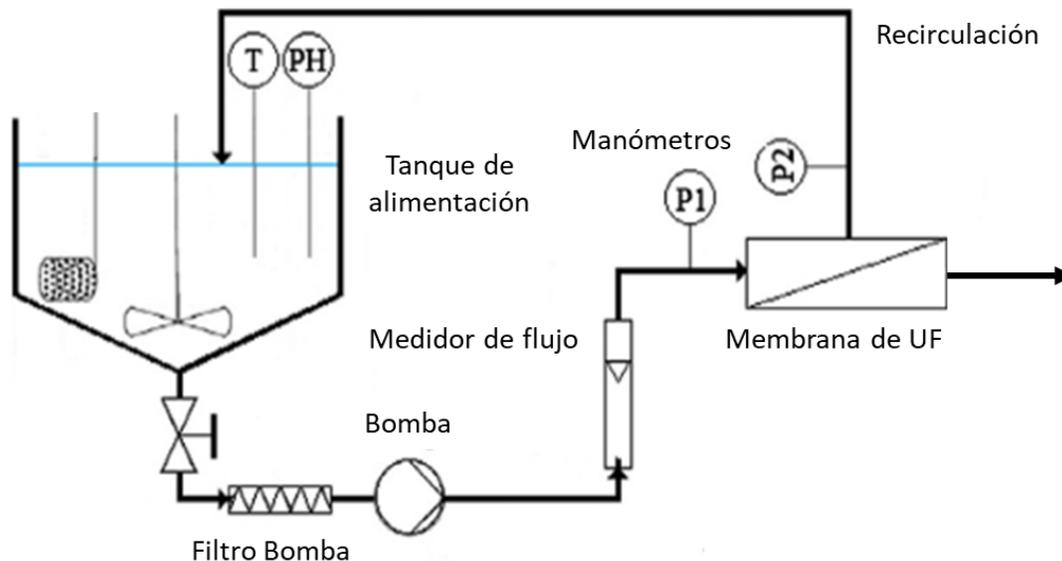


Figura 15: Diagrama de sistema estándar de ultrafiltración en una planta de tratamiento de aguas residuales. Empleando una bomba para crear las diferencias de presión en la membrana (García-Ivars et al., 2017).

Las sustancias de mayor tamaño que los poros de la membrana son retenidas totalmente, e incluso algunas sustancias más pequeñas que los poros también pueden ser retenidas parcial o totalmente dependiendo de la selectividad de la membrana (Sheng et al., 2016a).

La UF y NF han sido estudiados para aumentar su efectividad al combinarlas con otras técnica, permitiendo una mayor capacidad de eliminación. Esta combinación ha demostrado mayor eficiencia, obteniendo el 99 % de eliminación en estudios recientes (Sheng et al., 2016a).

2.3 Adsorción con carbón activado

La adsorción es la técnica con mayor uso en la eliminación de MC (Sheng et al., 2016a). La adsorción por carbón activado puede utilizar la coagulación como proceso de pretratamiento, permitiendo una pequeña eliminación de productos farmacéuticos (MC) (Sheng et al., 2016a).

La capacidad de eliminación de los MC mediante el carbón activado depende de la dosis utilizada y el tiempo de contacto, además de las propiedades fisicoquímicas del contaminante (solubilidad en agua, polarizabilidad, hidrofobicidad, tamaño, carga, aromaticidad y la presencia de grupos funcionales específicos; Sheng et al., 2016a).

La adsorción por carbón activado (CA) es empleada para la eliminación de sustancias orgánicas y sintéticas para el tratamiento de agua potable. La adsorción por CA puede aplicarse a concentraciones bajas de contaminantes, presenta fácil operación y permite llevarse a cabo en lotes y flujos continuos. Además, el CA permite una regeneración y reutilización (Vona *et al.*, 2015).

Sin embargo, según el conocimiento de los autores, se ha proporcionado muy poca información sobre el uso de la dosis óptima de CAP para tratamiento de aguas residuales municipales para eliminar contaminantes farmacéuticos (Sheng *et al.*, 2016a). El uso de carbón activado como tratamiento para la eliminación de MC, presenta ventajas como puede ser empleado a bajas concentraciones, es de fácil operación, y presenta regeneración (Vona *et al.*, 2015).

El área superficial alta, alto grado de microporosidad y propiedades químicas superficiales desarrolladas convierten al CA un adsorbente apto para la eliminación de MCF. La superficie mayormente hidrofóbica del CA permite una mayor adsorción de los contaminantes. Además, esta superficie puede contener grupos funcionales provenientes de la activación, estos contienen principalmente oxígeno e hidrógeno (Sheng *et al.*, 2016a).

Los grupos funcionales presentes dependen de las condiciones en las que se realizó la activación, contribuyendo al pH de la superficie, influyendo en las interacciones con los compuestos adsorbidos. La presencia de grupos funcionales de oxígeno en la superficie del CA desempeña un papel importante en la adsorción y el mecanismo de eliminación (Vona *et al.*, 2015).

El carbón activado puede producirse a partir de varios materiales carbonosos incluyendo madera, carbón, lignina y cáscaras de coco. Otras propiedades importantes de los CA son: la distribución del tamaño de los poros, el contenido de cenizas y el pH (Vona *et al.*, 2015).



Figura 16: Carbón activado en polvo (CAP) y carbón activado granular (CAG), utilizados en el tratamiento de aguas (Carbons, 2022).

El carbón activado es utilizado en dos formas diferente: carbón activado en polvo (CAP) y carbón activado granular (CAG), las diferencias de partículas se pueden observar en la figura 16. La eficiencia de ambos tipos de CA se ha estudiado demostrando una capacidad apta para la eliminación de MC (Vona *et al.*, 2015).

La eliminación de compuestos orgánicos mediante CAP permite una eficiencia con una presencia de altas tasas de contaminantes o bajas tasas. El CAG es empleado en filtros de lecho empacado, permitiendo el paso de las AR en su interior, pero, compuestos altamente hidrofílicos pueden romper el filtro rápidamente a comparación de los contaminantes hidrofóbicos (Vona *et al.*, 2015).

En ambos casos la eliminación de MC muestra un potencial alto, aunque la regeneración del CAP es más sencilla a la regeneración/reemplazo del CAG. El CAG se regenera *ex situ* mediante calentamiento o vaporización, al terminar la vida útil del CA. Al final, es gestionado como residuo sólido municipal e incinerado (Vona *et al.*, 2015).

Capítulo 3

Eliminación de fármacos en efluentes de PTAR

La eliminación de microcontaminantes ha sido estudiada mediante diferentes tratamientos de aguas residuales y de purificación. A pesar de ser contaminantes que representan un impacto significativo en los medios acuosos sus estudios son comúnmente en plantas piloto e incluso a escala laboratorio.

La eliminación de estos MCF es mediante tratamientos secundarios y terciarios, debido a las características de estos. Para el desarrollo de esta tesis se analizaron 33 artículos para el monitoreo de las concentraciones de los MC. Los artículos revisados, para el monitoreo, provenían de 17 países de todo el mundo; 1 Australia, 2 Brasil, 2 Canadá, 3 China, 1 Estados Unidos, 5 España, 6 Francia, 2 Grecia, 1 Hungría, 1 India, 1 Irán, 1 Italia, 1 Malasia, 2 Países Bajos, 2 Serbia, 2 Singapur, 1 Sudáfrica (Figura 17).

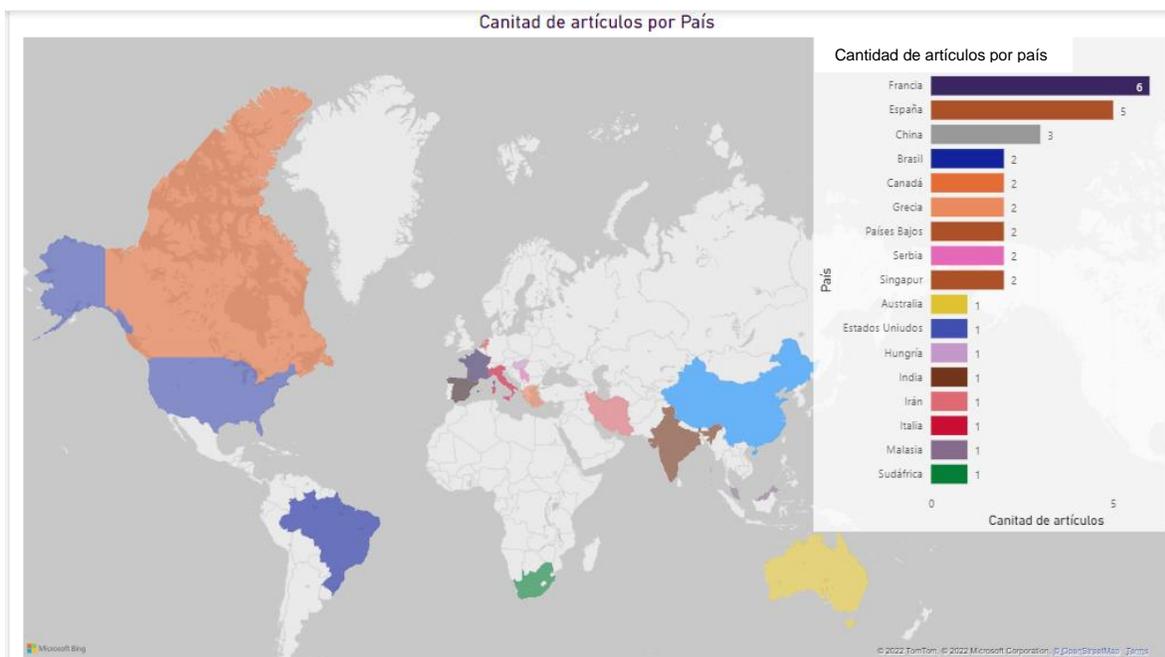


Figura 17: Número MC más comunes que son monitoreados en el mundo.

Dentro de estos países, se observó una gran diferencia respecto a la cantidad de MC monitoreados y presentes en sus AR. Observando la figura 17, se aprecia que los países que presentaron mayor presencia fueron: Francia, España y Singapur. Estos datos podrían deberse al amplio uso de fármacos para el tratado de enfermedades como al mal o nulo tratamiento que obtienen las AR enfocado a los MC.

Posteriormente, se recopiló la información de ciertos MC del tipo farmacéutico, pertenecientes a los antiinflamatorios. Se observa en la figura 18 que el promedio de MC con mayor presencia en los cuerpos acuíferos fue el naproxeno en un 31% seguido del ácido acetilsalicílico (20%) y acetaminofén (16%). Así mismo, se notó una menor presencia del ketoprofeno, bisfenol A, indometacina y dexametasona, todos con una presencia global menor al 5%.

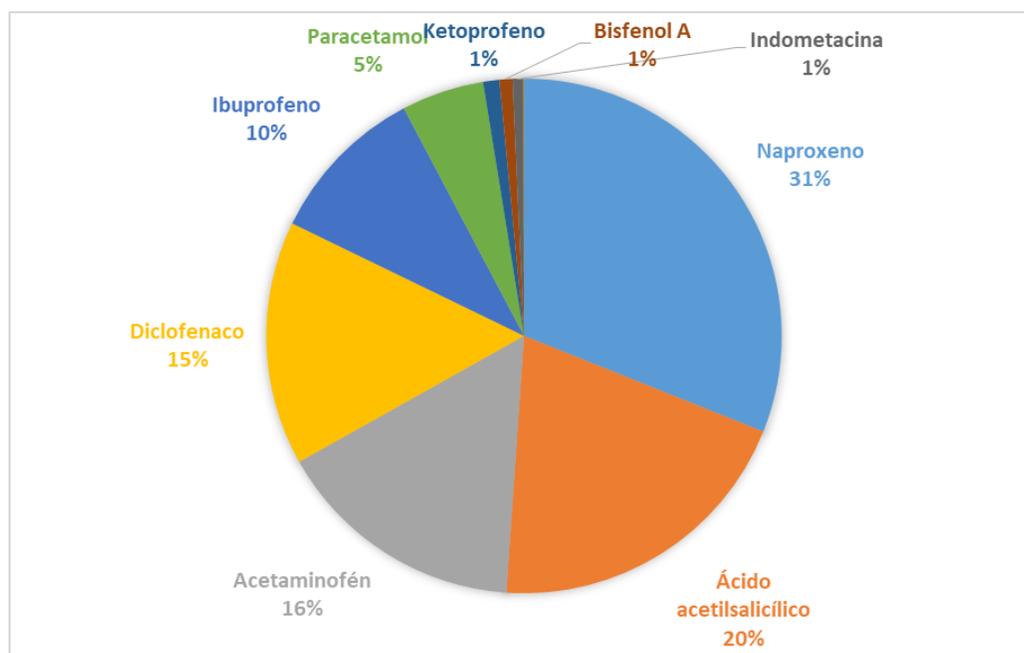


Figura 18: Promedio de MC en cuerpos acuíferos (ng/L) consultados.

Dentro de esos artículos, solo 18 se enfocan en un tratamiento especial para la eliminación de los MC. Se tienen que 7 ofrecieron un tratamiento secundario, de los cuales 1 es de Australia, 2 de Francia, 2 de España, 1 de Italia y uno de Singapur. Por otra parte, se presentaron 11 artículos que eliminan los MC mediante tratamientos terciarios, como la absorción, filtración y procesos avanzados de oxidación.

De acuerdo con la figura 18 se observa que los fármacos con mayor presencia en los estudios y mayor monitoreo son de la familia de analgésicos siendo el Naproxeno, el ácido acetilsalicílico y el acetaminofén los contaminantes elegidos para realizar el monitoreo.

Por lo tanto, se nota una alta presencia de estos contaminantes, a causa de esto, se realizará el análisis de la presencia y eliminación de estos fármacos por medio de los métodos redactados anteriormente.

3.1 Monitoreo de presencia de microcontaminantes fármacos en cuerpos acuáticos.

La presencia de los fármacos en los cuerpos de agua es principalmente debido al malo o nulo tratamiento de las AR (Arzate *et al.*, 2020; Sheng *et al.*, 2016b). Además, el principal vertimiento de estos MC es mediante los desechos metabólicos, debido a que no se procesó completamente el medicamento o a un uso excesivo del mismo (Costa *et al.*, 2021). El monitoreo y tratamiento de estos contaminantes se considera de una importancia emergente debido a las consecuencias que tienen en los cuerpos de agua.

Mediante una búsqueda bibliográfica y a una selección de artículos publicados en los últimos 10 años se ha logrado determinar los espacios en los cuales se encuentra la presencia de los MCF. La tabla 6 se basa en los contaminantes que se han encontrado con mayor presencia en los artículos consultados, e igualmente en los métodos de eliminación previamente redactados.

El estudio de los microcontaminantes se ha llevado mediante una caracterización de muestras recolectadas de ARM, ARH e incluso de cuerpos acuáticos como estanques, ríos, lagos y mares (Coha *et al.*, 2021; Madikizela *et al.*, 2017; Mathon *et al.*, 2021)

Tabla 6: Concentraciones y lugar de obtención de la muestra de los medicamentos presentes en las aguas residuales.

Lugar de Recolección	Tratamiento aplicado	Compuesto	Concentración (ng/L)
Aguas residuales domésticas de los barrios adyacentes a la Universidad Politécnica de Cataluña, España (zonas residenciales) ¹	Estanques de algas de alta tasa	Paracetamol	1579.38
		Ácido acetilsalicílico	845.44
		Diclofenaco	793
		Ibuprofeno	4731
Aguas residuales hospitalarias del Hospital San Joan de Deu (Barcelona, España) ²	Biorreactor de membrana	Paracetamol	20000
		Diclofenaco	951
		Ibuprofeno	20000
Aguas residuales de China, EU, Suiza Grecia, Corea, RU ³	Carbón activado en polvo	Ibuprofeno	4
Aguas residuales de Grecia, Corea, España, Suiza, Reino Unido ³	Biorreactor de membrana	Naproxeno	2
Aguas residuales de Grecia, España, Reino Unido ³	Procesos de membrana	Ácido acetilsalicílico	580
Planta de tratamiento de aguas residuales "Les Bouillides" en Sophia Antipolis, Francia ⁴	Ozonización directa e indirecta y proceso de ozonización a escala real.	Diclofenaco	0.1
		Paracetamol	1
Planta municipal de tratamiento de aguas residuales de Vodokanal Sombor en Serbia ⁵	La adsorción con carbón activado en polvo (CAP), y la combinación de CAP/ultrafiltración (CAP/UF).	Diclofenaco	500
		Ibuprofeno	11000
Planta municipal de tratamiento de aguas residuales de España, que trata las aguas residuales y recibe entradas de invernaderos locales, industria del plástico y hospitales ⁶	Proceso foto-Fenton.	Paracetamol	170
		Naproxeno	210
Plantas de tratamiento de aguas residuales ⁷	Biorreactores de membrana	Acetaminofén	1000
		Ácido acetilsalicílico	61000
		Diclofenaco	11000
		Ibuprofeno	9700
		Naproxeno	15600
Plantas de tratamientos de aguas residuales ⁸	Ozonización con carbón activado	Acetaminofén	550
		Diclofenaco	770000

	biológico y procesos de oxidación avanzada.	Ibuprofeno	340
Aguas residuales de RU, Grecia, Corea España, suiza, EU ⁹	Adsorción de carbón activado	Diclofenaco	1.1

¹(García-Galán *et al.*, 2020) ²(Mir-Tutusaus *et al.*, 2017) ³(Luo *et al.*, 2014) ⁴(Mathon *et al.*, 2021) ⁵(Bogunović *et al.*, 2021) ⁶(Costa *et al.*, 2021) ⁷(Verlicchi *et al.*, 2012) ⁸(Deng, 2020) ⁹(Luo *et al.*, 2014)

En la tabla 6 se recolectaron los datos de las concentraciones de MCF, provenientes de dos tipos de cuerpos acuíferos: presentes en efluentes de un tratamiento secundario, en aguas residuales hospitalarias o municipales (Balakrishna *et al.*, 2017; Pérez-Alvarez *et al.*, 2018; Sheng *et al.*, 2016b).

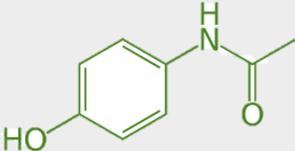
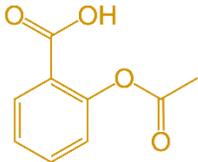
a. Medicamentos con mayor presencia.

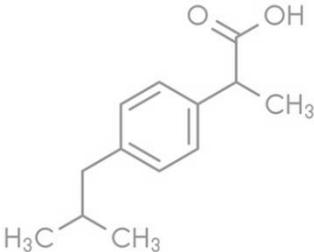
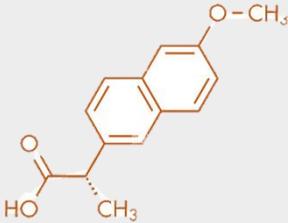
La presencia de los microcontaminantes fármacos en estas AR ha influido en un aumento del monitoreo y tratamiento de estos. Durante la investigación de los tratamientos empleados para la eliminación de los microcontaminantes fármacos se logró observar que la mayor presencia y estudio de estos se presenta en fármacos del tipo antiinflamatorio (Aemig *et al.*, 2021; Guiloski *et al.*, 2015; Mathon *et al.*, 2021; Peysson and Vulliet, 2013).

La presencia de estos MCF se puede atribuir que al ser medicamentos con un alto uso a nivel mundial, y ser deficientemente degradados dentro del cuerpo y posteriormente desalojados en las AR mediante residuos biológicos hacen que su consumo aumente en los próximos años (Van der Aa *et al.*, 2011). Además, se podría considerar que su constante presencia en los artículos se debe a la cantidad de información y estudios aplicados a estos fármacos, a causa de que son medicamentos con fácil acceso para la población y son altamente empleados (Van der Aa *et al.*, 2011).

Los estudios realizados en las PTAR indican que entre los antiinflamatorios más detectados en los influentes se encuentran: el paracetamol, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno y el ácido acetilsalicílico (Tabla 7). Mostrándose en mayor cantidad al momento de realizar el muestreo y caracterización del agua.

Tabla 7: Concentraciones de microcontaminantes fármacos con mayor frecuencia de tratamiento en los estudios.

Medicamento	Compuesto	Tratamiento	Concentración (ng/L)
Paracetamol		Biorreactores de membrana ⁷	1000
		Procesos de oxidación avanzada ⁸	550
		Estanques de algas de alta tasa ¹	1579.38
		Proceso foto-Fenton ⁶	170
		Ozonización directa e indirecta ⁴	1
		Biorreactor de membrana ²	20000
		Proceso Electro-Fenton ⁹	11500
Ácido acetilsalicílico		Biorreactores de membrana ⁷	61000
		Estanques de algas de alta tasa ¹	845.44
		Proceso Electro-Fenton ⁹	100000
		Procesos de membrana ³	580
Diclofenaco		Adsorción de carbón activado ³	1.1
		Biorreactores de membrana ⁷	11000
		Estanques de algas de alta tasa ¹	793
		Ozonización y Procesos de Oxidación Avanzada ⁸	770000
		Proceso Electro-Fenton ⁶	100
		La adsorción con carbón activado en polvo/ultrafiltración ⁵	500
		Biorreactor de membrana ²	951
		Ozonización directa e indirecta ⁴	0.1

Ibuprofeno		Biorreactores de membrana ⁷	9700
		Carbón activado en polvo ³	4
		Estanques de algas de alta tasa ¹	4731
		Ozonización y Procesos de Oxidación Avanzada ⁸	340
		Proceso Electro-Fenton ⁶	170
		La adsorción con carbón activado en polvo/ultrafiltración ⁵	11000
		Biorreactor de membrana ²	20000
Naproxeno		Biorreactores de membrana ⁷	15600
		Biorreactor de membrana ³	2
		Proceso de oxidación avanzada; Oxidación anódica y Proceso Electro-Fenton ⁹	1790
		Proceso foto-Fenton ⁶	210

¹(García-Galán *et al.*, 2020) ²(Mir-Tutusaus *et al.*, 2017) ³(Luo *et al.*, 2014) ⁴(Mathon *et al.*, 2021) ⁵(Bogunović *et al.*, 2021) ⁶(Costa *et al.*, 2021) ⁷(Verlicchi *et al.*, 2012) ⁸(Deng, 2020) ⁹(Feng *et al.*, 2013)

En el manejo de las muestras recolectadas de AR, en su mayoría se utilizaron estándares básicos para el tratamiento de la muestra y su preservación. En muestras tomadas del ARH se recolectaron del alcantarillado del Hospital San Juan de Deu en Barcelona, (Mir-Tutusaus *et al.*, 2017).

Las muestras fueron recolectadas en un rango de dos a cuatro ocasiones antes de cada experimento, permitiendo un mejor monitoreo de los MC. Además, las muestras fueron almacenadas a bajas temperaturas de aproximadamente de 4 °C.

Las caracterizaciones de cada AR fueron realizadas en los artículos mediante métodos convencionales y recopilados en la tabla 8.

Tabla 8 Características fisicoquímicas de muestras de aguaresiduales con presencia de microcontaminantes

Agua Residual	pH	Conductividad mS/cm	Absorbancia A 650 nm	SST mg/L	DQO mgO₂/L	DBO mgO₂/L
<i>AR de Hospital San Juan de Deu en Barcelona</i> ¹	8.7	1.99	0.265	193	1012	-
Plantas de tratamientos de aguas residuales ²	6.9 – 8.8	2.0	0.3	-	180	13
<i>Planta municipal de tratamiento de aguas residuales de Vodokanal Sombor en Serbia</i> ³	8.3	-	-	924	564	-
Planta de tratamiento de aguas residuales El Bobar en España ⁴	7.5	1.49	-	-	49.5	14.7
<i>Aguas residuales domésticas de los barrios en la Universidad Politécnica de Cataluña, España</i> ⁵	8.3	-	0.2	110	199	7.1

¹(Mir-Tutusaus et al., 2017) ²(Verlicchi et al., 2012) ³(Bogunović et al., 2021) ⁴(Arzate et al., 2020) ⁵(García-Galán et al., 2020)

Como se observa en la tabla 7 y 8 las características en las aguas residuales así como la cantidad de los MCF varía en función al lugar de proveniencia del AR. Las cantidades de MC son mayores en AR sin un tratamiento previo como lo son las aguas residuales hospitalarias y las AR municipales. Las diferencias de concentración de los MCF se pueden atribuir a los tratamientos aplicados, principalmente secundarios, a los que fueron sometidas las AR, donde se eliminó una cantidad del contaminante o se

degrada en el medio (Bogunović *et al.*, 2021; Costa *et al.*, 2021; Fenyvesi *et al.*, 2020; Martín *et al.*, 2012; Sui *et al.*, 2010; Tran and Gin, 2017).

Para la cuantificación de las muestras de aguas residuales puede ser necesario un pre tratamiento que se aplicó basándose en las características del agua madre de donde se tomó la muestra. El principal pre-tratamiento aplicado para la cuantificación de la muestra dentro los artículos fue la filtración, variando de muestra en muestra (Garcia-Ivars *et al.*, 2017; Lishman *et al.*, 2006; Sheng *et al.*, 2016a).

Para la cuantificación de los productos farmacéuticos fue mayoritariamente utilizada mediante cromatografía líquida de ultra rendimiento (UPLC) y cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) (Arsand *et al.*, 2013; Gracia-Lor *et al.*, 2012; Houtman *et al.*, 2020; Sui *et al.*, 2010; Vona *et al.*, 2015). Para su análisis se emplearon los cromatogramas utilizando compuestos de grado analítico para generar las curvas de calibración y calcular la concentración (Arsand *et al.*, 2013; Gracia-Lor *et al.*, 2012; Vona *et al.*, 2015).

Los cromatógrafos estaban compuestos de un columna cromatográfica de (aproximadamente de 30 m, 2.1 mm y 1.7 mm) y un caudal entre 0.33 mL/min y 0.50 mL/min. Los cromatógrafos se encontraba acompañado de un espectrómetro de alta resolución, permitiendo la detección y cuantificación del medicamento y sus compuestos generados (Mathon *et al.*, 2021).

Algunos de los equipos que se emplean para la detección de estos contaminantes son el cromatógrafo líquido de ultra rendimiento ACQUITY H-Class de Waters, espectrómetro de masas de alta resolución Xevo G2-S y el cromatógrafo Infinity Series 1200 (Arzate *et al.*, 2020; Gracia-Lor *et al.*, 2012; Mathon *et al.*, 2021). Estos equipos son utilizados en conjunto para la detección de los fármacos dentro de los artículos.

Para el análisis de los datos se empleó software para una obtención exacta de los compuestos; son el TargetLynx for MassLynx 4.1, software Analyst 1.5.1, MultiQuant 3.0.1, donde se introducen los datos brutos adquiridos procesando los

compuestos madre. El uso de la UPCL junto al espectrómetro de alta resolución permite obtener concentraciones de los MC con bajos límites de cuantificación (Mathon *et al.*, 2021).

Las diferencias entre la caracterización de la muestra y cuantificación de los contaminantes está relacionada a la proveniencia del agua. Estas diferencias se encuentran los tratamientos dentro de la planta residual, el origen de las aguas tratadas, la calidad del agua y el lugar o fase de donde se realiza el muestreo.

Con una caracterización exacta de las muestras se facilita el proceso experimental dentro de los estudios para la eliminación de los contaminantes. Permitiendo una mejor propuesta del tratamiento, estabilizando las variables y condiciones ideales que permitan una mejor eliminación.

3.2 Condiciones empleadas en los diferentes tratamientos

Los microcontaminantes, como los productos fármacos son comúnmente encontrados en aguas residuales municipales tratadas, como se observa en la tabla 7. El tratamiento de estos microcontaminantes ha sido estudiado recientemente, siendo los MC parte de los contaminantes de preocupación emergente.

Conforme a los artículos estudiados y analizados durante este trabajo se han observado múltiples métodos de tratamiento de MC. Estos tratamientos provienen de tratamientos especializados o tratamientos secundarios presentes en una PTAR, que fueron replanteados y caracterizados para enfocarse en la eliminación de los MC.

La aplicación de los tratamientos enfocados para la eliminación de MCF es comúnmente empleando el tratamiento en solitario o un conjunto de estos, que permiten una mayor eficiencia en la eliminación. Durante el análisis empleado en este trabajo se revisaron tratamientos en solitario como tratamientos compuestos y complementados enfocados en la eliminación de MC.

En la tabla 9 se encuentran los tratamientos estudiados para la eliminación de los MCF, estos tratamientos se caracterizan por emplear una eliminación de los fármacos en efluentes provenientes de PTAR o ARH. Las técnicas empleadas fueron detalladas anteriormente en este escrito; los tratamientos fueron empleados en su mayoría de forma solitaria como un conjunto de estos.

La tabla 9 presenta las particularidades generales de los procesos, permitiendo observar el tipo de tratamiento empleado, pH, volumen tratado, tipo de tratamiento, temperatura y flujos empleados dentro del reactor. La escala en la que se llevaron a cabo los procesos de tratamiento representa una variable importante debido a que influye en el volumen a tratar.

Un tratamiento a escala laboratorio permite un manejo de las variables experimentales con mayor precisión a un experimento de planta piloto. Además, los tratamientos en plantas piloto suelen emplear equipos previamente instalados a los cuales se les debe adecuar el tratamiento permitiendo que influyera en sus resultados.

Los pre-tratamientos empleados son utilizados para aumentar la eficiencia de los tratamientos principales; eliminando compuestos que afecten la degradación de compuestos y permitiendo un medio en el agua adecuado para el proceso. Los principales pre-tratamientos que se emplearon fueron decantadores primarios, filtros y técnicas de coagulación y floculación (Arzate *et al.*, 2020; Bogunović *et al.*, 2021; Mathon *et al.*, 2021; Mir-Tutusaus *et al.*, 2017).

En los procesos biológicos (biorreactores y estanques de algas) el uso de la coagulación-floculación, decantadores y filtros es aplicado para reducir la carga microbiana del AR a tratar, permitiendo una mejor actividad del hongo, algas o componente biológico en el reactor (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018, 2017).

Tabla 9. Particularidades experimentales dentro de cada artículo, pH, elujos, pretratamiento, escala de tratamiento.

Tratamiento	Tipo de Reactor	Volumen de Reactor	Temperatura del reactor	Flujo del influente	Escala	Tiempo de residencia hidráulica (TRH)	Pretratamiento	pH
Biorreactor de lecho fluorizado fúngico continuo ¹	Reactor batch en paralelo	15L	25 C	NA	Piloto	3 días	Coagulación-floculación 29 días	4.5
	Ozonización directa e indirecta ²	34L	21 C	60 L/h	Laboratorio	15 min	Decantador primario y biofiltros aireados para eliminar la materia orgánica o el amonio.	6.7-7.2
Ozonización directa e indirecta ³	Reactor semilotes	2L	-	60L/h	Laboratorio	28 min	NA	6.9-8.8
Proceso Electro-Fenton ⁴	Reactor abierto de PVC	90L	21 C	NA	Planta piloto en la Plataforma Solar de Almería en Tabernas, España	120 min	Filtro de arena, seguido de filtros de cartucho de 25 µm y 5 µm	6.5-8.5
Carbón Activado/coagulant ⁵	Reactor Lotes	500 mL	22.6 C	NA	Laboratorio	60 min	Filtros de nitrato de celulosa de 0.45 µm	7.4
Carbón activado/Ultrafiltración ⁶	Reactor Lotes	25 L	20.7 C	15 L/h	Planta piloto a escala de laboratorio	30 min	Filtros de nitrato de celulosa de 0.45 µm	7.4
Fenton-EDTA ⁷	Reactor abierto de PVC	16L	25.6 C	2.8 y 22.5 mL/min	Planta piloto en el Centro de Investigación en Energía Solar en Almería, España	240 min	NA	8.1
Estanques de algas de alta tasa ⁸	Reactor abierto	740 L	20.8 C	111.7 L/día	Planta piloto en la Universidad Politécnica de Cataluña-Barcelona, España	4.5 días	Decantador primario	8.3-9.2

¹(Mir-Tutusaus *et al.*, 2017) ²(Mathon *et al.*, 2021) ³(Deng, 2020) ⁴(Costa *et al.*, 2021) ⁵(Verlicchi *et al.*, 2012) ⁶(Bogunović *et al.*, 2021) ⁷(Arzate *et al.*, 2020) ⁸García-Galán *et al.*, 2020)

Los filtros como pretratamiento permiten eliminar materia que entra en contacto con compuestos esenciales en el tratamiento (Arzate *et al.*, 2020; Bogunović *et al.*, 2021). Los pre-tratamientos dentro de POA son tratados principalmente para eliminar materia orgánica y compuestos que entren en contacto con los radicales hidroxilos, impidiendo la degradación de los compuestos (Arzate *et al.*, 2020; Mathon *et al.*, 2021; Sui *et al.*, 2010).

Los procesos biológicos fueron empleados en plantas piloto por lo que su tratamiento fue en mayor escala. De igual forma, el tiempo de reacción y por el cual fue llevado el tratamiento fue el de mayor duración, empleando de 2 a 4 días (tabla 9). La duración de los procesos biológicos permitió una mayor degradación de los contaminantes debido a que el crecimiento de la materia microbiana se veía favorecido (García-Galán *et al.*, 2020; Mir-Tutusaus *et al.*, 2017).

Para los procesos biológicos es necesario el uso de un componente microbiano, el cual metaboliza los contaminantes dentro del reactor. En el biorreactor de lecho flurizado fúngico se emplearon hongos de podredumbre blanca los cuales necesitan un pH ácido para su crecimiento (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018, 2017). Para el crecimiento de los hongos se empleó un medio de cultivo, previamente enriquecido y adecuado con medio definido (glucosa, macronutrientes, micronutriente, NH₄Cl y tiamina; Mir-Tutusaus *et al.*, 2017).

Para el crecimiento y mantenimiento de los hongos se empleó una tasa de aireación de 0.8 L/min (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018, 2017). El tiempo de operación del Biorreactor estudiado fue de 3 días, el reactor se mantuvo estudiando durante 28 días para la obtención de datos manteniendo las condiciones de crecimiento del organismo (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018, 2017).

En un estudio de tratamiento mediante estanque de algas de alta carga se emplearon las microalgas verdes *chlorella sorokiniana*, estas microalgas se caracterizan por su crecimiento en aguas de baja calidad (García-Galán *et al.*, 2020). Por lo tanto, las microalgas se desarrollan en el efluente a causa de los nutrientes presente produciendo oxígeno (García-Galán *et al.*, 2020). El oxígeno permite la

respiración de las bacterias heterótrofas, que son capaces de metabolizar la materia orgánica (García-Galán *et al.*, 2020).

Este sistema consiste en un canal poco profundo donde se permite el crecimiento de las microalgas y bacterias. El estanque consistía de 470 L (superficie de 1.54 m², 0.3 m de profundidad) y contaba con un conjunto de paletas a 5 rpm aproximadamente en el centro del estanque, permitiendo la mezcla correcta dentro del reactor. El sistema trabajo con un tiempo de retención hidráulica de 4.5 días y para su muestreo se mantuvo funcionando por 2 semanas (García-Galán *et al.*, 2020).

El uso de absorción con carbón activado es empleado junto a dos técnicas diferentes como métodos complementarios. Trabajando coagulación/absorción (CAP/coagulación) con carbón activado en polvo y absorción con carbón activado en polvo/ultrafiltración (CAP/UF). Para un estudio con el proceso de absorción, se empleó carbón activado en polvo norit sae. El proceso de CAP/coagulación se llevó a cabo en escala laboratorio mediante la dosificación simultánea del CAP y el coagulante. El coagulante empleado fue FeCl₃ o coagulante natural de aislado de semillas de judías. La adición consistió de 5 a 20 mg PAC/L y 4 mg de Fe (III)/L o 37.5 µL/ L de coagulante natural (Bogunović *et al.*, 2021).

Posteriormente el proceso se mezcló a 200 rpm durante 1 min, y luego a 60 rpm durante 130 min. Finalmente, se sedimentó el sólido y filtró en un filtro de fibra de vidrio de 0.6 µm (Bogunović *et al.*, 2021).

“El tratamiento de CAP/UF trabajo en una planta piloto de 15 L/h utilizando una dosificación del carbón activado en línea y un filtro de módulo *dizzer Lab* con *Multibore®* 1.5, *inge GmbH*.” El filtro consistía en 7 capilares en una fibra con una superficie de membrana de 0.2 m². El CAP se dosificó continuamente por dos ciclos 22.6 mg/L durante el primer ciclo y 24.1 mg/L durante el segundo ciclo. La filtración fue posterior al ciclo por 30 minutos a un flujo de 80 L/m² h, al finalizar cada ciclo se aplicó un lavado de la membrana a contracorriente con agua por 2 min. Al término de cada ciclo fueron empleados los muestreos (Bogunović *et al.*, 2021).

Los procesos de ozonización se encontraban a escalas de laboratorio en dos artículos a 34 L y a 2 L. La ozonización de 34 L empleó un recipiente de vidrio equipado con difusores cerámicos conectados a un generador de ozono *Mimaud Equipements* a 60 L/h, empleando una dosis de ozono de 1.6 g O₃/g DQO en 15 minutos. La cantidad de ozono es empleada para asegurar la eliminación de los microcontaminantes refractarios. En el experimento se utiliza tert-butanol a 0.1 mol/L mezclándolo con el efluente de la PTAR al iniciar el experimento, permitiendo la retención de los radicales hidroxilos. Para el control de las cantidades de ozono se empleó un analizador de ozono BMT 964, basado en la detección UV y se suministró mediante una bomba peristáltica KNF 99300, 1 L/min. El ozono disuelto se determinó mediante una sonda *Orbisphere* 410 con un sensor electroquímico, manteniendo las cantidades de ozono estables (Mathon *et al.*, 2021).

El tratamiento de ozonización en el reactor escala de laboratorio de 2 L, el agua residual tratada provenía de un proceso de nanofiltración/ósmosis inversa (Deng, 2020). La cantidad de ozono se administraba con un caudal de 60 L/h, obteniendo una concentración de ozono inicial de 40 mg/L. El ozono gaseoso se mantuvo por lo menos los primeros 28 min en los cuales no se detectó ozono líquido (Deng, 2020).

El ozono fue administrado para la eliminación de diclofenaco en 0.35 g O₃/g DQO. Esto permitiría una eliminación de los MC y sus subproductos (Deng, 2020). La cantidad de consumo de ozono por demanda inicial fue calculada como la diferencia entre la dosis de ozono y el valor medido después de unos segundos en los que la reacción de ozonización se produce. En este reactor la dosis inicial de O₃ se define como el ozono transferido antes de la presencia de ozono disuelto (Deng, 2020).

Un estudio con un experimento de foto-fenton se realizó a pH neutro, además de incluir a la especie complejante EDDS (ácido etilendiamina-N; Costa *et al.*, 2021). El reactor era de PVC con 0.45 m de ancho, 0.97 m de largo a 15 cm de profundidad del líquido, manejando de 0.054 mM a 0.1 mM de Fe inicial. La concentración del peróxido de hidrógeno para la formación de los radicales fue de peróxido de hidrógeno de 50 mg/L (Costa *et al.*, 2021) .

El tratamiento se adecuó con una superficie de aluminio anodizado en el interior del reactor (calibre del material 0.3-0.8 mm, índice de reflectancia solar superior al 89 %, que indica la capacidad de un material de relegar el calor solar y una reflexión total de la luz superior al 93 %, cantidad de luz reflejada en el agua por la superficie de aluminio) para la formación del complejo Fe (III)-EDDS. Para la evaluación del rendimiento se evaluó en una proporción 1:2 de complejo Fe (III)-EDDS. Se utilizó el complejo Fe (III)-EDDS en proporción 1:2 se utilizó con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{H}_2\text{O}$ disuelto en 50 mL de agua destilada a pH 3, aplicado después de la adición de EDDS bajo agitación. La irradiación para el Foto-Fenton se obtuvo considerando como la energía acumulada desde la puesta en marcha hasta el tiempo de reacción actual, el volumen total del reactor, y la superficie. En el reactor de la planta piloto la irradiación se afecta por los efectos de sombra (Costa *et al.*, 2021).

De igual forma, se estudió el trabajo foto-fenton realizado a escala piloto en el Centro de Investigación en Energía Solar, en Almería, España (Arzate *et al.*, 2020). La planta contaba con un reactor de PVC de 16 L (98 cm por 38 cm), contaba con 5 cm de profundidad y mantenía la mezcla del agua mediante un motor con paletas conectadas. El experimento fue empleado a flujo continuo de 0.01 a 2 L/min, el flujo del peróxido y del complejo Fe (III): EDDS trabajaron en 7.5 mL/min y 15 mL/min respectivamente, su reacción molar se marcó en 1:2. El pH y la temperatura fueron controlados a 3 y 21 respectivamente, para evitar interferencias, el monitoreo de la luz UV se expresó entre 327 a 384 nm. El proceso contaba con un pretratamiento para la extracción del bicarbonato en un tanque de agitación. El reactor fue empleado en un modo discontinuo por 60 min y posteriormente de forma continua por 240 min (Arzate *et al.*, 2020).

Las particularidades y diferencias en cada tipo de tratamiento permitieron un mejor rendimiento en la eliminación de los contaminantes fármacos. Logrando una mayor eficiencia en el tratamiento. Además, el uso de cada tratamiento suele ser influenciado basándose en las fortalezas y debilidades de cada método, para una mejor adecuación.

3.3 Ventajas y desventajas

El tratamiento de los microcontaminantes fármacos es un área dentro del tratamiento de aguas que ha tomado fuerza en los últimos años. El crecimiento en el estudio de las formas de disminuir las concentraciones de estos es en gran medida a su alta presencia en AR por un mal uso de los contaminantes (Pérez-Alvarez *et al.*, 2018; Thomas *et al.*, 2021b). Por lo tanto, el estudio y análisis de cada método es necesario para la obtención de resultados.

Dentro de los estudios de los tratamientos, la comprensión y detección de todos los componentes de este son necesarios. Dentro del estudio las características que representan ventajas y desventajas de cada método son primordiales para la selección y estudio de los tratamientos. Las diferencias y particularidades de cada método influirán los beneficios y decadencias que se presenten dentro de los tratamientos.

En la tabla 10 se muestran las concentraciones iniciales y finales de cada tratamiento permitiendo observar sus fortalezas y debilidades.

Tabla 10. Concentraciones iniciales en el efluente y finales posteriores al tratamiento aplicado, junto a eficiencias obtenidas dentro de los estudios.

Tratamiento de eliminación	Compuesto	Concentración inicial (ng/L)	Concentración final (ng/L)	Eficiencia %
<i>Biorreactor de lecho fluorizado fúngico continuo</i> ¹	Paracetamol	20000	40	98
	Diclofenaco	951	6.66	99
	Ibuprofeno	20000	900	55
<i>Estanques de algas de alta tasa</i> ²	Paracetamol	1579.38	729.67	53.8
	Ácido acetilsalicílico	845.44	346.66	58.99
	Diclofenaco	793	325.26	60
	Ibuprofeno	4731	993.55	78.99

<i>Carbón Activado/coagulante</i> ³	Naproxeno	1710	1440	15.8
	Diclofenaco	1370	828	39.5
<i>Carbón activado/Ultrafiltración</i> ⁴	Ibuprofeno	3000	2790	7
	Ibuprofeno	3000	0.008	99.9
	Diclofenaco	585	28	62.6
	Naproxeno	997	0	99.9
<i>Ozonización directa e indirecta</i> ⁵	Paracetamol	550	27.5	95
	Diclofenaco	770000	38500	95
	Ibuprofeno	340	72	78.8
<i>Ozonización directa e indirecta</i> ⁶ <i>Deng</i>	Dexametasona	0.2	0.2	99.9
	Diclofenaco	0.1	0	99.9
	Paracetamol	0.1	0.009	91
<i>Proceso Foto-Fenton</i> ⁷	Acetaminofén	170	34	80
	Naproxeno	210	42	80

¹(Mir-Tutusaus *et al.*, 2017) ²García-Galán *et al.*, 2020) ³(Bogunović *et al.*, 2021) ⁴(Bogunović *et al.*, 2021) ⁵(Mathon *et al.*, 2021) ⁶(Deng, 2020) ⁷(Costa *et al.*, 2021) ⁸(Arzate *et al.*, 2020)

Sobre, el estudio de los tratamientos enfocados en procesos biológicos como el tratamiento en biorreactores y estanques presentaron ventajas y desventajas similares entre ellas. A pesar de que los contaminantes fármacos son altamente resistentes a los procesos biológicos, como los lodos activados, el uso de los tratamientos biológicos es un tratamiento altamente empleado para la eliminación de MC. Los tratamientos biológicos presentan ventajas dentro de la calidad de sus efluentes a la hora del su introducción a los cuerpos acuíferos, contando, con DBO, nitrógeno, fósforo y SST adecuados para su vertido. Estos sistemas representan una alta capacidad para eliminar nutrientes, metales pesados y bacterias. Además, los sistemas verdes

presentan versatilidad en su proceso, fácil funcionamiento y costos mínimos de mantenimiento. Las reacciones dentro de los reactores emplean la eliminación de los MC junto la producción de agua limpia y biomasa, capaz de producir biodiesel y biogás (García-Galán *et al.*, 2020).

También, dentro de los estanques de algas se presentan ventajas particulares, como la producción y acumulación intracelular, en condiciones específicas de cultivo, de diferentes productos de valor añadido como el glucógeno, los bioplásticos o los terpenoides, que también pueden recuperarse de las microalgas. De igual forma, los datos sobre la biodegradación de los fármacos mediante los diferentes compuestos microbiológicos empleados en estos tratamientos son escasos, esto representa un impedimento en la aplicación de los tratamientos (García-Galán *et al.*, 2020).

Otro factor a considerar es el tiempo de residencia hidráulica dentro de los reactores; a mayor tiempo de reacción (días) es posible obtener la biodegradación de aquellos contaminantes con vidas medias más altas y cinéticas de biodegradación lentas (García-Galán *et al.*, 2020).

Igualmente, la relación entre la superficie-volumen dentro del reactor del favoreciendo la exposición solar. La mayor exposición permite la coexistencia de microorganismos autotróficos y heterotróficos que mejora la productividad de la biomasa y la eliminación por adsorción/absorción a la biomasa (García-Galán *et al.*, 2020). La biodegradación por diferentes vías metabólicas fototróficas, quimioorganotróficas y quimiolitotróficas, permiten una mejor eficiencia en la eliminación (García-Galán *et al.*, 2020).

Los biorreactores representan una buena tecnología para el tratamiento de los MC, al ser una tecnología adaptada al proceso, la limitante más importante es la búsqueda del microorganismo ideal para la biodegradación (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018). El biorreactor fúngico utilizado demostró un buen rendimiento de eliminación de los MCF. Pero al contar con hongos que favorecen su crecimiento en pH ácidos, el uso de un post-tratamiento de las aguas para neutralizar se convierte una desventaja dentro del tratamiento (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018, 2017).

Otro inconveniente dentro del tratamiento, es la capacidad de mantener la actividad de los microorganismos durante un largo periodo de tiempo ya que las bacterias ejercen una presión competitiva para su supervivencia generando una biodegradación. Además, la toxicidad es un factor importante a considerar dentro de los tratamientos. En caso de los tratamientos por hongos no se mostró un aumento, contando escasas UT (unidades de toxicidad) durante todo la biodegradación (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018).

Los tratamientos enfocados en las capacidades de absorción como los manejados por membranas, filtros y carbón activado, presentan otra alternativa para el tratamiento de las AR con MC. A pesar de ser métodos con eficiencias aceptables y un costo relativamente bajo, su uso es escaso para la eliminación de microcontaminantes (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018).

El uso del CA (carbón activado) es viables debido que al ser un material que permite una vida de uso larga para el tratamiento, aunque al paso del tiempo tiende a disminuir su eficiencia. Los filtros de carbón activado suelen ser regenerados pero con una eficiencia menor de la eliminación (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018), debido a que con cada renovación una parte del CA es destruida y es necesario su sustitución.

Los proceso por CAP (Carbón activado en polvo) dependen del peso molecular del contaminante para su eliminación ya que con mayor peso molecular más difícil la adsorción. Igualmente, la concentración incluirá en el gasto del carbón activo requiriendo una mayor cantidad en concentraciones elevadas (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018).

Dentro de los proceso combinados de coagulación/PAC se reportó que las eficiencias aumentan al usar coagulante; posiblemente a causa de la competencia entre el coagulante y los analitos, por los sitios de adsorción en la superficie del CAP, o al bloqueo de los poros del CAP con coagulante (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018).

El uso de membranas como la de ultrafiltración favorecen la eliminación de los contaminantes, pero esta se puede limitar por diversos factores (Mir-Tutusaus *et al.*,

2018). El material de la membrana y el tamaño de los poros influyen en la retención de los contaminantes, al contar con tamaños pequeños se permitiría una mayor eliminación. Los materiales de la membrana se consideran, ya que, de acuerdo al material, este permitiría que se adhirieran los contaminantes con mayor o menor facilidad en las paredes de esta (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018).

Por lo tanto, el mantenimiento de la membrana influirá en las eficiencias de eliminación (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018). El proceso híbrido de UF/PAC demostró una disminución de las concentraciones (Tabla 9) debido a la combinación de adsorción de ambos.

Los procesos de oxidación avanzada dependen directamente de una formación ideal de los radicales oxidantes. Por lo tanto, la eliminación de MC gira en torno a las especies generadoras de radicales y el medio (Deng, 2020). Los POA son tratamientos con altas tasas de eliminación debido a los potentes radicales oxidantes, además sus tiempos de reacción son relativamente cortos y cuentan con un espacio de trabajo menor en comparación a los procedimientos biológicos (Deng, 2020).

Sin embargo, los POA son procesos de alto costo de operación y se observa que tienen un alto potencial de ecotoxicidad de diferentes productos de transformación generados durante su proceso (Deng, 2020). La toxicidad dentro de los procesos de ozonización se ha observado que depende directamente de la naturaleza de las AR permitiendo que se realice una desintoxicación o un aumento de toxicidad (Mathon *et al.*, 2021).

La ozonización muestra en la tabla 10 ser extremadamente eficaz en la degradación de MC. Se reporta que la mayor degradación tiene lugar principalmente antes de que se presente el ozono líquido en el medio (Mathon *et al.*, 2021). Además, se ha establecido que la tasa de ozono dependerá directamente de los contaminantes que se deseen eliminar (Deng, 2020).

La eliminación por ozonización fue estudiada mediante las constantes de ozonización (k_{O_3} (L/mol)), que representan la reactividad de ozono contra contaminantes (Deng, 2020). Por lo tanto, a mayor cantidad de ozono conduce a una eliminación

satisfactoria de los microcontaminantes (Mathon *et al.*, 2021). De igual forma, los contaminantes poco reactivos frente al ozono representan una nula eliminación, requiriendo una mayor cantidad de O₃ (Deng, 2020).

Aunque, los MC pueden ser eliminados eficazmente mediante el tratamiento de ozonización, el nivel de mineralización reportado es relativamente pobre, con rango de 14 %-25 % (Deng, 2020). Por lo que, el proceso de ozonización no consigue mineralizar completamente los microcontaminantes orgánicos (Deng, 2020). El proceso representa una mayor eficiencia con la adición de H₂O₂ luz UV o luz solar, favoreciendo la formación de radicales ·OH (Deng, 2020).

Los procesos Foto-Fenton marcan una alta eficiencia en la eliminación de MC; conforme a la tabla 9 muestran las mayores diferencias de concentración para la mayoría de los contaminantes. Sin embargo, estos dependerán directamente de las dosis de Fe y H₂O₂ administradas (Costa *et al.*, 2021).

El consumo de Fe y H₂O₂ es principalmente relacionado a la creación de los radicales y dependiente de la naturaleza de los MC. Además, el uso de luz UV beneficiaría a la reducción del uso de Fe, permitiendo la creación de Fe 2+ disuelto mediante el ciclo foto-fenton (Figura 11; Arzate *et al.*, 2020). Estos procesos muestran mejoras al complementarlos con la superficie de aluminio reportada en el estudio según. De igual forma, la superficie aluminizada demostró favorecer el proceso foto-fenton. Los procesos de fenton al depender del hierro disuelto el pH y las sales de hierro utilizados son primordiales para su función (Costa *et al.*, 2021).

El pH tiende a manejarse en condiciones ácidas para favorecer la presencia de Fe disuelto, impactando directamente en los pos tratamientos de un efluente de foto-fenton (Costa *et al.*, 2021). Sin embargo, el de agentes complejantes de hierro y catalizadores han permitido trabajar las aguas a pH neutro mejorando la calidad del efluente (Arzate *et al.*, 2020).

La turbidez y materia orgánica e inorgánica disuelta representan una variación para la eliminación por foto-fenton, presentando efectos positivos y negativos. La

presencia de materia disuelta impacta directamente en un mayor tiempo de reacción en los reactores (Costa *et al.*, 2021).

Igualmente, la materia orgánica podría presentar efectos inhibidores mediante la atenuación de la luz y la eliminación de especies reactivas de oxígeno. Por el contrario, la fotosensibilización de la materia orgánica y la formación de complejos de hierro fotoactivos. Sin embargo, el efecto de atenuación de la luz inhibidora se minimiza con una menor profundidad del líquido en el reactor (Costa *et al.*, 2021).

El uso de la superficie de aluminio influyó en las reacciones dentro del reactor, permitiendo mejores tiempos de reacción. El estudio de las características moleculares de los contaminantes favoreció la eficiencia del método. Debido a que, las características demuestran afectaciones en la reactividad de los radicales oxidantes, impidiendo la eliminación de los MC (Costa *et al.*, 2021).

Así mismo, se encontró que el uso de las superficies de aluminio en los reactores favorecen satisfactoriamente las reacciones foto-fenton en reactores solares. Detonando, que un reactor aluminizado mejora el tratamiento foto-fenton sin aumentar las dosis de hierro (Costa *et al.*, 2021).

3.3.1 Comparación de métodos comúnmente utilizados para el tratamiento de MCF

Al término de los tratamientos y considerando la eficiencia consultada de eliminación de los MCF mediante los tratamientos. Observando la tabla 10 se puede observar que todos los tratamientos obtuvieron una eliminación adecuada de los MCF. Se ha reportado que los fármacos de tipo analgésicos y antiinflamatorios representan una alta capacidad de eliminación en PTAR, debido a su facilidad de degradación (Costa *et al.*, 2021).

En la tabla 9 se observa que el tratamiento más ineficaz fue el híbrido de coagulación/CAP, seguido de los procesos biológicos. El reactor de hongos demostró una mayor eliminación a comparación del estanque de algas, esto posiblemente a la

alta capacidad de degradación que cuentan los hongos empleados (Mir-Tutusaus *et al.*, 2018, 2017).

En contraste los tratamientos de ultrafiltración y POA reportaron eficiencias de más del 90 % en la mayoría de sus compuestos, siendo los más eficientes los que emplearon ozonización. Considerando las cantidades de eliminación obtenidas y las características de cada tratamiento es viable deducir un tratamiento apto para la eliminación de MCF.

Por lo tanto, empleando los conocimientos de los tratamientos adquiridos durante la tesis y los criterios obtenidos durante la carrera de ingeniería química. Haciendo un análisis de las ventajas, desventajas y eficiencia de eliminación, considero que los tratamientos que presentan una mejor opción para el tratamiento de MCF son los procesos de oxidación avanzada. Porque a pesar de que representan un alto gasto en operación, sus porcentajes de eliminación son constantes y estables frente a los procesos de adsorción y reactores biológicos.

Conclusiones

- La eliminación de microcontaminantes de naturaleza fármaco ha demostrado ser necesario para reducir los impactos provocados por estos contaminantes. Los MC al ser parte de los contaminantes de preocupación emergente representan un alto grado de importancia dentro de las aguas residuales y cuerpos acuáticos.
- Es oportuno continuar con el estudio y monitoreo de los MC para permitir su reducción en el medio. En consecuencia, se ha demostrado que los tratamientos enfocados en la eliminación de MC han permitido la reducción de otros contaminantes como pesticidas, nitratos y CPE. Los estudios si bien se encuentran avanzados, contar con una mayor cantidad de experimentaciones permitiría una perfecta adecuación de los tratamientos.
- Finalmente, se concluyó que los POA son los procesos que ofrecen una mejor eficiencia de eliminación y por ende considero son una buena opción para el tratamiento de MCF. Sin embargo, no se descartan los demás tratamientos que como los proceso biológicos representan alta eliminación y bajos costos de operación. Por otro lado, los procesos de adsorción si bien no son los más eficientes solo, al hacer híbridos de estos son una buena alternativa con un impacto bajo al efluente.

Referencias

- Aemig, Q., Hélias, A., Patureau, D., 2021. Impact assessment of a large panel of organic and inorganic micropollutants released by wastewater treatment plants at the scale of France. *Water Res.* 188, 116524. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116524>
- Amor, C., Fernandes, J.R., Lucas, M.S., Peres, J.A., 2020. Hydroxyl and sulfate radical advanced oxidation processes: Application to an agro-industrial wastewater. *Environ. Technol. Innov.* 21, 101183. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101183>
- Antonopoulou, M., Kosma, C., Albanis, T., Konstantinou, I., 2021. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>
- Arsand, D.R., Kümmerer, K., Martins, A.F., 2013. Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital wastewater by electrocoagulation. *Sci. Total Environ.* 443, 351–357. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.100>
- Arzate, S., Campos-Mañas, M.C., Miralles-Cuevas, S., Agüera, A., García Sánchez, J.L., Sánchez Pérez, J.A., 2020. Removal of contaminants of emerging concern by continuous flow solar photo-Fenton process at neutral pH in open reactors. *J. Environ. Manage.* 261, 110265. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110265>
- Babu, D.S., Srivastava, V., Nidheesh, P. V., Kumar, M.S., 2019. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133961>
- Balakrishna, K., Rath, A., Praveenkumarreddy, Y., Guruge, K.S., Subedi, B., 2017. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.11.014>
- Bogunović, M., Ivančev-Tumbas, I., Česen, M., Sekulić, T.D., Prodanović, J., Tubić, A., Heath, D., Heath, E., 2021. Removal of selected emerging micropollutants from wastewater treatment plant effluent by advanced non-oxidative treatment - A lab-scale case study from Serbia. *Sci. Total Environ.* 765, 142764. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142764>
- Carbons, Z., 2022. Carbón activado granular (CAG) - Zhulin Carbons [WWW Document]. URL <https://es.activatedcarbon.net/granular-activated-carbon> (accessed 6.5.22).
- Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., Andreozzi, R., 2017. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Appl. Catal. B Environ.* 209, 358–371. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.03.011>
- Coha, M., Farinelli, G., Tiraferri, A., Minella, M., Vione, D., 2021. Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs. *Chem. Eng. J.* 414, 128668. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128668>
- Costa, E.P., Roccamante, M., Plaza-Bolaños, P., Oller, I., Agüera, A., Amorim, C.C., Malato, S., 2021. Aluminized surface to improve solar light absorption in open reactors: Application for micropollutants removal in effluents from municipal wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ.* 755, 142624. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142624>
- de Wilt, A., Butkovskiy, A., Tuantet, K., Leal, L.H., Fernandes, T. V., Langenhoff, A., Zeeman, G., 2016. Micropollutant removal in an algal treatment system fed with source separated wastewater streams. *J. Hazard. Mater.* 304, 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.033>
- Deng, H., 2020. A review on the application of ozonation to NF/RO concentrate for municipal wastewater

- reclamation. *J. Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122071>
- dos Santos, C.R., Lebron, Y.A.R., Moreira, V.R., Koch, K., Amaral, M.C.S., 2022. Biodegradability, environmental risk assessment and ecological footprint in wastewater technologies for pharmaceutically active compounds removal. *Bioresour. Technol.* 343, 126150. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.126150>
- Duan, J., Pang, S. yan, Wang, Z., Zhou, Y., Gao, Y., Li, J., Guo, Q., Jiang, J., 2021. Hydroxylamine driven advanced oxidation processes for water treatment: A review. *Chemosphere.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128390>
- Feng, L., van Hullebusch, E.D., Rodrigo, M.A., Esposito, G., Oturan, M.A., 2013. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.061>
- Fenyvesi, É., Barkács, K., Gruiz, K., Varga, E., Kenyeres, I., Zárny, G., Szente, L., 2020. Removal of hazardous micropollutants from treated wastewater using cyclodextrin bead polymer – A pilot demonstration case. *J. Hazard. Mater.* 383, 121181. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121181>
- García-Galán, M.J., Arashiro, L., Santos, L.H.M.L.M., Insa, S., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló, D., Ferrer, I., Garfí, M., 2020. Fate of priority pharmaceuticals and their main metabolites and transformation products in microalgae-based wastewater treatment systems. *J. Hazard. Mater.* 390, 121771. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121771>
- García-Ivars, J., Durá-María, J., Moscardó-Carreño, C., Carbonell-Alcaina, C., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, M.I., 2017. Rejection of trace pharmaceutically active compounds present in municipal wastewaters using ceramic fine ultrafiltration membranes: Effect of feed solution pH and fouling phenomena. *Sep. Purif. Technol.* 175, 58–71. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.027>
- Ghenaatgar, A., M.A.Tehrani, R., Khadir, A., 2019. Photocatalytic degradation and mineralization of dexamethasone using WO₃ and ZrO₂ nanoparticles: Optimization of operational parameters and kinetic studies. *J. Water Process Eng.* 32, 100969. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100969>
- Goswami, L., Vinoth Kumar, R., Borah, S.N., Arul Manikandan, N., Pakshirajan, K., Pugazhenthii, G., 2018. Membrane bioreactor and integrated membrane bioreactor systems for micropollutant removal from wastewater: A review. *J. Water Process Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.024>
- Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., Serrano, R., Hernández, F., 2012. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere* 87, 453–462. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2011.12.025>
- Grandclément, C., Seyssiecq, I., Píram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., Doumenq, P., 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005>
- Guiloski, I.C., Ribas, J.L.C., Pereira, L. da S., Neves, A.P.P., Silva de Assis, H.C., 2015. Effects of trophic exposure to dexamethasone and diclofenac in freshwater fish. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 114, 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.11.020>
- Gutiérrez, O., 2006. Patentan una tecnología con esponjas de grafeno que elimina los contaminantes persistentes a bajo coste y sin químicos [WWW Document]. *Inst. Català Recer. l'Aigua*. URL <https://www.aguasresiduales.info/revista/noticias/el-icra-patenta-una-nueva-tecnologia-con-esponjas--BhKp1> (accessed 11.14.22).
- Houtman, C.J., ten Broek, R., van Oorschot, Y., Kloes, D., van der Oost, R., Rosielle, M., Lamoree, M.H., 2020. High resolution effect-directed analysis of steroid hormone (ant)agonists in surface and wastewater quality monitoring. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 80, 103460. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103460>

- Ike, I.A., Lee, Y., Hur, J., 2019. Impacts of advanced oxidation processes on disinfection byproducts from dissolved organic matter upon post-chlor(am)ination: A critical review. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121929>
- Kosek, K., Luczkiewicz, A., Fudala-Książek, S., Jankowska, K., Szopińska, M., Svahn, O., Tränckner, J., Kaiser, A., Langas, V., Björklund, E., 2020. Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs) - Examples and challenges based on selected EU countries. *Environ. Sci. Policy.* <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2020.06.011>
- Lee, H.B., Peart, T.E., Svoboda, M.L., 2005. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1094, 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.07.070>
- Lei, X., Lei, Y., Zhang, X., Yang, X., 2020. Treating disinfection byproducts with UV or solar irradiation and in UV advanced oxidation processes: A review. *J. Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124435>
- Liang, D., Li, N., An, J., Ma, J., Wu, Y., Liu, H., 2021. Fenton-based technologies as efficient advanced oxidation processes for microcystin-LR degradation. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141809>
- Lishman, L., Smyth, S.A., Sarafin, K., Kleywegt, S., Toito, J., Peart, T., Lee, B., Servos, M., Beland, M., Seto, P., 2006. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* 367, 544–558. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.03.021>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Madikizela, L.M., Tavengwa, N.T., Chimuka, L., 2017. Status of pharmaceuticals in African water bodies: Occurrence, removal and analytical methods. *J. Environ. Manage.* <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.022>
- Margaret, S., Feliz, J., Lora, J., Fernanda López Pérez, G.M., 2017. TRATAMIENTO TERCIARIO MEDIANTE UF+OI DE AGUAS DEPURADAS DE UNA PTAR EN EL PROCESO INDUSTRIAL DE FABRICACION DE CONCRETO PARA SU REUTILIZACION. *Univ. Politec. Val.* 1, 70.
- Martín, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *J. Hazard. Mater.* 239–240, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.068>
- Mathon, B., Coquery, M., Liu, Z., Penru, Y., Guillon, A., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.M., 2021. Ozonation of 47 organic micropollutants in secondary treated municipal effluents: Direct and indirect kinetic reaction rates and modelling. *Chemosphere* 262, 127969. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127969>
- Mir-Tutusaus, J.A., Baccar, R., Caminal, G., Sarrà, M., 2018. Can white-rot fungi be a real wastewater treatment alternative for organic micropollutants removal? A review. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.056>
- Mir-Tutusaus, J.A., Parladé, E., Llorca, M., Villagrasa, M., Barceló, D., Rodríguez-Mozaz, S., Martínez-Alonso, M., Gaju, N., Caminal, G., Sarrà, M., 2017. Pharmaceuticals removal and microbial community assessment in a continuous fungal treatment of non-sterile real hospital wastewater after a coagulation-flocculation pretreatment. *Water Res.* 116, 65–75.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.005>

- Papageorgiou, M., Kosma, C., Lambropoulou, D., 2016. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Sci. Total Environ.* 543, 547–569. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.047>
- Papoutsakis, S., Brites-Nóbrega, F.F., Pulgarin, C., Malato, S., 2015. Benefits and limitations of using Fe(III)-EDDS for the treatment of highly contaminated water at near-neutral pH. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 303–304, 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2015.01.013>
- Pentair X-Flow, n.d. Unidad de ultrafiltración de membrana - COMPACT 33V - Pentair X-Flow - para agua [WWW Document]. Direct Ind. URL <https://www.directindustry.es/prod/pentair-x-flow/product-71363-1122708.html> (accessed 5.31.22).
- Pérez-Alvarez, I., Islas-Flores, H., Gómez-Oliván, L.M., Barceló, D., López De Alda, M., Pérez Solsona, S., Sánchez-Aceves, L., SanJuan-Reyes, N., Galar-Martínez, M., 2018. Determination of metals and pharmaceutical compounds released in hospital wastewater from Toluca, Mexico, and evaluation of their toxic impact. *Environ. Pollut.* 240, 330–341. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2018.04.116>
- Peysson, W., Vulliet, E., 2013. Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography-time-of-flight-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1290, 46–61. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.03.057>
- Rios Miguel, A.B., Jetten, M.S.M., Welte, C.U., 2020. The role of mobile genetic elements in organic micropollutant degradation during biological wastewater treatment. *Water Res. X.* <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2020.100065>
- Rostam, A.B., Taghizadeh, M., 2020. Advanced oxidation processes integrated by membrane reactors and bioreactors for various wastewater treatments: A critical review. *J. Environ. Chem. Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104566>
- Rubio-Clemente, A., Chica, E.L., Peñuela, G.A., 2014. Application of Fenton process for treating petrochemical wastewater 16, 211–223.
- Sharma, A., Ahmad, J., Flora, S.J.S., 2018. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environ. Res.* <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.010>
- Sheng, C., Nnanna, A.G.A., Liu, Y., Vargo, J.D., 2016a. Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. *Sci. Total Environ.* 550, 1075–1083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.179>
- Sheng, C., Nnanna, A.G.A., Liu, Y., Vargo, J.D., 2016b. Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. *Sci. Total Environ.* 550, 1075–1083. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.01.179>
- Soriano Molina, P., 2019. KINETIC MODELING OF SOLAR PHOTO-FENTON PROCESS FOR MICROPOLLUTANT REMOVAL FROM MUNICIPAL WWTP EFFLUENTS IN LOW-COST REACTORS. *Univ. Almer.* 7–140.
- Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B., 2004. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Sci. Total Environ.* 329, 99–113. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.03.015>
- Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., Fan, Q., 2010. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Res.* 44, 417–426. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.010>

- Thomas, N., Dionysiou, D.D., Pillai, S.C., 2021a. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *J. Hazard. Mater.* 404. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>
- Thomas, N., Dionysiou, D.D., Pillai, S.C., 2021b. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *J. Hazard. Mater.* 404, 124082. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124082>
- Tran, N.H., Gin, K.Y.H., 2017. Occurrence and removal of pharmaceuticals, hormones, personal care products, and endocrine disruptors in a full-scale water reclamation plant. *Sci. Total Environ.* 599–600, 1503–1516. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.097>
- Tran, N.H., Reinhard, M., Gin, K.Y.H., 2018. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>
- Vieto, J., n.d. Uso de lámparas de luz Ultravioleta (UV) para tratamiento de agua - HIDROTECO [WWW Document]. 2019. URL <http://www.hidrotecocr.com/uso-lamparas-luz-ultravioleta-uv-tratamiento-agua/> (accessed 5.3.22).
- Vona, A., di Martino, F., Garcia-Ivars, J., Picó, Y., Mendoza-Roca, J.A., Iborra-Clar, M.I., 2015. Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals. *J. Water Process Eng.* 5, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.011>
- Wang, B., Liu, Y., Zhang, H., Shi, W., Xiong, M., Gao, C., Cui, M., 2022. Hydrodynamic cavitation and its application in water treatment combined with ozonation: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* 114, 33–51. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2022.07.031>
- Wang, J., Wang, S., 2021. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128392>
- Wang, J., Zhuan, R., 2020. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>
- Wang, L., Chen, G., Shu, H., Cui, X., Luo, Z., Chang, C., Zeng, A., Zhang, J., Fu, Q., 2021. Facile covalent preparation of carbon nanotubes / amine-functionalized Fe₃O₄ nanocomposites for selective extraction of estradiol in pharmaceutical industry wastewater. *J. Chromatogr. A* 1638, 461889. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.461889>
- Wu, Y., Bu, L., Duan, X., Zhu, S., Kong, M., Zhu, N., Zhou, S., 2020. Mini review on the roles of nitrate/nitrite in advanced oxidation processes: Radicals transformation and products formation. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123065>
- Yang, Q., Ma, Y., Chen, F., Yao, F., Sun, J., Wang, S., Yi, K., Hou, L., Li, X., Wang, D., 2019. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149>