



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

***REMOCIÓN COMPARATIVA DE CONTAMINANTES  
EMERGENTES MEDIANTE UN PROCESO BIOLÓGICO  
CONTINUO Y DISCONTINUO***

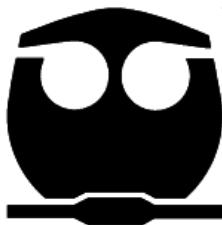
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**QUÍMICO**

PRESENTA:

**ALEJANDRO LÓPEZ ALVAREZ**



MÉXICO, D.F.

2012



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.

Jurado designado para obtener el grado:

**Presidente:** Liliana Virginia Raquel Saldivar y Osorio

**Vocal:** Eugenio Octavio Reyes Salas

**Secretario:** Alma Chávez Mejía

**Primer suplente:** Araceli Patricia Peña Alvarez

**Segundo suplente:** Silvia Citlali Gama González

La presente tesis se desarrolló en el edificio 5 del Instituto de Ingeniería, UNAM campus Ciudad Universitaria, México, D.F.

**Asesor del Tema:**

---

Dra. Alma Chávez Mejía

**Asesor Técnico:**

---

Dr. Francisco José Torner Morales

**Sustentante:**

---

Alejandro López Alvarez

## AGRADECIMIENTOS

***“Mira que te mando a que te esfuerces y seas valiente no temas ni desmayes porque yo soy Jehová tu Dios y estaré contigo a donde quiera que vayas”***

**Josué 1:9**

A mi Padre Celestial por cuanto tuvo misericordia de mi vida y en su tiempo perfecto me llamó, me salvó, me santificó y me mostró el más grande y puro amor que sobrepasa todo entendimiento regalándome una nueva vida preciosa de santificación haciéndome un embajador de su palabra, colaborando en la obra más extraordinaria de

A mi amada esposa (Ardillita, Costillita etc...) por su paciencia, fe en Dios y sobretodo amor los cuales fueron mi apoyo para concluir esta tesis. !!!Gracias mi

A mi hermano Luis por ser mi mejor amigo, y por compartir juntos los momentos alegres pero también los momentos difíciles creando una unión cada vez más fuerte entre nosotros.

A mis padres Lilia y Gerardo, porque a pesar de tantas carencias y dificultades que pasamos nunca me han dejado solo sin su apoyo, mostrando siempre su sacrificio y amor a mi vida. Gracias Mama porque a pesar de las dificultades nunca perdiste la fe y a través de las dificultades Dios mostro su poder y amor a tu vida, además gracias porque por tu empeño para que nunca faltara a la escuela pude aprender la responsabilidad y dedicación llevándome a terminar mi carrera. Gracias Papá por tu sacrificio y enseñanza por la cual aprendimos también la responsabilidad en todas las aéreas de nuestra vida, gracias por estar ahí en todo momento.

A mis Pastores Jorge y Verónica, porque a través de su matrimonio me han mostrado ejemplo de obediencia y dependencia de Dios

A Mama Tere por su amor incondicional mostrado en todo momento a mi mama, a mis tías y a sus nietos, que Dios la tenga en su Santa Gloria

A mis hermanos y amigos en la fe, por todos los buenos momentos que compartimos juntos en el centro de UBF .

A mis tías (Licha, Silvia y Martha) y primos (Josué, Gabriel, Germán, Jazmín , Israel, Cristina, Daniel y Nery) porque siempre me han mostrado su abovo incondicional.



## Remoción comparativa de contaminantes emergentes mediante un proceso biológico continuo y discontinuo

A ponchito y Motombo por ser mis compañeros leales en todo momento.

A la Doctora Alma por permitirme participar en este proyecto y por su gran apoyo y paciencia para dirigir la tesis presentada en este informe.

Al Doctor Francisco José Torner, por apoyarme como técnico académico y amigo, durante todo mi proyecto de tesis.

Agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México por mi educación, dándome esta gran oportunidad.

Agradecimiento al ICyTDF con el proyecto 0343 que tiene por título: Remoción de disruptores endócrinos y fármacos presentes en aguas residuales de la Ciudad de México por medio de un biorreactor con membrana.

Agradecimiento a la Facultad de Química por ofrecerme: educación, conocimientos y mi carrera.

Agradecimiento al Instituto de Ingeniería por contribuir a mi superación profesional.

Agradecimiento al Jurado designado:

**Presidente:** Liliana Virgina Raquel Saldivar y Osorio

**Vocal:** Eugenio Octavio Reyes Salas

**Secretario:** Alma Chávez Mejía

**Primer suplente:** Araceli Patricia Peña Alvarez

**Segundo Suplente:** Silvia Citlali Gama González

Por su contribución en la revisión de esta tesis y su participación en el examen profesional.



## ÍNDICE

<b>ÍNDICE</b> .....	1
<b>II RESUMEN</b> .....	13
<b>III . INTRODUCCIÓN</b> .....	15
<b>IV. ANTECEDENTES</b> .....	17
4.1 Contaminantes emergentes.....	17
4.1.1 Definición.....	17
4.1.2 Ingreso de los CE al ambiente.....	18
4.1.3 Presencia en el ambiente.....	19
4.1.4 Efectos adversos de los CE en el ecosistema.....	22
4.1.5 Uso y Características de los fármacos.....	24
4.1.5.1 Ibuprofeno.....	24
4.1.5.2. Acido Salicílico.....	25
4.1.5.3 Gemfibrozil.....	26
4.1.5.4 Naproxeno.....	27
4.1.5.5 Diclofenaco.....	29
4.1.5.6 Carbamazepina.....	30
4.1.6 Uso y Características de los disruptores endócrinos potenciales.....	31
4.1.6.7 Nonilfenoles .....	31
4.1.6.8 Triclosán.....	32
4.1.6.9 Bisfenol A.....	34
4.1.6.10 Butilbencilftalato.....	35
4.1.6.11 Dietilhexilftalato.....	38



4.1.6.12 Estrona y Estradiol.....	40
4.1.6.13 Etinilestradiol.....	41
4.2. Tratamiento biológico de aguas residuales enfocado a la remoción de CE.....	42
4.2.1 Fundamento del tratamiento biológico de aguas residuales con lodos activados.....	42
4.2.2 Remoción de CE con lodos activados.....	44
4.2.3 Oxidación biológica aerobia.....	46
4.2.4 Importancia de aclimatación de lodos activados .....	47
4.3 Fundamento de los reactores secuenciales en sistema lote.....	48
4.4 Beneficios y ventajas de la tecnología SBR.....	50
4.5 Remoción de CE mediante sistemas lote.....	51
4.6 Estado del arte de la remoción de CE mediante MBR.....	53
4.6.1 Tipos de membranas.....	54
4.7 Remoción de CE mediante un sistema de biorreactor con membrana (MBR).....	57
4.8 Proceso de floculación en la remoción de CE.....	59
<b>V. HIPÓTESIS.....</b>	<b>62</b>
<b>VI. OBJETIVOS.....</b>	<b>62</b>
<b>VII. METODOLOGÍA.....</b>	<b>63</b>
7.1 Ubicación y características del sitio de muestreo.....	63
7.2 Toma y conservación de la muestra.....	64
7.3 Caracterización inicial del efluente e influente.....	65
7.4 Pruebas bióticas en el reactor biológico aerobio.....	67
7.4.1 sin floculante.....	67
7.4.2 Pruebas bióticas con floculante.....	70



7.4.3 Determinación de la dosis de floculante empleada en el biorreactor.....	71
7.5 Semiautomatización del reactor aerobio discontinuo.....	74
7.6 Tratamiento biológico continuo.....	75
7.7 Caracterización fisicoquímica de la muestra de reactor.....	76
7.8 Determinación de CE en fase líquidas.....	78
7.9 Determinación de CE en lodos del reactor.....	80
7.10 Sistema general de detección.....	82
7.10.1 lones, tiempo de retención y límites de detección de los CE.....	83
<b>VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>86</b>
8.1 Caracterización inicial del efluente e influente de la planta “Cerro de la Estrella”	86
8.2 Pruebas con floculación para mejorar la remoción de CE.....	91
8.3 Remoción de los contaminantes emergentes a través de un sistema biológico en combinación con un proceso de floculación y bajo una estrategia de aclimatación.....	94
8.3.2 Parámetros fisicoquímicos.....	94
<i>COT y DQO.....</i>	<i>94</i>
<i>pH.....</i>	<i>97</i>
<i>Conductividad.....</i>	<i>99</i>
<i>Absorbancia UV 254 y % Transmitancia.....</i>	<i>99</i>
8.3.3 Contaminantes emergentes.....	101
<i>Fármacos.....</i>	<i>101</i>
<i>Disruptores endócrinos potenciales.....</i>	<i>110</i>
8.4 Balance de masas en un sistema en lote.....	120
8.4.1 Adsorción de CE en lodos.....	120





8.4.2 Remoción por biodegradación.....	123
8.5 Remoción de CE a través de un sistema biológico en continuo.....	126
8.5.1 Parámetros fisicoquímicos.....	126
8.5.2 Contaminantes emergentes.....	128
<i>Fármacos</i> .....	128
<i>Disruptores endócrinos potenciales</i> .....	130
8.6 Balance de masas en un sistema en continuo.....	135
8.6.1 Adsorción en lodos en un sistema en continuo.....	137
<i>Fármacos</i> .....	137
<i>Disruptores endócrinos potenciales</i> .....	139
8.7.3 Remoción por biodegradación.....	140
8.8 Comparación entre el sistema en continuo y sistema discontinuo.....	142
<b>IX. CONCLUSIONES</b> .....	147
<b>X. RECOMENDACIONES</b> .....	148
<b>XI. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	149
<b>XII. ANEXOS</b> .....	155



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
4.1	Fármacos y Disruptores endócrinos potenciales encontrados en el agua residual de la Ciudad de México y otros países.....	23
4.2	Riesgos tóxicos y ecológicos de algunos contaminantes emergentes.....	26
4.3	Características y propiedades físicas y químicas del Ibuprofeno...	28
4.4	Características y propiedades físicas y químicas del Ácido Salicílico.....	29
4.5	Características y propiedades físicas y químicas del Gemfibrozil...	30
4.6	Características y propiedades físicas y químicas del Naproxeno...	31
4.7	Características y propiedades físicas y químicas del Diclofenaco..	32
4.8	Características y propiedades físicas y químicas de la Carbamazepina.....	34
4.9	Características y propiedades físicas y químicas del 4n-Nonilfenol.....	35
4.10	Características y propiedades físicas y químicas del Triclosán.....	37
4.11	Características y propiedades físicas y químicas del Bisfenol-A....	38
4.12	Características y propiedades físicas y químicas del ButilBencilFtalato.....	41
4.13	Características y propiedades físicas y químicas del diEtilHexilFtalato.....	42
4.14	Características y propiedades físicas y químicas de la Estrona y 17β-Estradiol.....	44
4.15	Características y propiedades físicas y químicas del 17α-Etinilestradiol.....	45
4.16	Eficiencia de remoción de fármacos y disruptores endócrinos potenciales a través del proceso de lodos activados en diversos países.....	47



<b>4.17</b>	Beneficios y ventajas de la tecnología SBR vs lodos activados.....	54
<b>4.18</b>	Eficiencia de remoción de fármacos y disruptores endócrinos potenciales a través del tratamiento en sistema en batch en diversos países.....	56
<b>4.19</b>	Eficiencia de remoción de fármacos y disruptores endócrinos potenciales a través del tratamiento por biorreactor con membranas.....	61
<b>4.20</b>	Remoción promedio de CE ( $\mu\text{mol/L}$ ( $\times 10^{-3}$ )) con polielectrolitos catiónicos, aniónicos y no iónicos de alta, mediana y baja densidad de carga.....	64
<b>7.1</b>	Diseño y operación de la planta de tratamiento de agua residual Cerro de la Estrella.....	66
<b>7.2</b>	Listado y características de fármacos y Disruptores endócrinos potenciales a ser estudiados.....	68
<b>7.3</b>	Listado de los parámetros fisicoquímicos utilizados para la caracterización inicial del agua residual.....	70
<b>7.4</b>	Listado y concentraciones adicionadas de fármacos y Disruptores endócrinos potenciales al agua residual de Cerro de la Estrella al inicio de cada ciclo de biorreacción hasta el ciclo 38 del tratamiento. La cantidad está reportada por volumen del reactor reactor.....	72
<b>7.5</b>	Características de los floculantes utilizados.....	75
<b>7.6</b>	Condiciones para el análisis y cuantificación para los CE por cromatografía de gases.....	86
<b>7.7</b>	iones característicos y tiempo de retención de los fármacos y Disruptores endócrinos potenciales usando las condiciones descritas del cromatógrafo GC-MS.....	87
<b>7.8</b>	Límite de detección del instrumento (ng inyectado) para CE ácido y CE fenólico.....	88



<b>8.1</b>	Listado y cantidades detectadas de fármacos y Disruptores endócrinos potenciales en el influente de la planta de tratamiento Cerro de la Estrella y en el agua residual del Emisor Central en época de lluvia y estiaje.....	91
<b>8.2</b>	Caracterización fisicoquímica del Influyente, sedimentador primario y efluente de la PTAR “Cerro de la estrella”.....	93
<b>8.3</b>	Porcentaje de remoción de fármacos y disruptores endócrinos potenciales en función de la actividad de la planta Cerro de la Estrella, comparado con los porcentajes de remoción en diversos países.....	94
<b>8.4</b>	Tiempo de duración y mejora en tiempos de sedimentación en función de la concentración de floculante .....	97
<b>8.5</b>	Tiempo de duración y mejora en tiempos de sedimentación en función de la concentración de floculante. Prueba con dosis bajas.....	98
<b>8.6</b>	Reducción comparativa de la demanda química de oxígeno (DQO) a) y del carbono orgánico total (COT) b) para el inicio y fin de un ciclo de 3 días de duración para ambos biorreactores (Reactor 1 sin floculante; Reactor 2 con floculante) y utilizando un floculante catiónico de baja densidad, media densidad y de alta densidad de carga.....	101
<b>8.7</b>	Porcentaje de remoción de los fármacos en función de la duración del ciclo en el sistema de biorreacción sin floculante. No detectado. d= días, h= horas.....	109
<b>8.8</b>	Porcentaje de aporte del floculante al sistema biológico en la remoción de los fármacos. Resultados para los tres floculantes catiónicos de distinta densidad de carga. nd= No detectado.....	111
<b>8.9</b>	Porcentaje de remoción (%) de los disruptores endócrinos potenciales en función de la duración del ciclo en el sistema de biorreacción sin floculante. días, h= horas.....	122
<b>8.10</b>	Porcentaje de aporte de la adición de los tres floculantes catióni-	



	cos en la remoción de los disruptores endócrinos potenciales en el sistema de lodos activados.....	123
<b>8.11</b>	Porcentajes de remoción en lodo y adsorción en lodo tanto para el sistema biológico con floculante (CF) y sin floculante (SF) para los fármacos.....	127
<b>8.12</b>	Porcentajes de remoción en lodo y adsorción en lodo tanto para el sistema biológico con floculante (CF) y sin floculante (SF) para los disruptores endócrinos potenciales.....	128
<b>8.13</b>	Porcentaje de remoción mediante procesos de biodegradación para los fármacos tanto para el sistema biológico con floculante (Reactor 2) y sin floculante (Reactor 1).....	129
<b>8.14</b>	Porcentaje de remoción mediante procesos de biodegradación para los Fármacos tanto para el sistema biológico con floculante (Reactor 2) y sin floculante (Reactor 1).....	130
<b>8.15</b>	Porcentaje de remoción de los fármacos en función de los días operación del reactor en continuo.....	134
<b>8.16</b>	Porcentaje de remoción de los disruptores endócrinos potenciales en función de los días de operación del reactor en continuo. ND= No hay datos.....	136
<b>8.17</b>	Porcentaje de remoción en un sistema en continuo vs remoción de la PTAR “Cerro de la Estrella” y la reportada en la literatura para los fármacos.....	138
<b>8.18</b>	Porcentaje de remoción en un sistema en continuo vs remoción de la PTAR “Cerro de la Estrella” y la reportada en la literatura para los disruptores endócrinos potenciales.....	139
<b>8.19</b>	Porcentaje de adsorción en lodos de los fármacos en función de 9 ciclos de operación del reactor en continuo.....	144
<b>8.20</b>	Porcentaje de adsorción en lodos de los disruptores endócrinos potenciales en función de 9 ciclos de operación del reactor en continuo.....	145
<b>8.21</b>	Porcentaje de remoción mediante procesos de biodegradación	



	durante 9 ciclos de operación para los fármacos.....	147
<b>8.22</b>	Porcentaje de remoción mediante procesos de biodegradación durante 3 ciclos de operación para los disruptores endócrinos potenciales.....	148
<b>8.23</b>	Comparación entre los porcentaje de adsorción y biodegradación para el sistema en lote y el sistema en continuo tomando en consideración un ciclo de 4 horas de duración para los fármacos	149
<b>8.24</b>	Comparación entre los porcentaje de adsorción y biodegradación para el sistema en lote y el sistema en continuo tomando en consideración un TRH de 8 horas de duración para los disruptores endócrinos potenciales.....	151
<b>AI.1</b>	Estándares de recuperación empleados.....	161
<b>AI.2</b>	Estándares internos.....	163
<b>AI.3</b>	Preparación del estándar de los fármacos y disruptores endócrinos potenciales.....	164



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
4.1	Rutas de ingreso de contaminantes emergentes contenidos en el agua.....	21
4.2	Distintas formas del Triclosán, dependientes del pH.....	37
4.3	Ruta de biodegradación del compuesto butilbencilftalato.....	40
4.4	Producción de 2-Etilhexanol, 2-Etilhexanal y ácido 2-Etilhexanoico de la biodegradación del plastificante dietilhexilftalato .....	42
4.5	Subsistemas de tratamiento de agua residual.....	46
4.6	Sistema de lodos activados utilizado en el tratamiento secundario	47
4.7	Etapas de un ciclo de operación de un reactor SBR.....	53
4.8	Espectro de filtración de membrana para el tratamiento de agua residual.....	58
4.9	Esquema de un sistema biorreactor con membrana inmersa.....	59
4.10	Esquema de un sistema biorreactor con membrana externa.....	60
4.11	Representación esquemática de un modelo de enlace puente para la desestabilización de coloides por polímeros.....	63
7.1	Muestreo del a) influente (lado sur) b) lodos activados c) efluente.....	67
7.2	Sistema de prueba de Jarras para la determinación de la concentración óptima de floculante.....	75
7.3	Representación esquemática de la estrategia de trabajo para 1 cada ciclo del biorreactor.....	76
7.4	Sistema de reacción semiautomatizado usado para las pruebas de biotratamiento de contaminantes emergentes.....	77
7.5	Reactor Biológico continuo.....	78
7.6	Extracción en fase sólida, Manifold.....	81
7.7	Representación esquemática del método analítico.....	83



<b>7.8</b>	Representación esquemática del método analítico empleado para el tratamiento de lodos.....	85
<b>7.9</b>	Equipo de Extracción Acelerada con Disolventes (ASE), para la extracción de CE en matrices sólidas.....	86
<b>7.10</b>	Cromatógrafo de gases HP 6890N, acoplado a un espectrómetro de masas modelo HP 5973N.....	87
<b>8.1</b>	Floculación de lodos a concentración de 1,10 y 30 mg/L (izq. A der. Respectivamente).....	96
<b>8.2</b>	Registro del carbono orgánico total (A) y demanda química de oxígeno (B) al inicio y fin de cada ciclo a lo largo de la operación de ambos reactores (Reactor 1 sin floculante; Reactor 2 con floculante).....	100
<b>8.3</b>	Registro de pH a lo largo de la operación del reactor 1 (sin floculante) y del reactor 2 (con floculante).....	103
<b>8.4</b>	Registro de la conductividad al inicio y fin de cada ciclo a lo largo de la operación de ambos reactores.....	104
<b>8.5</b>	Registro de la absorbancia UV 254 A) y % de transmitancia B) a lo largo de la operación de ambos reactores.....	105
<b>8.6</b>	Concentración de fármacos en la alimentación y efluente a lo largo de 166 días de operación de los reactores con y sin floculante de baja, media y alta densidad de carga. Resultados de A) Ibuprofeno y B) Naproxeno cubriendo ciclos con duración entre 13 y 3 días.....	107
<b>8.7</b>	Concentración de fármacos en la alimentación y efluente a lo largo de 166 días de operación de los reactores con y sin floculante de baja, media y alta densidad de carga. Resultados de A) Ácido Salicílico y B) Gemfibrozil cubriendo ciclos con duración entre 13 y 3 días.....	110
<b>8.8</b>	Concentración de fármacos en la alimentación (puntos altos) y efluente (puntos bajos) a lo largo de 166 días de operación de los reactores con y sin floculante de baja, media y alta densidad de	





	carga. Resultados de A) Diclofenaco y B) Carbamazepina cubriendo ciclos con duración entre 13 y 3 días.....	112
<b>8.9</b>	Variación de la remoción de ng de compuesto por gramo de SSV en función de la duración del ciclo para la fármacos.....	114
<b>8.10</b>	Concentración de fármacos en la alimentación y efluente a lo largo de 166 días de operación de los reactores con y sin floculante de baja, media y alta densidad de carga. Resultados de A) Nonilfenoles y B) Triclosán cubriendo ciclos con duración entre 13 y 3 días.....	116
<b>8.11</b>	Concentración de fármacos en la alimentación y efluente a lo largo de 166 días de operación de los reactores con y sin floculante de baja, media y alta densidad de carga. Resultados de A) BuBeF y B) DEHF cubriendo ciclos con duración entre 13 y 3 días.....	118
<b>8.12</b>	Concentración de fármacos en la alimentación y efluente a lo largo de 166 días de operación de los reactores con y sin floculante de baja, media y alta densidad de carga. Resultados de A) Estrona y (B) Estradiol cubriendo ciclos con duración entre 13 y 3 días.....	119
<b>8.13</b>	Concentración de fármacos en la alimentación y efluente a lo largo de 166 días de operación de los reactores con y sin floculante de baja, media y alta densidad de carga. Resultados de A) Bisfenol-A cubriendo ciclos con duración entre 13 y 3 días.....	120
<b>8.14</b>	Variación de la remoción de ng de compuesto por gramo de SSV en función de la duración del ciclo para la disruptores endócrinos potenciales.....	124
<b>8.15</b>	Registro del demanda química de oxígeno y carbono orgánico total (A) y AUV 254,% transmitancia, conductividad y pH (B) a la entrada y salida de cada ciclo a lo largo de la operación.....	132



<b>8.16</b>	Esquema del reactor en continuo para el balance de masas.....	141
<b>AI.1</b>	a) Extracción de los analitos b) elución de los analitos.....	163
<b>AI.2</b>	Preconcentración de la muestra.....	164
<b>AI.3</b>	Cromatogramas y espectros de masas de los analitos en estudio.....	172
<b>AII.1</b>	Equipo de extracción acelerada con disolventes (ASE).....	173



## II.RESUMEN

Durante décadas, la comunidad científica y tecnológica ha centrado sus esfuerzos en el estudio de contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente ha estado o está regulada; sin embargo, el desarrollo, uso y aplicación de nuevos compuestos químicos así como la instrumentación tecnológicamente mejorada para su detección, ha permitido alertar de la presencia de otros contaminantes potencialmente peligrosos denominados contaminantes emergentes.

En muchos casos ha sido documentado que las tecnologías de tratamiento de aguas residuales tal como los sistemas de lodos activados no son eficientes en la remoción de disruptores endócrinos , ni fármacos (Weiss et al., 2008; Wang y Wu 2009; Radjenovic et al., 2009).

En el caso particular de la Ciudad de México se han detectado elevadas concentraciones de algunos emergentes analizados (Jiménez *et al.*, 2008). Debido a lo anterior fue imperativo establecer los límites de las opciones de tratamiento convencional para proponer nuevas y mejores tecnologías capaces de remover eficientemente estos contaminantes entre los que destacan los sistemas biorreactor con membranas (MBR).

La experimentación del trabajo consistió en operar 2 biorreactores bajo un esquema discontinuo secuencial, buscando determinar la aclimatación del sistema para biodegradar los contaminantes emergentes, mediante ciclos de alimentación de duración variable, desde 13 días hasta 12 horas. Así mismo, se evaluó igualmente el efecto de la floculación simultánea al tratamiento biológico sobre la remoción de dichos contaminantes con el fin de eficientizar el proceso de remoción de los contaminantes emergentes dentro del reactor, para los cuales se probaron consecutivamente tres floculantes catiónicos de alta, media y baja densidad de carga.



Las conclusiones de este proyecto fueron lograr una aclimatación exitosa para una alta remoción de contaminantes emergentes no sólo bajo un esquema de operación en lote sino bajo un esquema de operación en continuo y para este último fueron tomados en cuenta 9 ciclos de trabajo, obteniéndose porcentajes mayores de remoción de los Contaminantes Emergentes, (CE) con respecto al reactor discontinuo como resultado de un contacto continuo con los lodos del reactor.

Así mismo la determinación del mecanismo principal de remoción de la mayoría de los contaminantes emergentes en agua fue la biodegradación con excepción de los compuestos diEtilHexilFtalato (DEHF), ButilBencilFtalato (BuBeF) y Diclofenaco siendo estos compuestos más sensibles al tiempo de residencia dentro del reactor. Las tasas de remoción fueron de (90.3 % a 99.8 %) para los fármacos y (54 % a 100%) para los disruptores endócrinos potenciales, manteniéndose la adsorción en lodos en valores marginales para los fármacos (0.12 % a 9.64 %) y mayores para los disruptores endócrinos potenciales ( 0 % a 70 %).

Por último se encontró que los hidrocarburos saturados alifáticos en las estructuras de los CE resulta un impedimento para la biodegradación de los mismos, disminuyendo su solubilidad en el medio acuoso.



### III. INTRODUCCIÓN

El agua residual municipal o industrial sin tratamiento es un problema ambiental, dado su potencial tóxico e infeccioso. Durante décadas, el tratamiento de las aguas residuales se ha centrado en la eliminación de compuestos de alta toxicidad así como en la degradación de la materia orgánica mediante sistemas biológicos y/o fisicoquímicos y la eliminación de microorganismos patógenos mediante procesos de desinfección; sin embargo, la remoción de compuestos orgánicos de baja concentración ha cobrado importancia recientemente.

En efecto, el desarrollo, uso y aplicación de nuevos compuestos químicos en diversos campos del quehacer humano, la mejora de los métodos de detección de sustancias así como descubrimientos recientes en el campo de la salud, han alertado sobre potenciales riesgos debido a la presencia de contaminantes que se hallan en pequeñas cantidades en el agua y los lodos utilizados en los sistemas de tratamiento <sup>(Petrovic *et al.*, 2007)</sup>. A este conjunto de compuestos se les ha denominado microcontaminantes por las cantidades en que se encuentran o contaminantes emergentes (CE), porque no se contemplan en las normas ambientales.

El término “contaminante emergente” engloba a miles de productos químicos y sustancias no reguladas que son utilizadas por las personas, razones de estilo de vida, salud o cuidado personal. Los efectos ecotoxicológicos de muchos de estos compuestos aún son relativamente desconocidos <sup>(Ternes *et al.*, 2004)</sup>; sin embargo, efectos en la producción de insulina, el funcionamiento del hígado, así como el sistema endócrino han sido atribuidos a algunos de estos compuestos por lo que se les ha considerado disruptores endócrinos <sup>(Cajthaml *et al.*, 2009)</sup>. Actualmente se ha establecido la presencia de estos contaminantes en el agua residual de muchas regiones a nivel mundial <sup>(Aga, 2008)</sup>. En el caso particular de la Ciudad de México se han detectado elevadas concentraciones de algunos CE analizados <sup>(Jiménez *et al.*, 2008)</sup>.



Debido a lo anterior y a que en muchos casos se ha documentado que las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales, tal como el sistema de lodos activados, no remueven eficientemente los disruptores endócrinos potenciales, ni fármacos <sup>(Wetzig *et al.*, 2008; Radjenovic *et al.*, 2009)</sup>, es imperativo establecer los límites de las opciones de tratamiento convencional para proponer nuevas y mejores tecnologías capaces de remover eficientemente estos contaminantes entre los que destacan los sistemas biorreactores con membranas (MBR).

La alternativa propuesta por el grupo de trabajo en este trabajo al tratamiento de agua residual conteniendo CE, es el montaje de un sistema en lote operado bajo un esquema discontinuo secuencial llevando a cabo una aclimatación de los lodos activados, a fin de conseguir tras ciclos de duración variable y mediante condiciones favorables para los microorganismos, la remoción de los CE.

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la remoción de 14 CE mediante la implementación de un reactor operado bajo un esquema discontinuo secuencial bajo la estrategia de aclimatación de lodos activados obteniendo tiempos de retención hidráulica cortos (8 horas), aunado a la evaluación de un floculante el que coadyuve en la biodegradación de dichos contaminantes. Una vez que el floculante haya sido evaluado se llevará a cabo una comparación entre el sistema en lote y un sistema en continuo evaluando así el porcentaje de remoción, adsorción y biodegradación de ambos sistemas.



## IV. ANTECEDENTES

### 4.1 Contaminantes emergentes

#### 4.1.1 Definición

De acuerdo con la U.S. Geological Survey (2008), los contaminantes emergentes son “cualquier sustancia química natural o sintética o microorganismo que no es comúnmente monitoreada en el ambiente, pero tiene el potencial de entrar al mismo y causar algún efecto ecológico adverso y/o efectos en la salud humana”.

El término “contaminantes emergentes” (CE) es la definición dada para una matriz amplia de miles de productos químicos y sustancias, los cuales destacan por tener distinto origen y naturaleza química, además que no están actualmente incluidos en programas ordinarios de vigilancia y pueden ser candidatos para su futura regulación en función de la investigación acerca de su ecotoxicidad, problemas potencialmente dañinos para la salud, así como la opinión pública (Petrovic et al., 2008; Ternes et al., 2004).

La problemática fue expuesta primero en Estados Unidos en la década de los 70 y más adelante en Inglaterra; sin embargo, fue hasta los años 90 gracias a las técnicas analíticas que se pudo tener un conocimiento más específico de la contaminación al medio ambiente (Santos et al., 2010).

Hoy en día la detección de estos compuestos mediante las técnicas cromatográficas, ha permitido cuantificar un gran número de ellos a niveles de ng/L, llevando a considerar este tipo de contaminación como un problema potencial (Kümmerer, 2003).

Dentro de la definición de CE se encuentran el grupo de los fármacos detectados en el medio ambiente acuático, ya sea directamente o sus metabolitos, incluyendo los analgésicos, antiinflamatorios, antibióticos, antisépticos, reguladores lipídicos, agentes anticarcinógenos, anticonceptivos orales, anticonvulsivos,



antiepilépticos, antidepresivos, así como el grupo de los estrógenos (Estrona, Estradiol y Etinilestradiol).

Además, dentro de un grupo más generalizado se encuentran beta-bloqueadores, tensoactivos, antisépticos, aditivos de la gasolina, aditivos de alimentos, retardantes de flama, aditivos industriales, fragancias, protectores solares, suplementos nutricionales, plastificantes, herbicidas y los desinfectantes también están incluidos. (Halling-Sorensen et al., 1998; Farré et al., 2008)

Dentro del grupo de los fármacos se encuentran aquellos con mayor prescripción en la medicina humana, destacando los analgésicos y antiinflamatorios como el ibuprofeno y el Diclofenaco y en el grupo de los antiepilepticos destacan la Carbamazepina y en el grupo de los ftalatos son considerados el ButilBencilFtalato (BuBeF) y di-EtilHexilFtalato (DEHF) siendo estos usados durante 50 años y de los cuales se producen 3 millones de toneladas por año alrededor del mundo y finalmente en el grupo de las hormonas se encuentran la Estrona, Estradiol y Etinilestradiol, de los cuales los dos primeros se excretan de forma natural en el organismo y el Etinilestradiol es producido de forma sintética, así estos tres compuestos son considerados como los principales contribuyentes a la actividad estrogénica asociada con el efluente del tratamiento biológico del agua residual. Además, los fármacos al ser generalmente lipofílicos y a menudo con una baja biodegradabilidad, suponen un potencial de bioacumulación y persistencia en el medio ambiente (Christensen 1998)

#### **4.1.2 Ingreso de los CE al ambiente**

La mayoría de los compuestos entran en los sistemas acuáticos después de su ingestión y posterior excreción en forma del compuesto original no metabolizado o como metabolitos (Ashton et al., 2004)





Debido al uso indiscriminado de productos químicos antropogénicos (aquellos sintetizados o indirectamente producidos por las actividades humanas), las fuentes de contaminación pueden llegar a ser muy diversas, así como las rutas de acceso al agua potable tal como lo muestra la Figura 4.1.

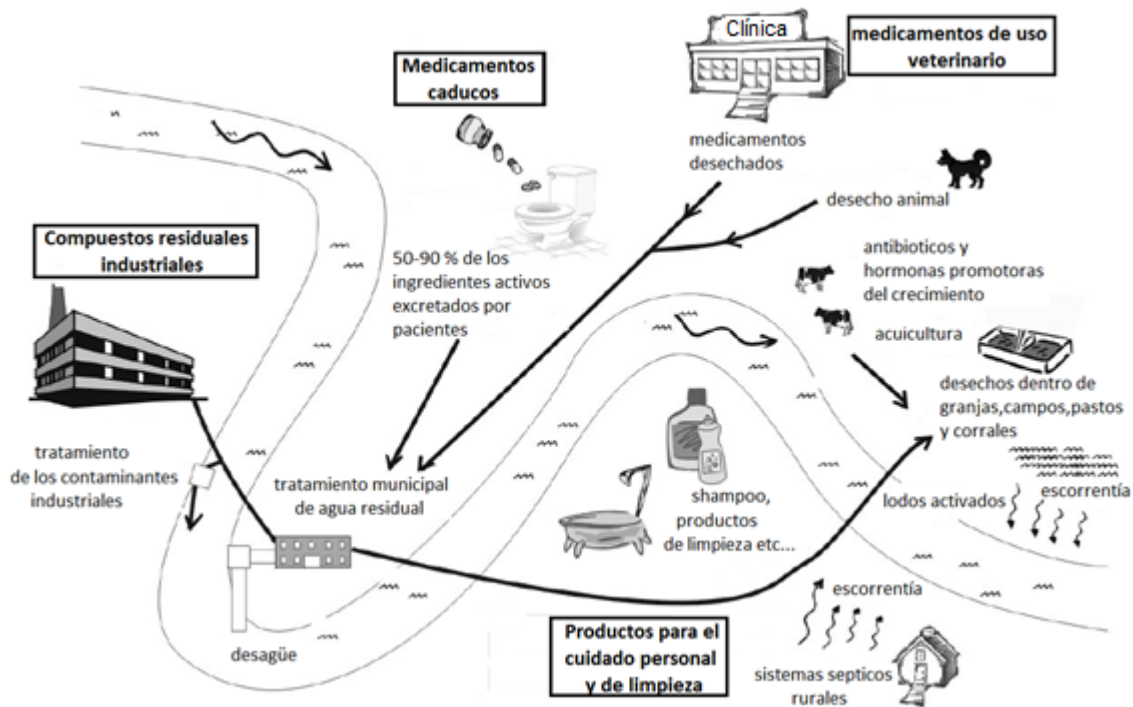


Figura 4.1 Rutas de ingreso de CE contenidos en el agua, Fuente: Holtz et al., 2006.

Las rutas de acceso al agua potable son las siguientes:

- **Descargas Industriales:** sustancias usadas en la manufactura de fármacos y otros productos pueden ser descargados al agua residual encausando en la planta de tratamiento o ríos.
- **Desechos del usuario al agua residual:** los medicamentos caducos descartados al desagüe en viviendas, empresas, hospitales, clínicas, farmacias y veterinarias, así como productos de limpieza y de cuidado personal.



- **Excreciones dentro del agua residual:** medicamentos o sus metabolitos, así como compuestos bioactivos, son excretados a través de las heces y orina y por lo tanto entran directamente en el agua residual proveniente de escuelas, casas, negocios, hospitales, etc. En los seres humanos entre el 50 y el 90% de los ingredientes activos de los medicamentos por lo general no son absorbidos y son excretados.
- **Descargas a través de escorrentías a cuerpos de agua y agua subterránea:**  
Las sustancias excretadas pueden ser transportadas a través de la escorrentía de los sistemas sépticos, instalaciones de residuos ganaderos (estiércol), lixiviados de los rellenos sanitarios, además de las actividades acuiculturales.

#### 4.1.3 Presencia en el ambiente

En la Tabla 4.1 se presenta un listado de los CE encontrados en el agua residual de la Ciudad de México, así como sus concentraciones detectadas en el orden de ng/L y su comparativo con la literatura internacional. Como se observa, las concentraciones de algunos fármacos reportados para México se hallan en valores de magnitud similar que para aguas residuales en Europa y Brasil <sup>(Carballa *et al.*, 2004)</sup>.

Diversos estudios indican la presencia de productos farmacéuticos a bajos niveles de concentración (ng-µg/L) en diferentes medios acuáticos y su presencia en agua superficial con lo cual queda demostrado que su eliminación en las plantas de tratamiento de agua residual es a menudo incompleta <sup>(Isidori *et al.*, 2004)</sup>, pues no fueron diseñados para este propósito.

Se ha demostrado, que los CE han sido ampliamente distribuidos en el medio ambiente y se encuentran frecuentemente en el influente, efluente y lodos de las



plantas de tratamiento del agua residual, además son encontrados en las aguas superficiales que reciben los efluentes ya tratados, <sup>(Barnabé *et al.*,2008)</sup>.

Los fármacos que son estudiados en esta tesis son referidos a los compuestos Ibuprofeno, Ácido Salicílico, Gemfibrozil, Naproxeno, Diclofenaco, Carbamazepina. Los compuestos anteriores son clasificados ácidos debido a que estos compuestos poseen en su estructura el grupo funcional ácido carboxílico con excepción de la Carbamazepina el cual por cuestiones de la metodología es clasificado también dentro del grupo de los fármacos.

Así mismo los disruptores endócrinos potenciales son referidos a los compuestos Nonilfenoles, Triclosán, Bisfenol-A, BuBeF, DEHF, Estrona, Estradiol y Etinilestradiol (EE2).

La naturaleza química de los CE así como sus propiedades fisicoquímicas serán tratadas en la sección 4.1.5



**Tabla 4.1** fármacos y disruptores endócrinos potenciales encontrados en el agua residual de la Ciudad de México y otros Países.

Compuesto	Concentración (Ciudad de México) <sup>a</sup> (ng/L)	Concentración (otros países) (ng/L)	Referencias internacionales <sup>b</sup>
<b>FÁRMACOS</b>			
Ibuprofeno	3013	8840	(Santos 2005; España)
Ácido salicílico	43280	14100	(Lishman 2006 ; Canadá)
Naproxeno	11099	11400	(Santos 2005; España)
Diclofenaco	2777	2333	(Quintana 2004; España)
Carbamazepina	412	1860	(Lishman 2006 ; Canadá)
Ketoprofeno	130	1680	(Bendz 2005; Suecia)
<b>DISRUPTORES ENDÓCRINOS POTENCIALES</b>			
Nonilfenoles	13886	1140	(Bendz 2005; Suecia)
Triclosán	1091	270	(Bendz 2005; Suecia)
Bisfenol-A	1939	710	(Bendz 2005; Suecia)
2,4-D	1468	37870	(Roslev 2006; Dinamarca)
Pentaclorofenol	36	22	(Lishman 2006 ; Canada)
BuBeF	1542	1280	(Lee 2005; Canada)
Estrona	39	32	(Quintana 2004; España)
Estradiol	12	nd	(Lishman 2006 ; Canada)

nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

<sup>a</sup> Datos obtenidos de (Jiménez et al., 2008)

<sup>b</sup> Adaptado de (Aga 2008).



#### 4.1.4 Efectos adversos de los CE en el ecosistema

Recientemente la atención se dirige a los productos farmacéuticos, productos de cuidado personal y una variedad de compuestos considerados disruptores endócrinos potenciales que son biológicamente activos (Ingerslev *et al.*, 2003).

Los CE tal como los disruptores endócrinos potenciales pueden producir efectos imprevistos a bajas concentraciones ( $\approx 0.01 \mu\text{g/L}$ ) (Kaminuma *et al.*, 2000), que afectan a varios organismos acuáticos naturales (Pal *et al.*, 2010).

La preocupación ecotoxicológica de los CE se deriva del hecho de que son conocidos sus efectos biológicos sobre organismos vivos; sin embargo, existe poca información para evaluar el impacto potencial ecotoxicológico. A pesar de lo anterior diversas pruebas de toxicidad han sido aplicadas a organismos invertebrados de agua dulce como dafnias, pescados, algas y células embrionarias humanas tal como lo muestra la Tabla 4.2. (Pal *et al.*, 2010).

Los disruptores endócrinos potenciales son capaces de imitar la acción hormonal o bien interferir con la acción natural de las hormonas endógenas (Mol *et al.*, 2000). Los estrógenos naturales como la Estrona,  $17\beta$ -Estradiol y el producido sintéticamente  $17\alpha$ -Ethinilestradiol, se unen a los receptores de estrógeno y puede interferir con la respuesta biológica normal por imitación de las hormonas naturales, además de inducir el cáncer de mama (Cajthaml *et al.*, 2009).

Los ftalatos son compuestos utilizados en materiales de construcción, mobiliario para el hogar, prendas de vestir, juguetes, envases de alimento, etc. (Heudorf *et al.*, 2007). Los ftalatos exhiben un efecto carcinógeno en animales y pueden provocar malformaciones, muerte fetal, lesiones testiculares, lesión hepática, entre otros; sin embargo a pesar de los efectos anteriores el efecto carcinógeno en humanos continua en estudio (Latini 2005).



Tabla 4.2 Riesgos tóxicos y ecológicos de algunos CE.

Compuesto; concentración de exposición (dosis en la cual se observó riesgo)	Tipo de riesgo	Referencia y país
Diclofenaco; 0.5-50 µg/L	daño en tejidos de branquias y riñón en peces de agua dulce trucha marrón ( <i>Salmo trutta f. fario</i> ), lo que sugiere un posible riesgo para las poblaciones de peces.	Hoeger <i>et al.</i> , (2005) Alemania
Ibuprofeno, diclofenaco, 17β-estradiol y 17α-etinilestradiol; ≈0.01 µg/L	riesgo para los organismos acuáticos con efectos tóxicos crónicos (reducción de la reproducción).	Carlsson <i>et al.</i> , (2006) Suecia
Mezcla de atenolol, bezafibrato, Carbamazepina, ciclofosfamida, Ciprofloxacina, ibuprofeno, Furosemida, hidroclorotiazida, Lincomicina, Ofloxacina, Ranitidina, Salbutamol y Sulfametoxazol; 10-1000 ng/L	Inhibición del crecimiento de células embrionarias de riñón (humano), con el mayor efecto observado en un 30% de disminución de la proliferación celular con respecto al control.	Pomati <i>et al.</i> , (2006) Italia
Cloranfenicol, Florfenicol, Tianfenicol (veterinaria y acuicultura); 1.3-158 mg/L	Inhibición del crecimiento de <i>Chlorella pyrenoidosa</i> (alga verde unicelular), <i>Isochrysis galbana</i> y <i>Tetraselmis chui</i> (marino).	Lai <i>et al.</i> , (2009) Taiwan

Fuente: Pal *et al.*, 2010.



## 4.1.5 Usos y características de los fármacos

### 4.1.5.1 Ibuprofeno

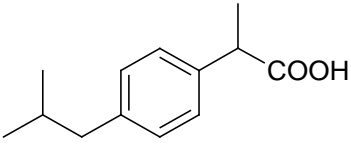
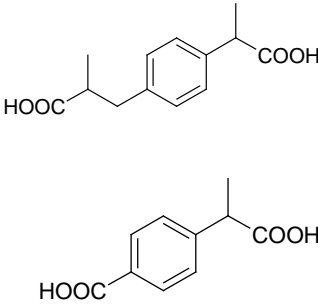
El Ibuprofeno pertenece al igual que el Naproxeno al grupo de los antiinflamatorios no esteroidales los cuales son ácidos 2-arilpropiónicos . El 70% a 80% de la dosis terapéutica humana de Ibuprofeno se excreta como compuesto original o en forma de metabolitos, además el Ibuprofeno es relativamente persistente en sistemas acuáticos ( $t_{1/2} = 50$  días) (Singer *et al.*, 2002).

El ibuprofeno también llamado por su nombre químico (ácido (S)-2-(4-isobutilfenilpropiónico), posee un coeficiente de reparto octanol/agua ( $P_{ow}$ ) de 3.97, el cual es considerado como un compuesto liposoluble con una afinidad alta a los tejidos grasos.

Las reacciones de biodegradación que se ha detectado pueden ocurrir al Ibuprofeno son reacciones de carboxilación tal como lo muestra en la Tabla 4.3. Este compuesto además posee ramificaciones alifáticas en el anillo aromático, lo cual no lo hace factible para la ruptura del anillo, lo que lo mantiene estable a los ataques biológicos por parte de los microorganismos. Las propiedades físicas y químicas del Ibuprofeno son mostradas en la Tabla 4.3.



**Tabla 4.3** Características y propiedades físicas y químicas del Ibuprofeno

Estructura	Propiedades físicas y químicas.	Productos de biodegradación
 <p>Ibuprofeno</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Pka= 4.91</li><li>- P<sub>ow</sub>=3.97</li><li>- Masa molar (g/mol) =228.28</li><li>- Solubilidad en agua (mg/L)<sub>25-30 °C</sub> =21</li></ul>	

#### 4.1.5.2 Ácido Salicílico

El Ácido Salicílico también conocido como ácido orto hidroxibenzóico, se encuentra dentro del grupo de los analgésicos y antipiréticos, el cual es un derivado del Ácido Acetilsalicílico y es usado principalmente en la fabricación de este.

El Acido Salicílico ha sido identificado como uno de los principales contaminantes del agua el cual surge de un número diverso de fuentes tal como industrias productoras de cremas para el acné, industrias cosméticas, lixiviados, etc. (Nageswara., 2009)

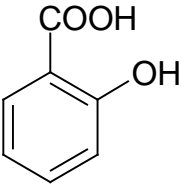
El coeficiente P<sub>ow</sub> del Ácido Salicílico puede implicar una baja afinidad de este por los tejidos grasos, lo que lo llevaría a ser biodegradado por los microorganismos al ser un compuesto parcialmente soluble en agua de acuerdo a su solubilidad en agua y pka que corresponde a un ácido de fuerza débil, el cual a pH de 2 o menor la especie predominante es el ácido salicílico sin disociar (H<sub>2</sub>Sa), (Tabla 4.4) a un valor de pH de 3, valor muy cercano al pKa 1 pueden encontrarse las especies H<sub>2</sub>Sa y HSa<sup>-1</sup> y finalmente a un pH entre 5 y 11 se encuentra HSa<sup>-1</sup> (Ramos, 2002). Debido a que el pH del sistema biológico en este proyecto se mantuvo a pH= 7 la especie predominante en la que se encontraba el Ácido Salicílico es la especie





H<sub>Sa</sub><sup>-1</sup>. Las propiedades físicas y químicas del Ácido Salicílico son mostradas en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4** Características y propiedades físicas y químicas del Ácido Salicílico

Estructura	Propiedades físicas y químicas.	Productos de biodegradación
 <p>Ácido salicílico</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- pKa 1= 2.97</li><li>- pKa 2= 13.4</li><li>- P<sub>ow</sub>=2.26</li><li>- Masa molar (g/mol)=138</li><li>- Solubilidad en agua (mg/L)<sub>25-30 °C</sub>= 2000</li></ul>	nr

nr= No reportado.

#### 4.1.5.3 Gemfibrozil

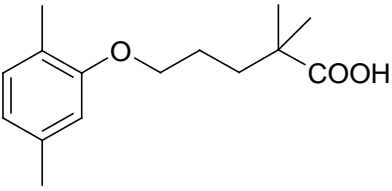
El Gemfibrozil también conocido como ácido 5-(2,5-dimetilfenoxi)-2,2-dimetilpentanoico es un agente regulador lipídico el cual disminuye los niveles de triglicéridos séricos y las lipoproteínas de baja densidad, y aumenta las lipoproteínas de alta densidad, este fármaco es usado en el tratamiento de hiperlipoproteinemias tipo IIa, tipo IIb, tipo III, tipo IV y tipo V, en la prevención primaria de la cardiopatía isquémica.

El Gemfibrozil estructuralmente corresponde a un compuesto que se solubiliza poco en ambientes acuosos y de acuerdo a su coeficiente P<sub>ow</sub> corresponde a un compuesto con alta afinidad a los tejidos grasos, por lo tanto se deduce que no es propenso a la biodegradación por parte de los microorganismos y es un compuesto recalcitrante en sistemas acuosos (t<sub>1/2</sub> = 70 d), razón por la cual podría ser candidato a un compuesto con baja remoción por parte de los



microorganismos (Grenni et al., 2012). Las propiedades físicas y químicas del Gemfibrozil son mostradas en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5** Características y propiedades físicas y químicas del Gemfibrozil.

Estructura	Propiedades físicas y químicas.	Productos de biodegradación
 <p data-bbox="365 829 527 861">Gemfibrozil</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- P<sub>ka</sub>= 4.7</li><li>- P<sub>ow</sub>= 4.77</li><li>- Masa molar (g/mol)=250.33</li><li>- Solubilidad en agua (g/100ml) =0.0019</li></ul>	nr

nr= No reportado

#### 4.1.5.4 Naproxeno

El nombre químico y la forma activa del Naproxeno es: ácido (S)-6-metoxi- $\alpha$ -metil-2-naftalenacético también es posible encontrarlo bajo los nombres de EC-Naprosyn, flexipen, daflonex, napren, napoton y tandax.

El Naproxeno pertenece a la clase de los fármacos antiinflamatorios no esteroideos, con propiedades analgésicas y antipiréticas, además es perteneciente al grupo de los ácidos arilpropiónicos.

El fármaco fue introducido al mercado en el año 1976 por Syntex. El fármaco en su forma aniónica actúa inhibiendo la síntesis de las prostaglandinas, reduciendo la inflamación, aliviando de esta forma el dolor. La prostaglandina es producida como respuesta a lesiones o bien a ciertas enfermedades generadas en el organismo.

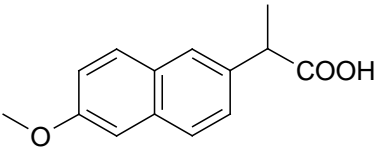
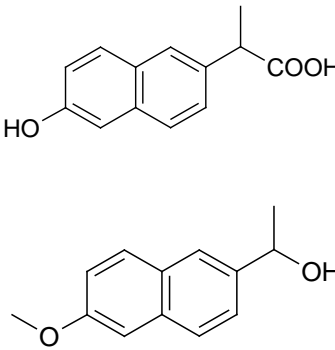


El Naproxeno posee una estructura central tipo naftaleno que consiste en dos anillos planos fusionados lo cual lo hace estable frente a los ataques de los microorganismos.

Las reacciones que pueden producirse por acción de los microorganismos son la reducción del grupo ácido para formar el alcohol e igualmente por parte del grupo éter, éste puede sufrir la ruptura y consecuente protonación formando también el alcohol en la posición 6β del anillo naftalénico.

Su pKa nos habla de un compuesto parcialmente soluble en agua, con un coeficiente  $P_{ow}$  de 0.22, es decir que este compuesto tiene una muy baja afinidad por los tejidos grasos. Las propiedades físicas y químicas del Naproxeno son mostradas en la Tabla 4.6.

**Tabla 4.6** Características y propiedades físicas y químicas del Naproxeno.

Estructura	Propiedades físicas y químicas.	Productos de biodegradación
 <p data-bbox="337 1409 495 1444">Naproxeno</p>	<ul data-bbox="634 1171 974 1470" style="list-style-type: none"><li>- pKa=4.19</li><li>- <math>P_{ow}</math>=0.22</li><li>- Masa molar (g/mol)=230.26</li><li>- Solubilidad en agua (mg/L)<sub>25-30 C°</sub>= 16</li></ul>	



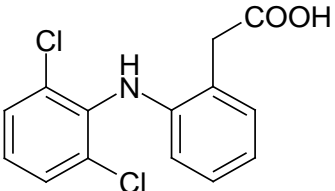
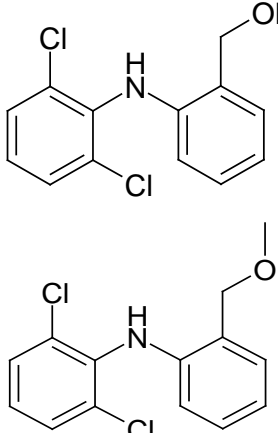
#### 4.1.5.5 Diclofenaco

El Diclofenaco posee en su estructura grupos Cl, por lo que se sabe de un compuesto sintetizado y no producido por la naturaleza, por lo cual esta parte de la molécula difícilmente puede ser metabolizada por los microorganismos.

Las biodegradaciones pueden consistir en la reducción del grupo ácido para formar el alcohol primario, posteriormente ser deshidratado para formar el éter correspondiente tal como lo muestra la Tabla 4.7.

Considerando su coeficiente  $P_{ow}$  puede considerarse un compuesto con una alta afinidad a los tejidos grasos siendo su solubilidad en agua de 2.37 mg/L; sin embargo, al ser un compuesto vulnerable a la fotodegradación resulta poco recalcitrante en los sistemas acuáticos.

**Tabla 4.7** Características y propiedades físicas y químicas del Diclofenaco

Estructura	Propiedades físicas y químicas.	Productos de biodegradación
 <p>Diclofenaco</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- pka= 4.14</li><li>- <math>P_{ow}</math>= 4.51</li><li>- Masa molar (g/mol)=296.14</li><li>- Solubilidad en agua (mg/L) <math>_{25-30\text{ }^{\circ}\text{C}}</math> = 2.3 mg/L</li></ul>	



#### 4.1.5.6 Carbamazepina

La Carbamazepina es un anticonvulsivo tricíclico, el cual es usado para el tratamiento de trastornos neuropsiquiátricos (hiperactividad, agresividad, impulsividad, etc.) (Evans 1987).

La Carbamazepina es considerado un compuesto recalcitrante debido a su estructura la cual lo hace muy estable y resistente a ataques biológicos.

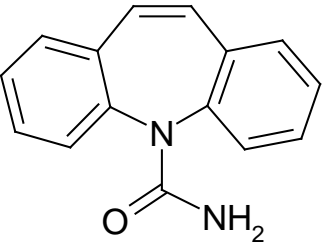
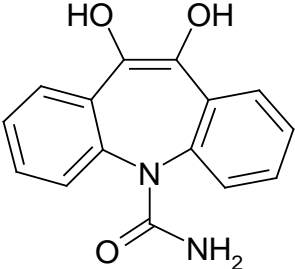
La Carbamazepina también llamada 5H-dibenzo[b,f]azepina-5-carboxamida es una sustancia que pertenece al grupo de los compuestos aromáticos policíclicos condensados, la cual como se mencionó, posee una estructura muy estable, siendo las posiciones 10 y 11 activas a reacciones de biotransformación (Cunningham et al., 2010). Debido a su estabilidad y voluminosidad resulta un compuesto que difícilmente puede ser biodegradado por lo tanto adquiere propiedades recalcitrantes en los sistemas acuáticos.

Su coeficiente  $P_{ow}$  de 2.45 nos habla de un compuesto con una afinidad baja a los tejidos grasos, y una solubilidad acuosa baja de 17.7 mg/L, con respecto al ácido salicílico.

Las propiedades físicas y químicas de la Carbamazepina son mostradas en la Tabla 4.8.



**Tabla 4.8** Características y propiedades físicas y químicas de la Carbamazepina

Estructura	Propiedades físicas y químicas.	Productos de biodegradación
 <p data-bbox="293 716 521 751">Carbamazepina</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- pKa= 14</li><li>- P<sub>ow</sub>=2.45</li><li>- Masa molar (g/mol)=236.27</li><li>- Solubilidad en agua (mg/L)<sub>25-30 C°</sub> =17.7</li></ul>	

#### 4.1.6 Usos y características de los disruptores endócrinos potenciales.

##### 4.1.6.7 Nonilfenoles

Dentro del grupo de Nonilfenoles se encuentra el 4-n-nonilfenol el cual es utilizado como estándar interno en este proyecto de tesis.

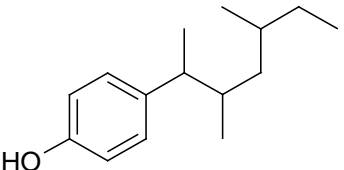
Los Nonilfenoles etoxilados son utilizados ampliamente como agentes tensoactivos no iónicos, fabricación de antioxidantes, aceites lubricantes, etc...En el tratamiento de agua residual son biotransformados en varios subproductos entre ellos los Nonilfenoles y Nonilfenoles etoxilados de cadena corta. Los Nonilfenoles son clasificados como xenobioticos tóxicos y debido a su baja solubilidad y alta hidrofobicidad se acumulan generalmente en los lodos mismos de la planta de tratamiento (Soares, 2008).

Debido a su estructura estos compuestos pueden mimetizar algunos estrógenos naturales y comportarse como disruptores del sistema endócrino de algunos organismos, teniendo efectos como feminización y disminución de la fertilidad en machos a concentraciones de 8.2 µg /L (Yokota *et al.*, 2001).



Su coeficiente de partición octanol/agua, describe a este compuesto con una muy alta afinidad por los tejidos grasos siendo su solubilidad en agua de tan solo 1.57 mg/L. Las propiedades físicas y químicas del 4-n-Nonilfenol son mostradas en la Tabla 4.9.

**Tabla 4.9** Características y propiedades físicas y químicas del 4-n-Nonilfenol

Estructura	Propiedades físicas y químicas.	Productos de biodegradación
 <p data-bbox="321 997 516 1029">4-n-nonilfenol</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Pka=10.28</li><li>- P<sub>ow</sub>= 5.76</li><li>- Masa molar (g/mol)= 220.35</li><li>- Solubilidad en agua (mg/L)<sub>25-30 C°</sub> =1.57</li></ul>	nr

nr= No reportado

#### 4.1.6.8 Triclosán

El Triclosán (2,4,4'-triclora-2'-hidroxidifenileter), dentro del grupo de los compuestos aromáticos binucleares policlorados es utilizado como bactericida en diversos productos de cuidado personal tales como pasta de dientes, champú y jabones. Además es también utilizado como agente estabilizador en detergentes y cosméticos (Chen, 2010).

Este compuesto se vincula con efectos tóxicos en el medioambiente terrestre y acuático (Chen, 2010). Las concentraciones típicas de Triclosán encontradas en el agua residual están en un intervalo entre 1 y 10 µg/L, donde su remoción es del 90 % por tratamiento de lodos activados y del 40-60 % de su remoción es debida a la

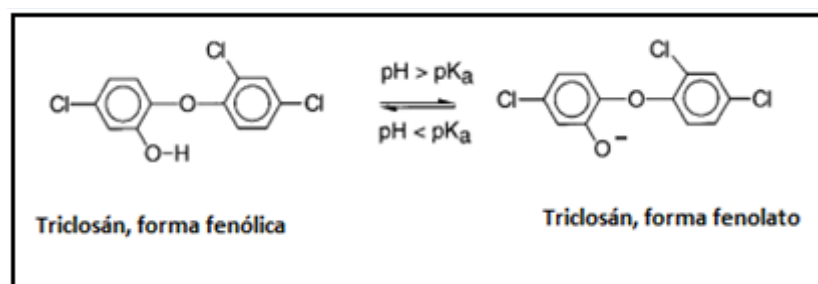


biodegradación mientras el porcentaje restante es adsorbido por el lodo de acuerdo con lo reportado por Heidler y Halden, (2007). Por su parte Balmer, (2004) reporta que el 5 % de Triclosán es biometilado a metiltriclosán siendo éste más persistente, lipofílico, bioacumulativo y menos sensible a la fotodegradación.

Debido a los sustituyentes cloro en su estructura el Triclosán puede ser un compuesto resistente en su biotransformación puesto que el sustituyente cloro del anillo aromático resulta tóxico para los microorganismos (Lindstroöm *et al.*, 2002), llegando a ser un compuesto con posible recalcitración.

De acuerdo a su coeficiente de partición octanol/agua el Triclosán es un compuesto de alta afinidad por los tejidos grasos, lo cual confirmando lo reportado por Heidler y Halden (2007) es posible que se acumule en los lodos de los sistemas de tratamiento, siendo además su solubilidad en agua una característica más que soporta lo anterior, siendo de 4.6 mg en 1L de agua.

El hidrógeno del grupo funcional hidroxilo puede considerarse ácido de acuerdo a su pKa a condiciones de pH neutro. La Figura 4.2 muestra que a valores de pH menores a su pka (8.1) el compuesto se encuentra en la forma fenólica y a valores de pH mayores que el pka el compuesto se encuentra en forma de fenolato (Latch *et al.*, 2003). Las propiedades físicas y químicas del Triclosán son mostradas en la Tabla 4.10.



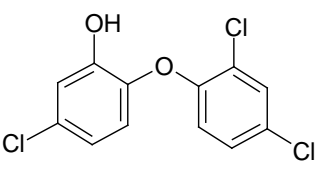
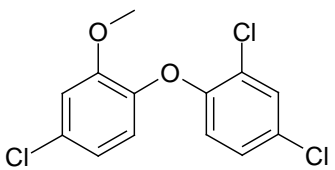
**Figura 4.2** Distintas formas del Triclosán, dependientes del pH,

Fuente: Lindstroöm *et al.*, 2002





**Tabla 4.10** Características y propiedades físicas y químicas del Triclosán

Estructura	Propiedades físicas y químicas.	Productos de biodegradación
 <p data-bbox="316 682 454 724">Triclosán</p>	<ul data-bbox="576 472 1015 724" style="list-style-type: none"><li>- P<sub>ka</sub>=8.1</li><li>- P<sub>ow</sub>= 4.7</li><li>- Masa molar (g/mol)=289.55</li><li>- Solubilidad en agua (mg/L)<sub>25-30 C°</sub> = 4.62</li></ul>	

#### 4.1.6.9 Bisfenol A

El Bisfenol-A, también llamado 4,4'-(propano-2,2-diil) difenol es un compuesto fenólico, con una producción de tres millones de toneladas anuales en todo el mundo.

El Bisfenol-A es utilizado como antioxidante en plastificantes y PVCs, además se usa en la producción de policarbonato, resinas epóxicas, resinas insaturadas de poliéster-estireno y retardantes de flama. Este compuesto es a menudo encontrado en CDs, lentes para sol, botellas, latas y envases de alimentos y agua. (Geens *et al.*, 2012)

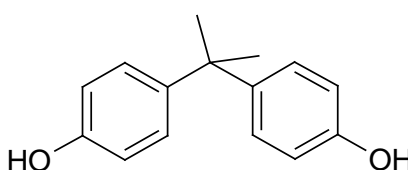
La literatura toxicológica indica un intervalo de concentración de Bisfenol-A en el cual existe un daño para organismos acuáticos el cual oscila entre 1-10 µg mL<sup>-1</sup> (Kang *et al.*, 2001)

De acuerdo a su coeficiente de partición octanol/agua el Bisfenol-A es un compuesto con una afinidad media a los tejidos grasos, y aunque no se conocen productos de biodegradación su estructura podría ser biometilada en las 2



posiciones correspondientes a los grupos hidróxilos. Las propiedades físicas y químicas del Bisfenol-A son mostradas en la Tabla 4.11.

**Tabla 4.11** Características y propiedades físicas y químicas del Bisfenol-A

Estructura	Propiedades físicas y químicas.	Productos de biodegradación
 <p data-bbox="373 756 519 798">Bisfenol A</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- pka= 9.6</li><li>- <math>P_{ow}</math>=3.32</li><li>- Masa molar (g/mol)=228.28</li><li>- Solubilidad en agua (mg/L) <math>_{25-30\text{ }^{\circ}\text{C}}</math> =120</li></ul>	nr

nr= No reportado

#### 4.1.6.10 ButilBencilFtalato

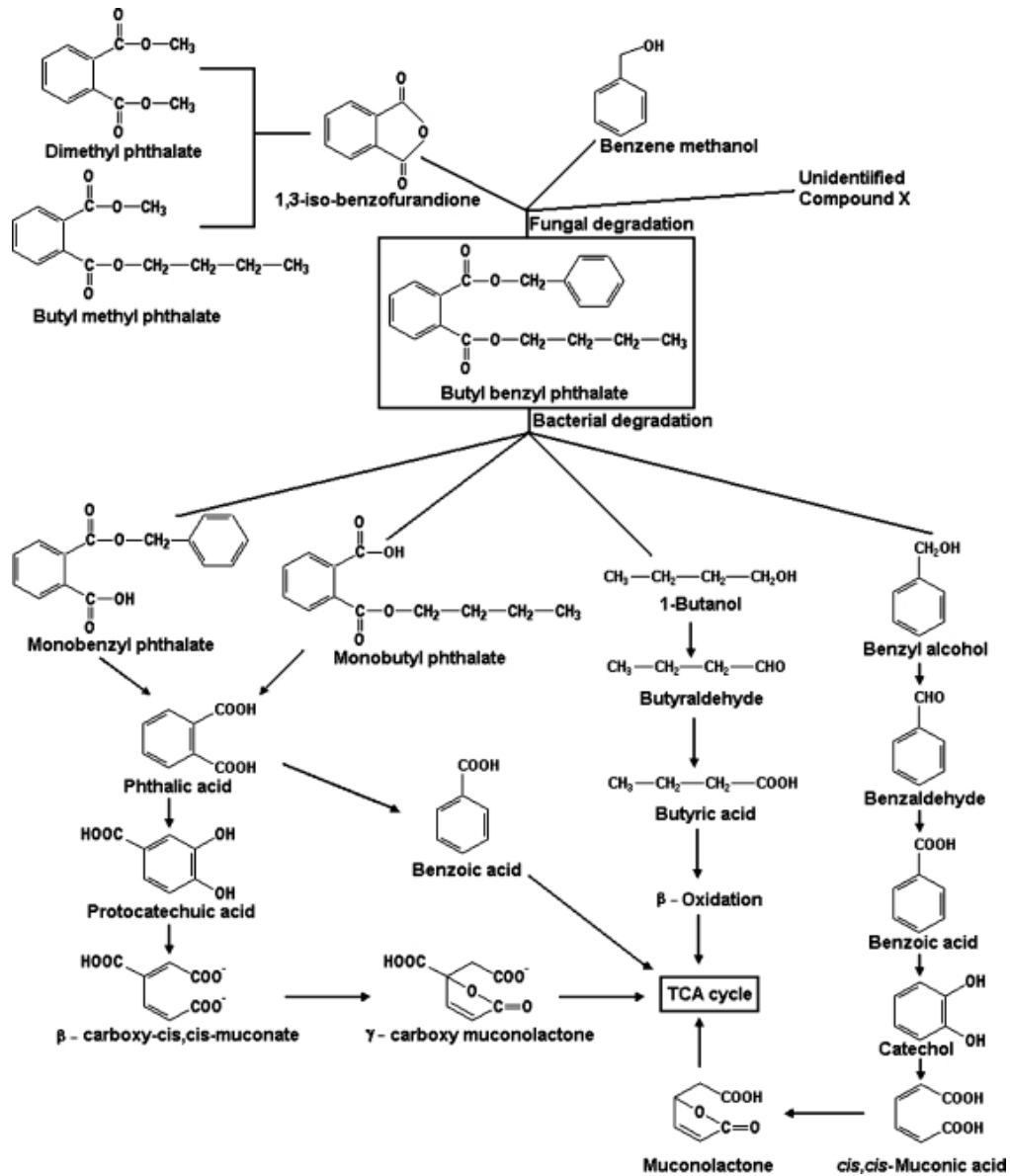
El BuBeF es un compuesto de la familia de los ftalatos utilizado como aditivo para hacer más flexible el PVC (policloruro de vinilo) y otros polímeros (Heudorf et al., 2007).

El BuBeF puede sufrir la ruptura de la cadena alifática unida al grupo carboxilo, así como la separación del metil benceno generando como resultado los alcoholes correspondientes (alcohol bencílico y 1-butanol) procediendo a sus siguientes transformaciones. La porción bencílica del ftalato es convertida al ácido ftálico y posteriormente al catecol correspondiente la cual puede darse o no dependiendo del consorcio de microorganismos con los que se cuenta.

Así mismo el BuBeF puede sufrir la ruptura de solo una de sus ramificaciones dando en un caso el Butil ftalato o en otro caso el bencilftalato para proseguir con la biodegradación a ácido benzoico para terminar de acuerdo con la naturaleza de los microorganismos en el ciclo de Krebs.



La ruta de biodegradación de este compuesto es mostrado en la Figura 4.3. Las propiedades físicas y químicas del BuBeF son mostradas en la Tabla 4.12.

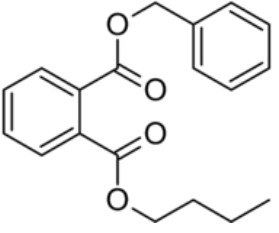
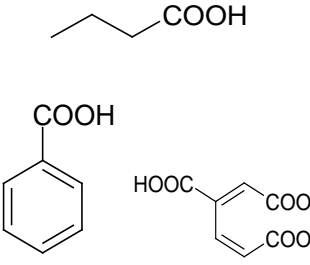


Fuente: Chatterjee *et al.*, 2010

Figura 4.3 Ruta de biodegradación del compuesto BuBeF.



Tabla 4.12 Características y propiedades físicas y químicas del BuBef.

Estructura	Propiedades físicas y químicas.	Productos de biodegradación
 ButilBencilFtalato (BuBef)	<ul style="list-style-type: none"><li>- Pka= -----</li><li>- <math>P_{ow}=4.77</math></li><li>- Masa molar (g/mol)=312.36</li><li>- Solubilidad en agua (mg/L) <math>_{25-30\text{ }^{\circ}\text{C}} = 2.69</math></li></ul>	

#### 4.1.6.11 DietilHexilFtalato

El compuesto DEHF, es un compuesto utilizado para la manufactura de vinil para pisos, contenedores de comida, productos médicos, juguetes, etc. (Parks et al.,2000), además es el plastificante de mayor uso y es producido en millones de toneladas por año a nivel mundial. Se estima que los ftalatos representan aproximadamente el 92 % de la producción de plastificantes en el mundo (Barnabé et al., 2008).

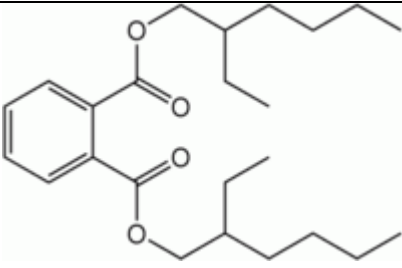
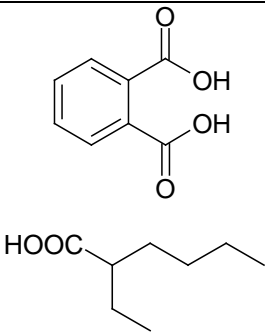
De forma similar al compuesto anterior, el DEHF es un compuesto con una alta afinidad por los tejidos grasos y una baja solubilidad en agua. La estructura del DEHF sufre reacciones muy similares al BuBef las cuales son las rupturas de las cadenas alifáticas para dar los alcoholes primarios, llegando hasta el ácido etilhexanóico y por parte de la porción bencílica del ftalato, es generado el ácido orto benzóico.

El DEHF es un compuesto muy voluminoso con una muy baja solubilidad en agua característica que lo hace un candidato a ser un compuesto de difícil biodegradación por parte de los microorganismos.





**Tabla 4.13** Características y propiedades físicas y químicas del DEHF

Estructura	Propiedades físicas y químicas.	Productos de biodegradación
 <p>di-(2 DiethylhexilFtalato) (DEHF)</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Pka= ----</li><li>- P<sub>ow</sub>= 9.64</li><li>- Masa molar (g/mol)=390.56</li><li>- Solubilidad en agua (mg/L)<sub>25-30 C°</sub> =0,003</li></ul>	

#### 4.1.6.12 Estrona y Estradiol

Las hormonas 17 $\beta$ -Estradiol y Estrona son excretadas de forma natural en el medio ambiente por mujeres (2-12  $\mu$ g/persona/día y 3-20  $\mu$ g persona/día) y por hombres (Estrona 5  $\mu$ g/persona/día).

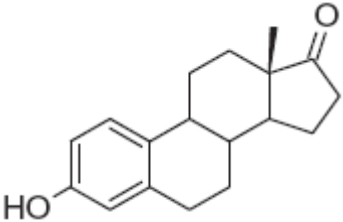
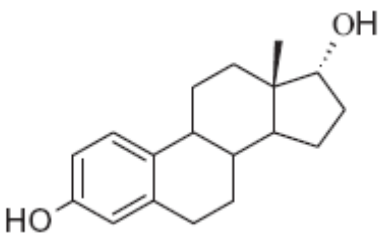
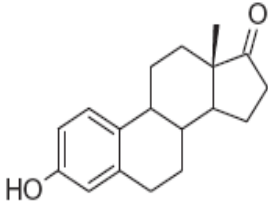
Según Ternes (1999) en un experimento realizado en un sistema de reacción en lote, la concentración del compuesto 17 $\beta$ -Estradiol es inmediatamente reducida dentro de un periodo de 1-3 horas, biotransformándose mediante una oxidación a Estrona, llegando a un porcentaje de 95 % para la transformación de este compuesto.

De acuerdo a su coeficiente de partición octanol/agua ambos compuestos tienen una alta afinidad por los tejidos grasos y una baja solubilidad en agua.

Las propiedades físicas y químicas de la Estrona y Estradiol son mostradas en la Tabla 4.14.



Tabla 4.14 Características y propiedades físicas y químicas de la estrona y 17β-estradiol.

Estructura	Propiedades físicas y químicas.	Productos de biodegradación
 <p>Estrona</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- pka= 10.3</li><li>- P<sub>ow</sub>=4.15</li><li>- Masa molar (g/mol)=270.36</li><li>- Solubilidad en agua (mg/L)<sub>25-30 C°</sub> =30</li></ul>	nr
 <p>17β-Estradiol</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- pka= 10.71</li><li>- P<sub>ow</sub>=3.94</li><li>- Masa molar (g/mol) = 272</li><li>- Solubilidad en agua (mg/L)<sub>25-30 C°</sub> =3.6</li></ul>	

nr= No reportado

#### 4.1.6.13 Etinilestradiol

El EE2 es un estrógeno sintético que se usa en anticonceptivos orales en dosis que varían entre 20 y 35 µg (Lima *et al.*, 2012).

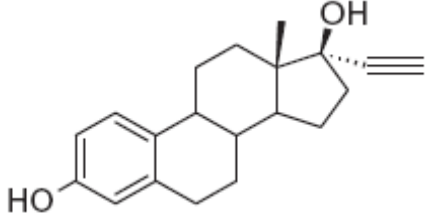
Debido a la potencial actividad endócrina del EE2, bajas concentraciones (0.1 ng /L) inducen Vitelogénesis (feminización) en los machos de la especie “trucha arco iris” (*Oncorhynchus mykiss*). (Cajthaml *et al.*, 2009) y dada su remoción incompleta durante el tratamiento biológico de aguas residuales, los estrógenos sintéticos y



naturales son considerados como los principales contribuyentes a la actividad estrogénica asociada con el efluente de tratamientos biológicos del agua residual. (Cajthaml *et al.*, 2009)

Braga (2005) sugiere que el EE2 es resistente al tratamiento biológico, y su aparente remoción se debe principalmente a la adsorción de este compuesto en el lodo activado. Las propiedades físicas y químicas del EE2 son mostradas en la Tabla 4.15.

**Tabla 4.15** Características y propiedades físicas y químicas del 17 $\alpha$ -Etinilestradiol

Estructura	Propiedades físicas y químicas.	Productos de biodegradación
 <p>17<math>\alpha</math>- etinilestradiol</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- pka= 10.24</li><li>- P<sub>ow</sub>= 4.52</li><li>- Masa molar (g/mol)=296.41</li><li>- Solubilidad en agua (mg/L)<sub>25-30 C°</sub> = 11.3</li></ul>	nr

nr= No reportado

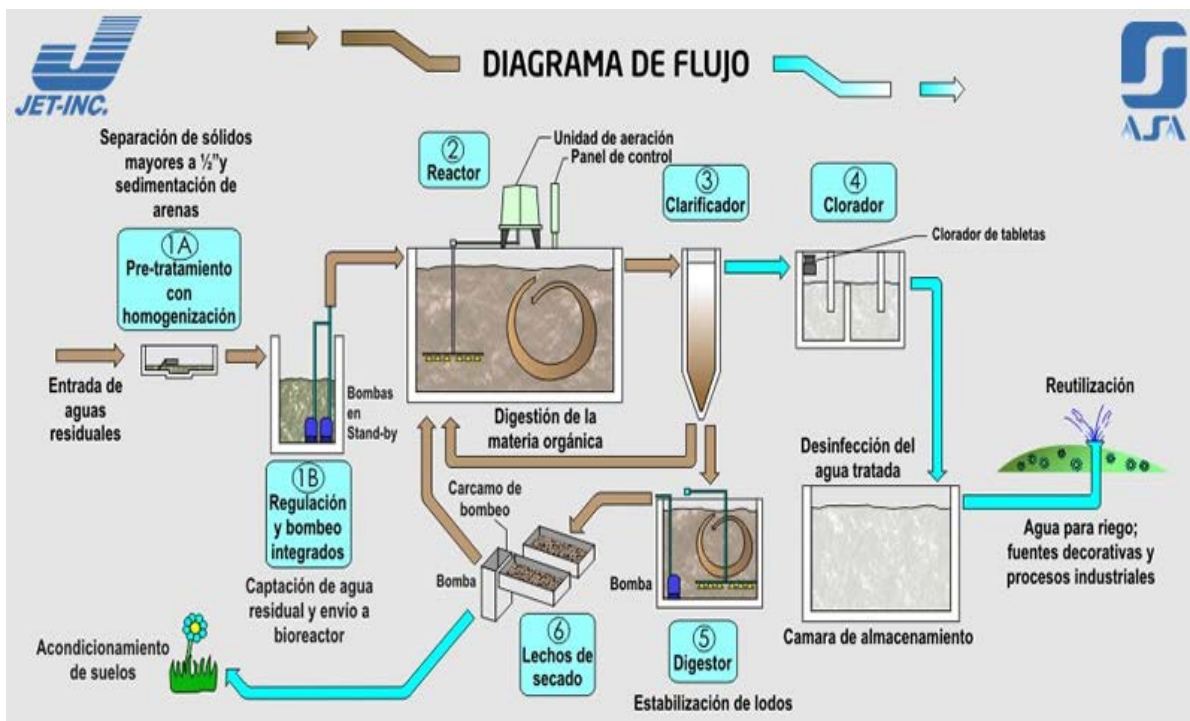




## 4.2 Tratamiento biológico de aguas residuales enfocado a la remoción de CE.

### 4.2.1 Fundamento del tratamiento biológico de aguas residuales con lodos activados.

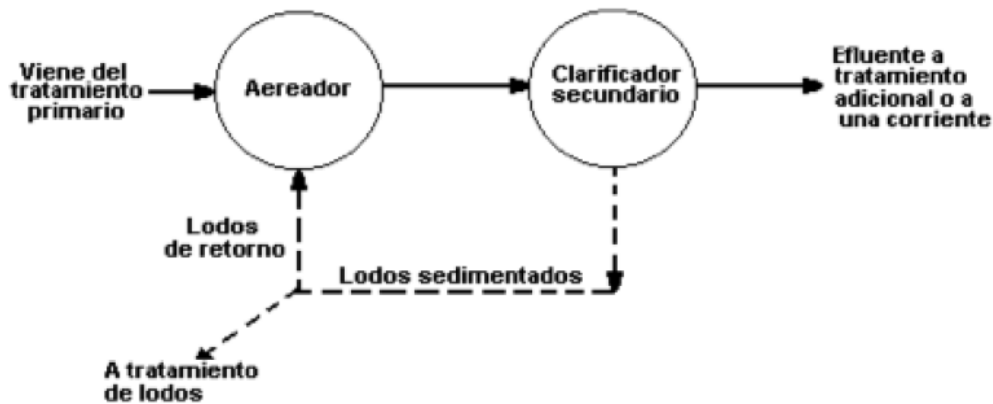
Los sistemas de tratamiento de agua residual se dividen frecuentemente en tres niveles: primario, secundario y terciario. La Figura 4.5 muestra un sistema de lodos activados para el tratamiento de agua residual.



Fuente: (<http://plantasdetratamiento.com.mx/index.php?funcionamiento#información> 29/10/2012)

**Figura 4.5** Subsistemas de tratamiento de agua residual.

El sistema de tratamiento biológico más común es el proceso de lodos activados. El término lodo activado es referido a procesos que utilizan un crecimiento suspendido de microorganismos para la eliminación de materia orgánica en el agua. Como se muestra en la Figura 4.6 el proceso requiere un tanque de aireación y un tanque de sedimentación.



**Figura 4.6** Sistema de lodos activados utilizado en el tratamiento secundario.

Fuente: Metcalf & Eddy1995.

Los objetivos particulares del tratamiento biológico de aguas residuales haciendo uso de lodos activados son:

- a) Oxidación de partículas disueltas y componentes biodegradables en productos finales que sean amigables con el medio ambiente.
- b) Capturar e incorporar sólidos coloidales no sedimentables en flóculos biológicos.
- c) Oxidación o remoción de nutrientes tales como: nitrógeno y fósforo.
- d) En algunos casos la remoción de compuestos orgánicos en concentración traza.

#### 4.2.2 Remoción de CE con lodos activados.

Los compuestos presentados a continuación fueron determinados del influente y el efluente secundario de plantas de tratamiento de aguas residuales en diferentes países. Como se observa en la Tabla 4.16 este tipo de proceso es capaz de remover entre 30 y 99 % para los fármacos y del 80 al 95 % para los disruptores endócrinos potenciales, cabe aclarar que estos procesos no fueron diseñados para este fin.



Observamos que el Gemfibrozil, de acuerdo con la literatura es considerado un compuesto recalcitrante, en el proceso con lodos activados es removido en 74.65 % lo cual nos habla de un sistema eficiente para remover dicho compuesto.

La Carbamazepina por su parte se encuentra entre los compuestos mas complicados de remover siendo tan solo su remoción de 29.76 %, lo cual puede ser debido a la estructura del compuesto o el sistema de detección utilizado.



**Tabla 4.16** Eficiencia de remoción de fármacos y disruptores endócrinos potenciales a través del proceso de lodos activados en diversos países.

Compuesto	Concentración en el influente de la planta (ng/L)	Concentración en el efluente de la planta (ng/L)	% de remoción	Referencias internacionales
<b>FÁRMACOS</b>				
Ácido salicílico	14100	104	99.26	(Lishman 2006 ;Canadá)
Naproxeno	11400	3120	72.63	(Ito 2008;Japón)
Ibuprofeno	8840	353	96.01	(Santos 2005; España)
Diclofenaco	1530	430	71.90	(Quintana 2004; España)
Gemfibrozil	710	180	74.65	(Bendz 2005; Suecia)
Bisfenol-A	676	33	95.12	(Pothitou 2008 ; Grecia)
Carbamazepina	1680	1180	29.76	(Bendz 2005; Suecia)
<b>DISRUPTORES ENDÓCRINOS POTENCIALES</b>				
Nonilfenoles	4500	400	91.11	(Bendz 2005; Suecia)
Triclosán	445	76	82.92	(Pothitou 2008 ; Grecia)
Bisfenol-A	676	33	95.12	(Pothitou 2008 ; Grecia)
BuBeF	37870	3130	91.73	(Roslev 2006; Dinamarca)
DEHF	270	20	92.59	(Bendz 2005; Suecia)
Estrona	57.8	6.3	89.10	(Robert 2007 ; Pensilvania)
Estradiol	0.022	0.002	90.91	(Lee 2005; Canadá)
EE2	nd	nd	nr	(Robert 2007; Pensilvania)

**nd** = No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

**nr** = no reportado



En el caso de los disruptores endócrinos potenciales observamos altas tasas de remoción, esto puede ser debido a que dichos compuestos son más sensibles al tiempo de residencia dentro del reactor y en este caso el sistema de tratamiento es un sistema en continuo por lo que los lodos están todo el tiempo en contacto con los disruptores endócrinos potenciales y estos resultan en una remoción constante hasta alcanzar porcentajes superiores a los 90 % como se muestra en la tabla para la mayoría de los compuestos, a pesar de que estos compuestos se consideran recalcitrantes en los sistemas acuosos debido a los hidrocarburos alifáticos saturados que forman parte de sus estructuras.

#### **4.2.3 Oxidación Biológica Aerobia**

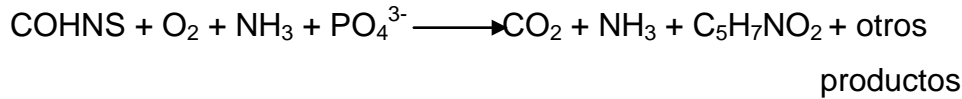
A principios de 1900 los objetivos particulares del tratamiento biológico de agua residual fue:

- a) la remoción de compuestos orgánicos con el fin de evitar el agotamiento de oxígeno disuelto en los cuerpos de agua receptores de las descargas municipales e industriales.
- b) Remoción de sólidos suspendidos y partículas coloidales con el objetivo de evitar la acumulación de sólidos en cuerpos de agua o agua para consumo humano.
- c) Reducción de la concentración de organismos patógenos liberados en los puntos de descarga del efluente de la planta de tratamiento <sup>(Christian, 2006)</sup>.



En la oxidación aerobia, la conversión de materia orgánica es llevada a cabo por un consorcio mixto de bacterias las cuales llevan a cabo básicamente la siguiente conversión:

*Oxidación y síntesis:*



*Respiración endógena:*



El término ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ ) se usa para representar la biomasa producida como resultado de la oxidación de la materia orgánica. Por otro lado COHNS es la representación de la materia orgánica en el agua residual, en la cual, la materia orgánica hará la función de donador de electrones y el oxígeno hará la función de aceptor de electrones y por último los términos  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{O}_2$  representan los nutrientes necesarios para la oxidación de la materia orgánica (Christian, 2006).

#### 4.2.4 Importancia de la aclimatación de lodos activados

En el proceso biológico, el proceso de aclimatación es definido como el periodo de tiempo entre la adición de un compuesto y su mineralización detectable (Wiggins *et al.*, 1987).

En este proceso, los microorganismos son puestos en contacto con compuestos tóxicos, en un ambiente favorable, y a través del cual puede ocurrir la aclimatación de los microorganismos a los compuestos presentes y en consecuencia lograr la remoción de los mismos ya sea por transformación a compuestos orgánicos más simples o por mineralización de los mismos (Wiggins *et al.*, 1987).

Diversos mecanismos se han descrito con el fin de explicar el proceso de aclimatación. Uno de ellos sugiere una selección y multiplicación de los



organismos especializados así como una transformación fisiológica la cual ocurre en el sistema metabólico de los microorganismos. En comunidades de microorganismos aerobios el intervalo del periodo de aclimatación es de horas a días (Wiggins *et al.*, 1987).

### 4.3 Fundamento de los reactores secuenciales en lote.

Un reactor secuencial en lote (SBR) es un sistema de tratamiento de agua residual basado en la depuración biológica con lodos activados, el cual es operado en un ciclo de varios pasos (Wilderer *et al.*, 2001).

En los SBR el agua residual es mezclada con un lodo biológico y operado en ciclo a través de al menos 4 procesos: llenado, reacción, decantación y vaciado (Mata-Álvarez y Mace, 2002). Las cuatro fases se detallan a continuación:

#### ● Llenado

Durante esta la fase, el reactor recibe un volumen de influente previamente determinado, que proporciona el alimento a los microorganismos en los lodos activados creando un ambiente para las reacciones bioquímicas que se llevarán a cabo. El mezclado y la aireación puede variar durante la fase de llenado creando 3 posibles escenarios:

- a) Llenado estático: En este sistema, no hay ninguna mezcla o aireación, mientras que el agua residual influente entra en el reactor. Se utiliza durante la puesta en marcha inicial en la fase de instalación. Debido a que los mezcladores y aireadores permanecen apagados, este escenario lleva consigo un componente de ahorro de energía (Mata-Álvarez y Mace, 2002).



- b) Llenado-mezclado: Bajo el escenario de llenado-mezclado, el agua residual se mezcla mecánicamente bajo la acción de un sistema de agitación el cual es incorporado para formar una mezcla con el lodo activado para eliminar las posibles espumas superficiales. En esta etapa las unidades de aireación permanecen apagadas. Dicha acción produce una mezcla uniforme del influente y la biomasa. (Mata-Álvarez y Mace 2002)
- c) Llenado-aireación: En un escenario de llenado junto con un sistema de aireación, tanto las unidades de aireación y mezclado mecánico son activados. El contenido del reactor es aireado para pasar de un ambiente anóxico o anaerobio a un ambiente aerobio (Mata-Álvarez y Mace , 2002)

### ● **Reacción**

Durante esta fase, no hay alimentación de entrada de agua residual al reactor, y las unidades de mezclado y aireación permanecen encendidas. Debido a que no hay una carga orgánica adicional, la tasa de eliminación de materia orgánica se incrementa dramáticamente. La mayor parte de la eliminación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se produce durante esta fase.

### ● **Reposo y sedimentación**

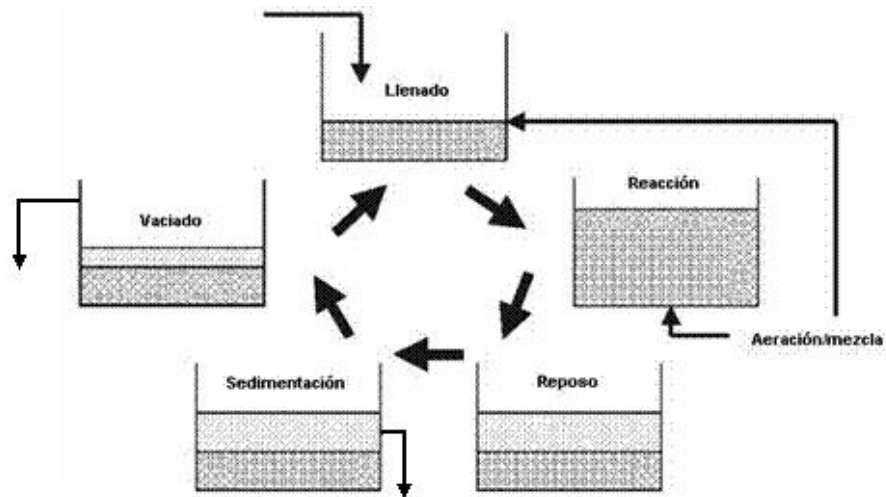
Durante esta fase, los lodos activados se dejan reposar en condiciones ausentes de aireación y mezclado. El lodo activado tiende a sedimentar como una masa floculada, formando una interfaz con el sobrenadante. Esta fase es una parte fundamental del ciclo, debido a que, si los sólidos no sedimentan con rapidez, una parte del lodo se puede extraer durante la fase posterior a la decantación y por lo tanto degradar la calidad del efluente.





## ● Decantación

En esta fase, el sobrenadante es extraído del reactor. Una vez que la fase de sedimentación fue completada, el agua tratada se retira del tanque mediante un sistema de eliminación de sobrenadante superficial (Figura 4.7). El volumen de decantación debe ser similar al volumen de alimentación en la fase de llenado, además, cuando se utiliza un decantador dentro del reactor, su distancia vertical al fondo del tanque debe ser maximizada con el objetivo de no perturbar la biomasa que se encuentra al fondo del reactor.



**Figura 4.7** Etapas de un ciclo de operación de un reactor SBR. Fuente: (Poltak, 2005)

### 4.4 Beneficios y ventajas de la tecnología SBR.

El sistema SBR cuenta con diversas ventajas en relación al tratamiento de CE a través de lodos activados en continuo. Las ventajas más destacables son listadas en la Tabla 4.17.



**Tabla 4.17** Beneficios y ventajas de la tecnología SBR vs lodos activados en continuo.

Fuente: Mandarano, 2002.

Sistema SBR		Lodos activados	
Ventajas	Desventajas	Ventajas	Desventajas
Son capaces de manejar grandes oscilaciones en la carga hidráulica y orgánica	Costos altos requeridos en la automatización del sistema	Fácil instalación	Limitación en la adaptación a cambios en los registros de entrada de carga orgánica
Menor territorio requerido en su construcción	Se requiere una purga continua de los lodos.	Pueden ser diseñados para proveer nitrificación	Mayor territorio requerido en su construcción
Se prescinde de la recirculación de lodos	Dificultad para ajustar los ciclos en plantas pequeñas de tratamiento	Facilidad en su operación (operador de 2 a 3 horas por día)	Es necesaria la recirculación de los lodos activados
Eliminación de DBO y nutrientes	Riesgo de pérdida de lodo sedimentado en la fase de vaciado	No requieren un clarificador primario	No elimina por completo los nutrientes
Facilidad para el control de operación	-----	-----	-----
Son capaces de adaptarse fácilmente a las variaciones continuas de concentraciones de los contaminantes	-----	-----	-----



#### 4.5 Remoción de CE mediante sistemas en lote.

Diversos estudios han mostrado la eficiencia de biodegradación de los sistemas secuenciales en lote, por ejemplo Ying y colaboradores en 2003 realizaron un estudio en el cual fueron analizados 5 compuestos disruptores endócrinos potenciales a saber el Bisfenol A,  $17\beta$ -Estradiol, EE2, 4-Tertoctilfenol y 4-n-Nonilfenol demostrando que estos compuestos químicos pueden ser degradados en un sistema en lote una vez que los microorganismos se aclimataron a los compuestos.

El listado de compuestos que se presenta a continuación fueron determinados del influente del tratamiento posterior en sistemas en lote en diferentes países. La Tabla 4.18 muestra el porcentaje de remoción de los CE en sistema lote. Como se observa, esta alternativa en el tratamiento de los CE es capaz de remover entre 66 y 98 % para los fármacos, sin tomar en cuenta a la Carbamazepina y Ketoprofeno por cuestiones de detección y del 69 al 96 % para los disruptores endócrinos potenciales.

La remoción de los fármacos considerando los países mencionados en las referencias internacionales muestran una disminución con respecto a la remoción con el sistema de lodos activados con respecto específicamente al Gemfibrozil, Diclofenaco y Naproxeno los cuales comparándolos con el tratamiento de lodos activados aumentan  $\approx 10$  % en su remoción. La remoción de estos compuestos aparentemente baja es debido a que el ciclo de operación para la remoción de dichos contaminantes fue tan solo de 6 días, por lo cual es necesario más tiempo y más ciclos para llevar a cabo la aclimatación de los microorganismos.

Respecto a los fármacos restantes, presentan porcentajes de remoción similares entre los dos tratamientos.



**Tabla 4.18** Eficiencia de remoción de los fármacos y disruptores endócrinos potenciales a través del tratamiento en sistema en batch en diversos países.

Compuesto	%remoción	Referencias internacionales
<b>FÁRMACOS</b>		
Ibuprofeno	93.9	(Buser 1999; Suiza)
Ácido salicílico	81	(Ternes 1998; Alemania)
Gemfibrozil	69	(Ternes 1998; Alemania)
Diclofenaco	69	(Ternes 1998; Alemania)
Naproxeno	66	(Ternes 1998; Alemania)
Carbamazepina	7	(Ternes 1998; Alemania)
Ketoprofeno	13	(Quintana 2005; España)
<b>DISRUPTORES ENDÓCRINOS POTENCIALES</b>		
Bisfenol-A	> 96	(Behnish 2001 ; Japón)
Nonilfenoles	> 98	(Behnish 2001 ; Japón)
BuBeF	-	nr
DEHF	-	nr
Estrona	69.2	(Onda 2003; Japón)
17β-Estradiol	94.7	(Onda 2003; Japón)
EE2	> 80	(Behnish 2001 ; Japón)

nr= no reportado

#### 4.6 Estado del arte de la remoción de CE mediante MBR

El sistema biorreactor con membrana es un tratamiento de agua residual el cual combina la separación física de líquidos y sólidos en suspensión con un proceso de depuración biológica con lodos activados (Wetzig, 2008).



El sistema MBR es considerado como una nueva forma de proceso en el tratamiento de agua residual. Este sistema es utilizado principalmente para el tratamiento de aguas residuales domésticas, pero también se considera como una opción atractiva para el tratamiento de aguas residuales industriales <sup>(Wen, 2010)</sup>.

El mayor obstáculo para el amplio uso de los sistemas MBR es el taponamiento de la membrana, ya sea en los poros como en los canales de la membrana, dicho problema puede ser controlado por medio del conocimiento de la de la hidrodinámica y aplicación de productos de limpieza, aunque cabe mencionar que son influidos por el diseño y operación de la MBR <sup>(Judd, 2008)</sup>.

#### **4.6.1 Tipos de membranas**

A continuación se presentan los diversos tipos de membrana así como su espectro de remoción en función a su tamaño de poro (Figura 4.8).

##### **● Osmosis inversa y nanofiltración**

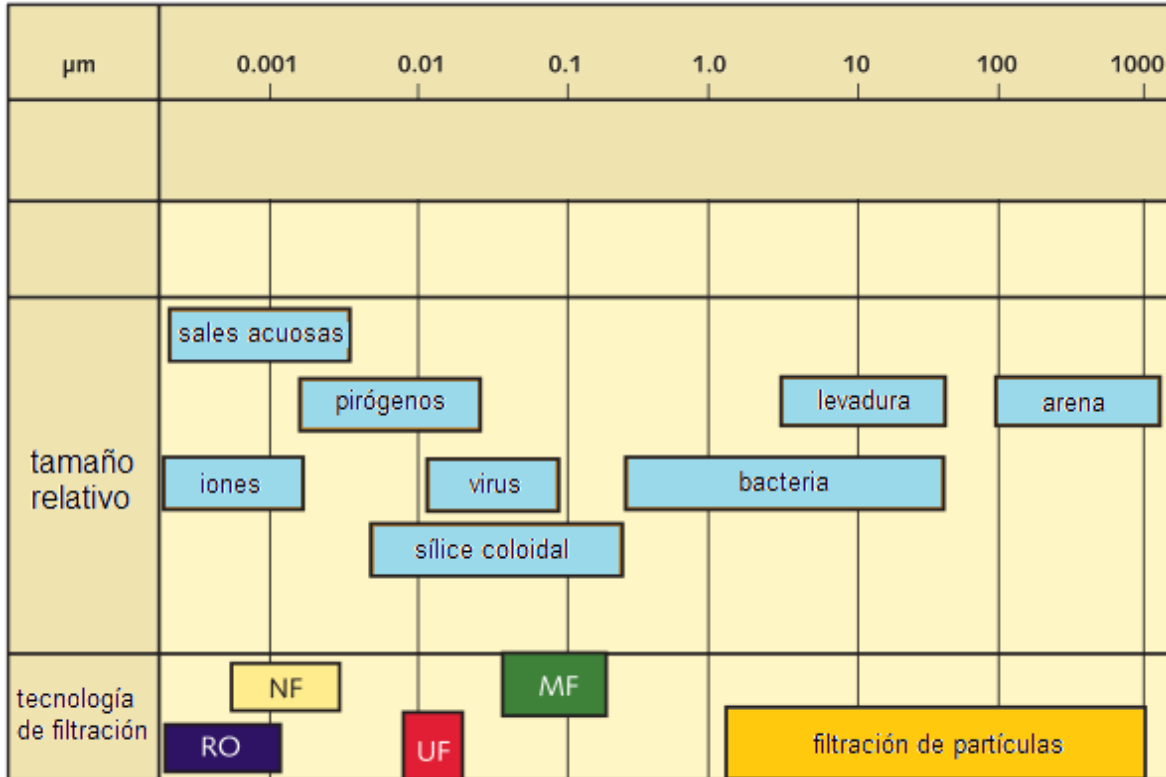
Las membranas de ósmosis inversa y nanofiltración son utilizadas para la separación de iones del agua que varían en tamaño menor a  $0.001 \mu\text{m}$

##### **● Ultrafiltración**

Las membranas de ultrafiltración pueden remover material coloidal y macromoléculas disueltas que varían en tamaño de  $0.001$  a  $0.1 \mu\text{m}$

##### **● Microfiltración**

Las membranas de microfiltración son utilizadas para separar materia suspendida que varía en tamaño de  $0.1$  a  $1.0 \mu\text{m}$  de dicha materia.



**RO= Osmosis inversa ; NF= nanofiltración ; UF= Ultrafiltración; MF= microfiltración.**

Fuente: (<http://www.waterworld.com/index/current-issue/water-wastewater-international/volume-25/issue-5.html> , 09/01/2012 ).

**Figura 4.8** Espectro de filtración de membrana para el tratamiento de agua residual.

El proceso de biorreactor con membranas posee dos configuraciones básicas según la posición de las membranas: la MBR inmersa y MBR externa.

En la configuración de MBR inmersa (Figura 4.9) la membrana se encuentra sumergida directamente dentro del reactor de lodos activados. Para mantener los sólidos suspendidos en el reactor y asimismo tener una limpieza de la membrana, se introduce aire comprimido a través de un sistema de distribución aire comprimido en la base del módulo de las membranas. Ese aire también suministra oxígeno para mantener las condiciones aerobias del sistema <sup>(Cicek, 2002)</sup>. Este sistema de distribución de aire crea un flujo cruzado sobre la superficie de las membranas, reduciendo la acumulación de sólidos.



Para la configuración externa (Figura 4.10), el lodo del biorreactor es bombeado hacia una membrana tubular, los sólidos son retenidos dentro de la membrana y el agua de rechazo recircula, ya sea para volver a pasar por la membrana o es depositada directamente en el reactor donde se lleva a cabo la aeración y agitación. Las membranas son retrolavadas sistemáticamente para remover los sólidos y sufren una limpieza química para controlar la presión. En esta configuración la aireación se realiza a través de un difusor de burbuja fina, el cual ofrece una mejor transferencia de oxígeno y el flujo cruzado generado por la recirculación es mayor comparado con la configuración inmersa (Judd, 2008).

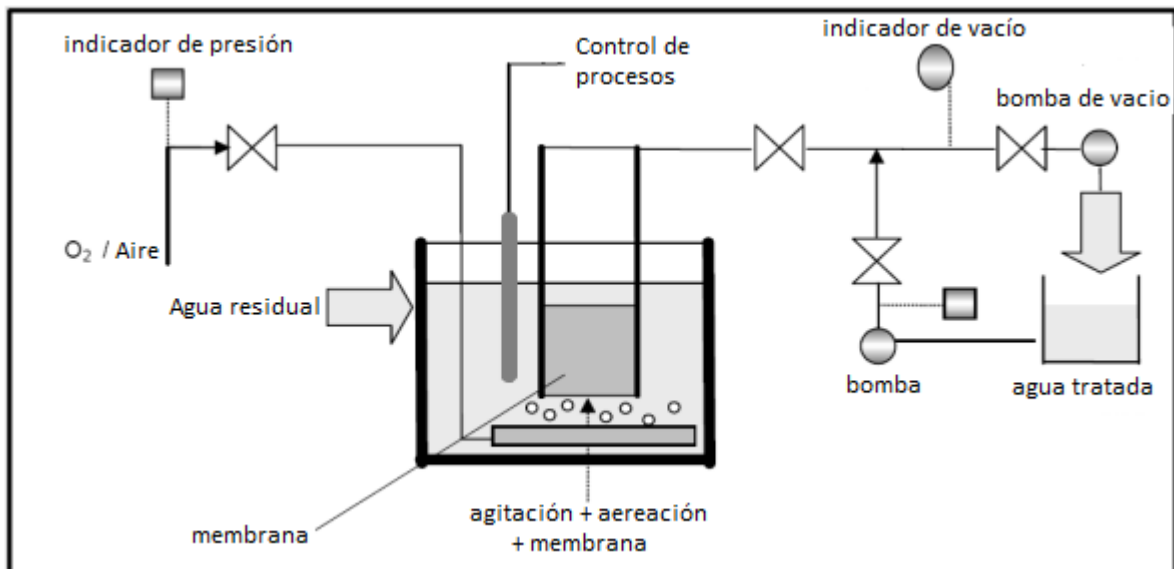


Figura 4.9 Esquema de un sistema biorreactor con membrana inmersa (Cicek, 2002).

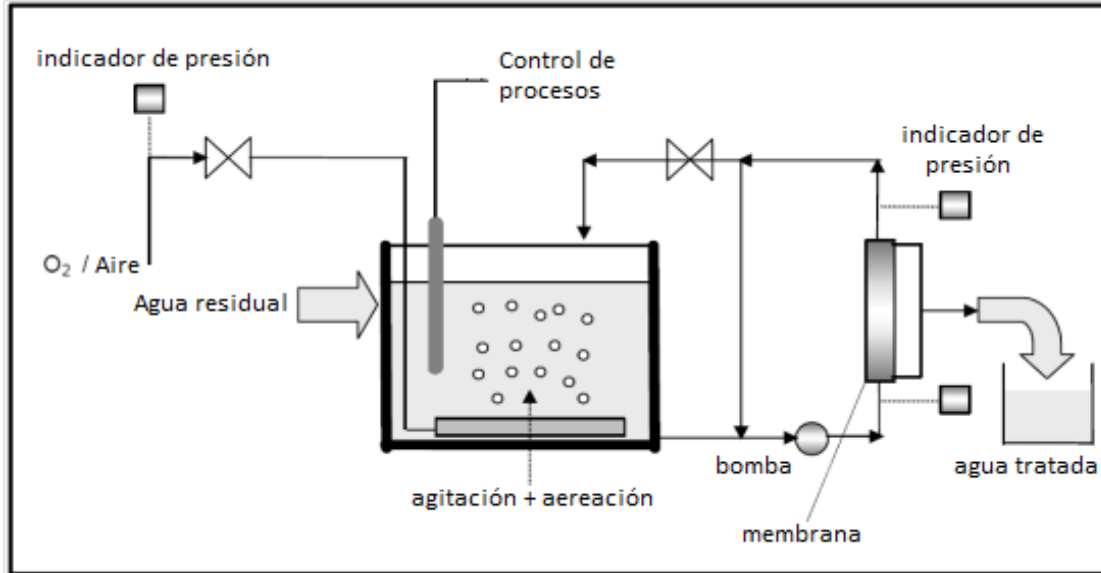


Figura 4.10 Esquema de un sistema biorreactor con membrana externa (Cicek, 2002).

#### 4.7 Remoción de CE mediante un sistema de biorreactor con membrana (MBR).

Los compuestos presentados a continuación fueron determinados del influente del tratamiento posterior en sistemas en lote en diferentes países. La Tabla 4.19 muestra el porcentaje de remoción de los CE a través de un tratamiento por biorreactor con membranas, como se observa esta alternativa en el tratamiento de los CE es capaz de remover entre 30 y 99 % para los fármacos y del 80 al 95 % para los disruptores endócrinos potenciales





**Tabla 4.19** Eficiencia de remoción de fármacos y disruptores endócrinos potenciales a través del tratamiento por biorreactor con membranas.

Compuesto	Remoción	Configuración	Referencia
<b>FÁRMACOS</b>			
Ibuprofeno	99	Externa	Kim <i>et al.</i> , 2007
	99	Sumergida	Bernhard <i>et al.</i> , 2006
Ácido salicílico	nr	nr	nr
Gemfibrozil	nr	nr	nr
Naproxeno	70	Sumergida	Urase <i>et al.</i> , 2005
	>99	Externa	Kim <i>et al.</i> , 2007
Diclofenaco	90	Sumergida	Urase <i>et al.</i> , 2005
	50	Externa	Clara <i>et al.</i> , 2005
Carbamazepina	96	Sumergida	Snyder <i>et al.</i> , 2007
	0	Externa	Kim <i>et al.</i> , 2007
ketoprofeno	>95	Sumergida	Kimura <i>et al.</i> , 2005
	70	Sumergida	Urase <i>et al.</i> , 2005
<b>DISRUPTORES ENDÓCRINOS POTENCIALES</b>			
Nonilfenoles	100	Sumergida	Marrot <i>et al.</i> , 2006
	100	Externa	Martinez <i>et al.</i> , 2006
Triclosán	41	Sumergida	Snyder <i>et al.</i> , 2007
	>98	Externa	Kim <i>et al.</i> , 2007
Bisfenol A	>95	Sumergida	Urase <i>et al.</i> , 2005
	>99	Externa	Clara <i>et al.</i> , 2005
BuBeF	nr	nr	nr
DEHF	nr	nr	nr
Estrona	100	Sumergida	Urase <i>et al.</i> , 2005
17 $\beta$ -Estradiol	100	Sumergida	Urase <i>et al.</i> , 2005
EE2	98	Externa	Chang <i>et al.</i> 2008
	73	Sumergida	Urase <i>et al.</i> , 2005

nr= no reportado

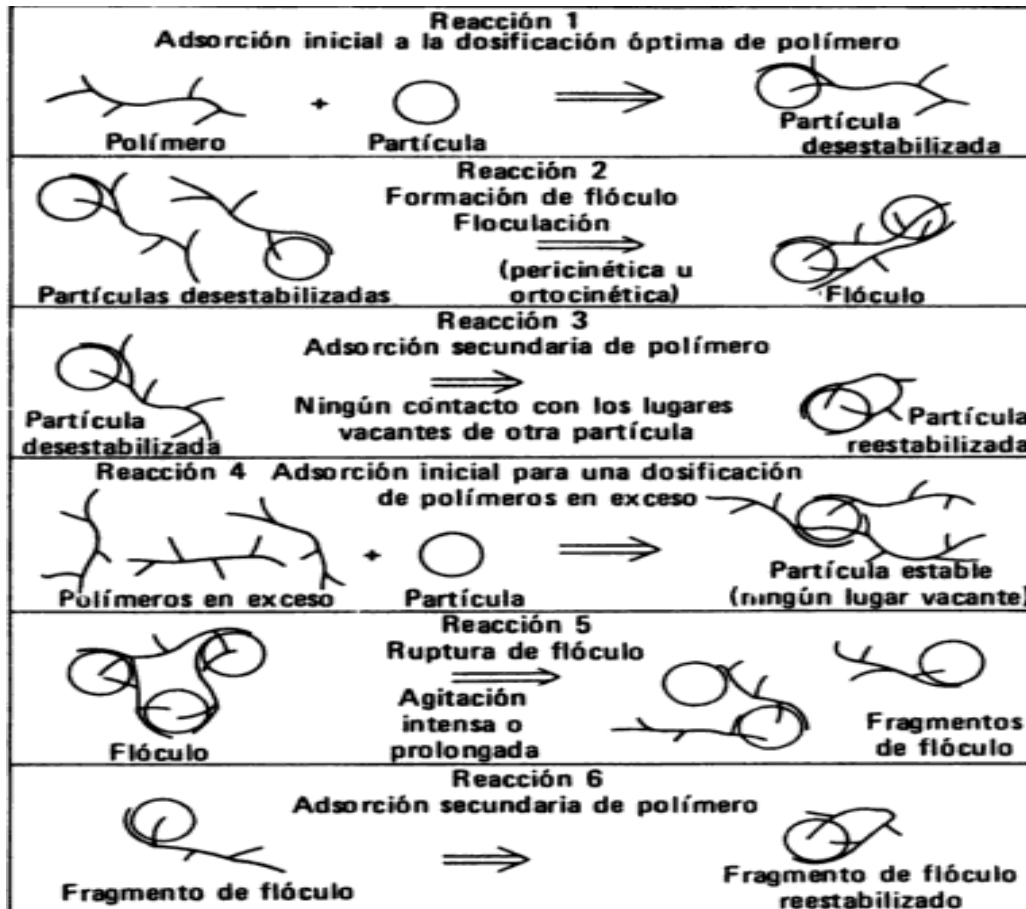


#### 4.8 Proceso de floculación en la remoción de CE.

El proceso de floculación del lodo activado en el tratamiento de agua residual es un proceso natural en el cual los microorganismos se adhieren unos con otros y con las partículas no biológicas. Los mecanismos de adherencia microbiana han sido estudiado ampliamente; sin embargo, aún no se comprenden del todo.

Los agregados de floculante microbiano conocidos como “flocs” son los componentes esenciales del sistema, por los cuales la materia orgánica soluble es reducida a niveles bajos y se produce un efluente claro libre de sólidos en suspensión debido a la floculación natural de la biomasa. Este proceso de floculación natural en el lodo activado es un proceso activo y depende de factores físicos, químicos y biológicos (Nguyen, 2006) ; sin embargo, como tratamiento alternativo a la coagulación-floculación se utilizan polímeros orgánicos sintéticos capaces de estabilizar partículas coloidales tal como lo muestra la Figura 4.11. Dichos polímeros se usan para mejorar la clarificación del efluente en las plantas de tratamiento.

La capacidad de un polímero para actuar como floculante depende de su afinidad para enlazarse a la superficie de las partículas coloidales. Otros parámetros importantes que afectan el rendimiento de un determinado polímero son su peso molecular y el grado de ramificación (García 2011).



**Figura 4.11** Representación esquemática de un modelo de enlace puente para la desestabilización y estabilización de partículas coloidales por polímeros. Fuente: (Walter y Weber, 1979).

En trabajos previos <sup>(García 2011)</sup>, se realizó la determinación de fármacos y disruptores endócrinos potenciales por medio de el empleo de la floculación, utilizando floculantes de baja, media y alta densidad de carga. Además fueron probados floculantes aniónicos, catiónicos y no iónicos para dicho propósito.

En este proyecto de tesis fue utilizado el floculante catiónico de baja, media y alta densidad de carga conforme a los resultados de García 2011 los cuales son mostrados en la Tabla 4.20 donde se observa que los polielectrolitos catiónicos muestran las mayores remociones para los CE con respecto del polielectrolito no iónico y los polielectrolitos aniónicos.



**Tabla 4.20** Remoción promedio de CE ( $\mu\text{mol/L}$  ( $\times 10^{-3}$ )) con polielectrolitos catiónicos, aniónicos y no iónicos de alta, mediana y baja densidad de carga (García 2011).

Contaminantes Emergentes	Polielectrolitos Catiónicos			Polielectrolito No iónico	Polielectrolitos Aniónicos		
	Alta Densidad de Carga	Mediana Densidad de Carga	Baja Densidad de Carga	Baja Densidad de Carga	Alta Densidad de Carga	Mediana Densidad de Carga	Baja Densidad de Carga
Concentración Resultante $\mu\text{mol/L}$ ( $\times 10^{-3}$ ) (% de Remoción)							
Di-2(etilhexil) ftalato	249 (91%)	245 (90%)	234 (86%)	86 (42%)	127 (62%)	82 (40%)*	75 (36%)
Butilencilftalato	18 (86%)	14 (67%)	10 (48%)	23 (89%)	19 (73%)	14 (54%)*	16 (61%)
Diclofenaco	NR	30 (64%)	NR	4 (31%)	NR	8.5 (65%)*	9 (70%)
Triclosan	4 (44%)	4.5 (50%)	3.5 (39%)	0.9 (23%)	2 (50%)	NR	0.9 (23%)
Estrona	0.2 (25%)	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Gemfibrozil	4 (11%)	11 (31%)	13 (39%)	NR	NR	8 (89%)*	NR
Naproxeno	NR	32 (22%)*	NR	NR	NR	NR	11 (33%)
Bisfenol-A	NR	NR	NR	2 (22%)	5 (56%)	1 (11%)*	2 (19%)
Nonilfenoles	59 (72%)	51 (62%)	56 (68%)	11 (21%)	NR	NR	9 (16%)
Ac. Clofibrico	NR	NR	0.4 (57%)*	NR	NR	0.08 (40%)*	0.1 (50%)
Ibuprofeno	NR	2.5 (16%)	NR	NR	NR	NR	3.2 (21%)
Ac. Salicilico	68 (19%)	151 (42%)	128 (35%)*	NR	NR	40 (69%)*	10 (17%)

NR= No removido.

Dentro de los tratamientos empleados, determinadas tecnologías de oxidación avanzada como la oxidación Fenton, la ozonización, biorreactor con membrana o simplemente la utilización de ultrasonidos han mostrado eficacia en el tratamiento de aguas o lodos; sin embargo, aun existen limitaciones en cada una de estas tecnologías, por lo cual es necesario continuar con la investigación para la mejora en la biodegradación de los CE. Con base en lo antes mencionado, durante este estudio se pretende analizar el empleo de la floculación para mejorar la remoción de los CE en el sistema biológico y de esta forma poder eficientizar el proceso biológico para así poder responder ante las necesidades futuras en cuanto a la remoción de dichos contaminantes.



## V.HIPÓTESIS

A través de la aclimatación de lodos activados es posible obtener altas tasas de remoción de CE en tiempos de retención hidráulica cortos, superiores a los presentes en las plantas de lodos activados en continuo.

A través de utilizar un floculante de baja, media o alta densidad de carga es posible coadyuvar con los microorganismos eficientizando la remoción de los CE.

## VI.OBJETIVOS

### *GENERAL:*

Establecer la comparación entre un biorreactor secuencial en batch continuo y discontinuo en función de los porcentajes de adsorción o biodegradación de los CE.

### *PARTICULARES:*

Operar un biorreactor discontinuo secuencial a tiempos cortos de retención hidráulica investigando los principales factores que coadyuvan a la remoción de los CE en un agua residual real del Valle de México.

Evaluar el impacto de tres tipos de floculante catiónico de baja, media y alta densidad de carga en la remoción de los CE, en combinación con el proceso biológico en lote.

Llevar a cabo una correlación entre los aspectos estructurales de los compuestos en estudio y la tasa de remoción de dichos contaminantes.



## VII.METODOLOGÍA

### 7.1 Ubicación y características del sitio de muestreo

La planta de tratamiento de agua residual (PTAR) “Cerro de la Estrella” localizada en la Ciudad de México, en la Delegación Iztapalapa, cuenta con una capacidad de diseño de 4 m<sup>3</sup>/s, está integrada por un canal de llegada, un sistema eliminador de sólidos, un sedimentador primario, un reactor biológico de lodos activados, un sedimentador secundario, un sistema de filtración con arena, grava y antracita y un sistema de desinfección a base de cloro. El Tiempo de Retención Hidráulica (TRH) es el término dado para definir la relación entre el volumen del reactor y el caudal de alimentación en otras palabras es el tiempo que permanece el agua residual en el interior del reactor.

Las características de operación y diseño de la planta se muestran en la Tabla 7.1.

**Tabla 7.1** Diseño y operación de la planta de tratamiento de agua residual Cerro de la Estrella.

<b>Unidad</b>	<b>Capacidad</b>
Caudal de diseño	4 m <sup>3</sup> /s
Caudal de Operación	2 m <sup>3</sup> /s
Tiempo de Retención Hidráulica (TRH)	6-8 horas
Tiempo de Retención Celular (TRC)	8-12 días
Lodos de Purga	2000 m <sup>3</sup> /d

La planta Cerro de la Estrella fue seleccionada debido a que se encuentra localizada en la delegación Iztapalapa, la más poblada del Distrito Federal de acuerdo con datos del censo INEGI 2010.



El uso de un agua residual del sistema de la Ciudad de México es de central importancia debido a que la calidad obtenida en su tratamiento es representativa de la calidad del agua residual para el Valle de México.

## 7.2 Toma y conservación de la muestra

Los sitios de recolección de la muestra fueron del influente y del efluente. Para dicha recolección se utilizaron bidones de vidrio ámbar con una capacidad de 4 L, para cada muestreo fueron recolectados un total de 16 L de agua residual los cuales fueron utilizados en el reactor piloto; sin embargo en el tiempo determinado de la experimentación se llevó a cabo un muestreo del influente, sedimentador primario y del efluente de la PTAR (12 L en total). Esta última etapa se realizó con el fin de conocer el funcionamiento real de la planta y comparar la capacidad para degradar los contaminantes en la etapa del biotratamiento, ello mediante la caracterización fisicoquímica, así como la determinación de CE realizados al efluente de la PTAR "Cerro de la Estrella.

Un volumen de 6L de lodos activados fue recolectados del reactor biológico. El sitio de muestreo del influente, efluente y lodos activados se muestra en la Figura 7.1. Para los lodos activados fue indispensable recolectar la muestra, en el área donde se encontraba la máxima aireación, con la finalidad de asegurar el óptimo desempeño biológico de los microorganismos.



**Figura 7.1** Muestreo del a) influente (lado sur) b) lodos activados c) efluente



Una vez recolectadas las muestras del influente y efluente, se transportaron al laboratorio del Instituto de Ingeniería UNAM, y conservadas en una cámara de refrigeración a una temperatura de 4 ° C previo a su uso.

La muestra de lodos activados, se mantuvo aireada a temperatura ambiente previo a su introducción en el biorreactor.

### **7.3 Caracterización inicial del efluente e influente.**

Tanto al influente como el efluente, se les determinó el contenido de los CE mostrados en una sección posterior. Para dicho propósito fueron monitoreados algunos parámetros fisicoquímicos (Tabla 7.3), así como la utilización de estándares al momento de realizar la detección y cuantificación por cromatografía de GC/MS (Tabla 7.2). Las técnicas utilizadas serán mencionadas en una sección posterior.





**Tabla 7.2** Listado y características de fármacos y disruptores endócrinos potenciales a ser estudiados.

Compuesto	Uso	Numero CAS	Marca
<b>FÁRMACOS</b>			
Ibuprofeno	Analgésico y antiinflamatorio	15687-27-1	Sigma-Aldrich
Ácido Salicílico	Metabolito de la aspirina	69-72-7	Sigma-Aldrich
Gemfibrozil	Regulador lipídico	25812-30-0	Sigma-Aldrich
Naproxeno	Analgésico y antiinflamatorio	22204-53-1	Sigma-Aldrich
Diclofenaco	Antiflogístico	15307-86-5	Sigma-Aldrich
Carbamazepina	Anticonvulsionante	298-46-4	Sigma-Aldrich
<b>DISRUPTORES ENDÓCRINOS POTENCIALES</b>			
Nonilfenoles (NP's)	Tensoactivo no iónico	---	Supelco
Triclosán	Antiséptico	3380-34-5	Sigma-Aldrich
Bisfenol-A	Antioxidante en plastificantes	80-05-7	Sigma-Aldrich
BuBeF	Plastificante	---	Sigma-Aldrich
DEHF	Plastificante	93951-87-2	Sigma-Aldrich
Estrona	Estrógeno Natural	53-16-7	Sigma-Aldrich
17 $\beta$ -Estradiol	Estrógeno Natural	50-28-2	Sigma-Aldrich
EE2	Estrógeno Artificial	57-63-6	Fluka

CAS=Chemical Abstract Service



**Tabla 7.3** Listado de los parámetros fisicoquímicos utilizados para la caracterización inicial del agua residual.

<b>Parámetro fisicoquímico</b>	<b>Técnica utilizada</b>
pH	APHA et al., 2005, 4500-H´B
Conductividad	APHA et al., 2005, 2510 A
Sólidos suspendidos volátiles (SSV´s)	HACH método 8277
Carbono Orgánico Total (COT)	HACH método 10128
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	APHA et al., 2001
Absorbancia UV 254	APHA et al., 2005, 5910 A
% Transmitancia	APHA et al., 2005, 5910 A

La caracterización fisicoquímica al influente y efluente del reactor se realizó con el fin de apoyar los resultados de remoción de los fármacos y disruptores endócrinos potenciales de las determinaciones cromatográficas.

## 7.4 Pruebas discontinuas en reactor biológico aerobio

### 7.4.1 sin floculante

Para la parte de tratamiento a través de un reactor biológico discontinuo secuencial, se realizó el montaje de 2 reactores de vidrio con un volumen de 3 Litros cada uno, acoplado a un sistema para mantener estable la temperatura a 20 °C, y un sistema de difusión de aire con el fin de mantener constante la aireación en el proceso.

El objetivo de tener 2 biorreactores fue el evaluar el impacto de agregar un floculante catiónico a uno de ellos bajo la hipótesis de que dicho floculante



coadyuvara en la remoción de los CE, mientras que al otro biorreactor se le privó de floculante.

El esquema a través del cual fueron operados ambos reactores es un sistema discontinuo secuencial. El objetivo de seleccionar este sistema fue conservar los lodos activados dentro del reactor y llevar a cabo una estrategia de aclimatación de los mismos, buscando establecer el mínimo de horas en el cual los microorganismos fueron capaces de remover todos los compuestos estudiados (fármacos y disruptores endócrinos potenciales).

Inicialmente ambos reactores se inocularon con lodos activados, provenientes de la planta, posteriormente se llevó a cabo una estrategia la cual consiste en llevar a cabo ciclos consecutivos con sus etapas de alimentación, reacción, sedimentación y vaciado, con el fin de llegar a una aclimatación de los lodos tal que se puedan operar con tiempos de retención hidráulica similares a los de una planta (entre 6 y 12 horas). Dicha aclimatación se inició con una serie de ciclos variables llevando a cabo una reducción consecutiva en el tiempo de duración de los mismos, todo esto bajo la hipótesis de mejorar la aclimatación de los microorganismos a los CE.

Las etapas de operación se describen a continuación:

- a) Inoculación:** El inóculo fue tomado de la planta, para lo cual se muestrearon 6 L de lodos activados en completa aireación. Una vez que fueron transportados al laboratorio se permitió la sedimentación por 30 minutos. Transcurrido dicho tiempo se decantó el sobrenadante del licor mezclado, y se agregaron 600 mL de lodos sedimentados para la inoculación del reactor y lograr 3 g/L de sólidos suspendidos volátiles (SSV's).
  
- b) Operación con alimentación fortificada:** En una primera etapa, la alimentación (influyente) se llevó a cabo con agua residual de la PTAR fortificada (1.5 L por ciclo), con una concentración de CE mostrados en la



Tabla 7.4. Las concentraciones fueron establecidas en función de las determinadas en la caracterización inicial del agua residual.

**c) Operación sin fortificación:** En ciclos posteriores (ciclo 38), se retiró la fortificación de los CE al influente de los biorreactores, es decir solamente se agregó el agua residual, proveniente de la PTAR.

**Tabla 7.4** Listado y concentraciones adicionadas de fármacos y disruptores endócrinos potenciales al agua residual de Cerro de la Estrella al inicio de cada ciclo de biorreacción hasta el ciclo 38 del tratamiento. La cantidad está reportada por volumen del reactor.

<b>Compuesto</b>	<b>Cantidad adicionada (ng/L)</b>
<b>FÁRMACOS</b>	
Ibuprofeno	500
Ácido Salicílico	10000
Gemfibrozil	500
Naproxeno	1500
Diclofenaco	500
Carbamazepina	1500
<b>DISRUPTORES ENDÓCRINOS POTENCIALES</b>	
Nonilfenoles	2500
Triclosán	2500
Bisfenol-A	2500
BuBeF	5000
DEHF	10000
Estrona	1000
Estradiol	1000
EE2	1000



**d) Reacción:** Una vez alimentado el reactor con el agua residual fortificada, se permitió a cabo la reacción manteniendo condiciones apropiadas de aireación y agitación, para lo cual se utilizó un difusor y se mantuvo un nivel de oxígeno disuelto de 6.1 mg/L. En el caso de la agitación del sistema, se utilizó una flecha acoplada a un rotor.

La duración de los ciclos fue inicialmente de 13 días (1 ciclo), hasta concluir en un tiempo de ciclo de 12 horas (70 ciclos).

**e) Sedimentación:** concluido cada uno de los ciclos, la aeración y la agitación del reactor, se interrumpió dando paso a la sedimentación durante  $\approx 30$  minutos, quedando en la parte superior el efluente (sobrenadante) y en la parte inferior los lodos activados.

**f) Vaciado:** El vaciado del sobrenadante se realizó utilizando una bomba peristáltica marca Cole Palmer, con la cual se sustrajo el 50 % de volumen de trabajo de la parte superior del reactor, es decir el efluente, permaneciendo los lodos activados dentro del reactor y finalizando el ciclo con esta etapa.

#### 7.4.2 Pruebas bióticas con floculante

La operación del reactor biológico aerobio con floculante fue similar a lo descrito en la sección 7.4.1, la diferencia principal fue que en este caso se aplicó dentro del reactor una dosis conocida del floculante (20 mg/L), con el fin de determinar diferencias en la remoción de los CE.

Dicha dosis de floculante fue incorporada dentro del proceso biológico simultáneamente y bajo el mismo régimen de operación que el reactor paralelo sin floculante. Esta operación fue realizada inmediatamente después de la alimentación del reactor. La dosis aplicada en el sistema fue previamente determinada a través de pruebas de jarras.



En aquellos ciclos en los que se agregó floculante al reactor 2, fue realizada esta operación inmediatamente después de la alimentación del reactor.

#### **7.4.3 Determinación de la dosis de floculante empleada en el biorreactor**

El desempeño del floculante fue medido en función de: (a) su capacidad para generar partículas de tamaño diferenciable de las presentadas por los lodos contenidos en la prueba sin floculante, (b) de la mejora en el tiempo de sedimentación y (c) de la capacidad de mantener dicho tiempo de sedimentación estando los lodos sometidos a una aireación y agitación continuas, que serían las condiciones a las cuales estarían sometidos en el reactor biológico.

Para determinar la dosis óptima de floculante aplicada a uno de los dos biorreactores, se utilizó un sistema de prueba de jarras de 2 L (marca PHIPPS & BIRD modelo 7790 400, mostrado en la Figura 7.2) en el cual las condiciones de mezclado rápido fueron 10 segundos a 100 rpm para dispersar el floculante, posteriormente la velocidad de mezclado se redujo a 50 rpm durante 24 horas (tiempo de reacción). Posteriormente se probaron concentraciones de 1, 10, 30, 50 y 100 mg/L del floculante Zetag 8120 de la marca Ciba (catiónico de alto peso molecular). Durante intervalos de 0.5, 1, 3 y 21 horas se hizo una revisión visual del tamaño y forma de los flóculos. Durante toda la reacción se aplicó una aireación constante.



**Figura 7.2** Sistema de prueba de Jarras para la determinación de la concentración óptima de floculante.

Con base de este experimento, se estableció que la dosis a agregar al sistema biológico fue de 20 mg/L, condición que permitió un buen tamaño de flóculo durante la reacción.

Durante el proyecto fueron utilizados 3 tipos de floculantes los cuales son mostrados en la Tabla 7.5 y para los cuales se utilizaron las mismas dosis en el biorreactor. Cabe señalar que el floculante fue agregado solamente al inicio de cada ciclo previamente determinado del proceso biológico.

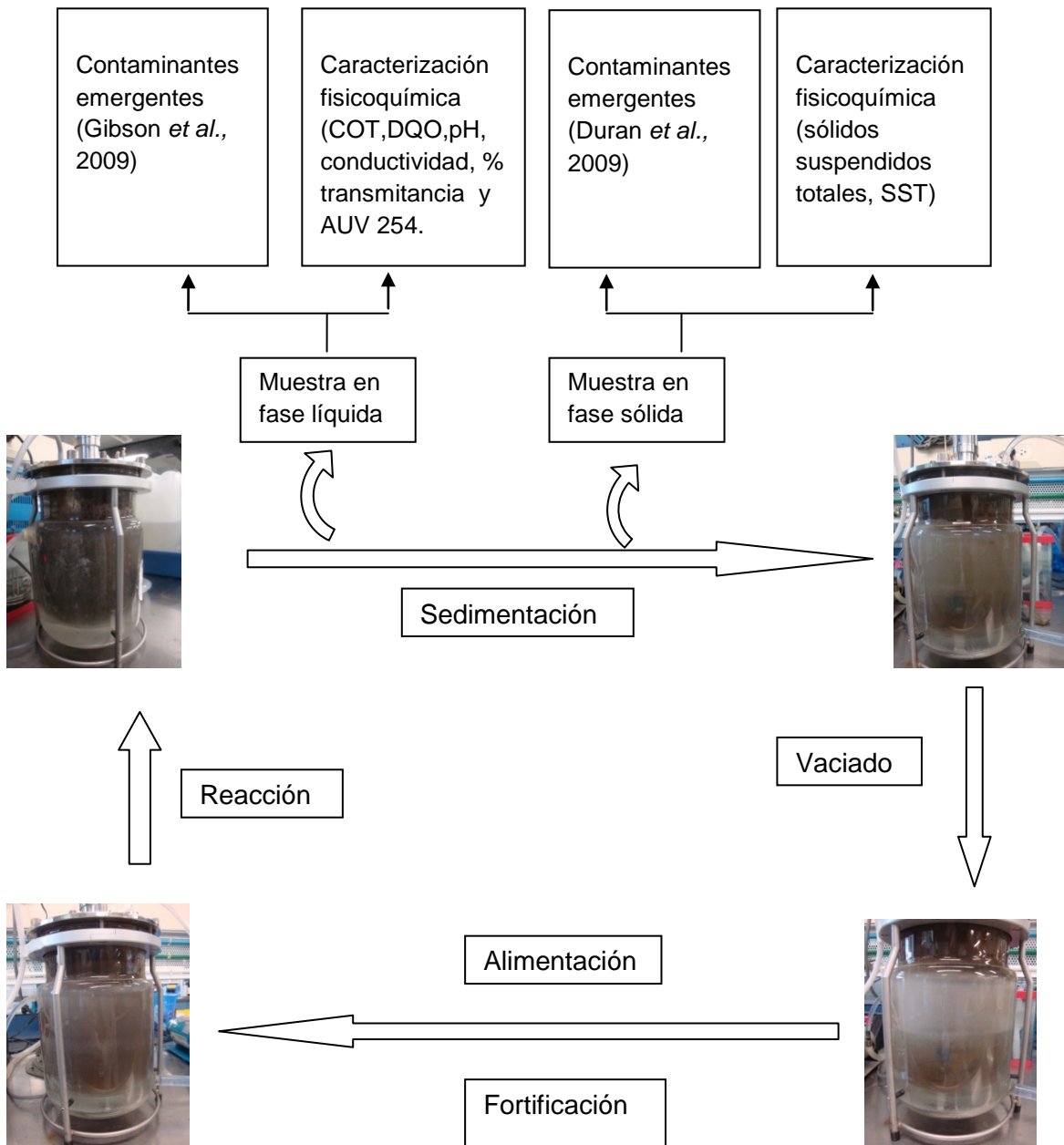
**Tabla 7.5** Características de los floculantes utilizados.

Floculante	Nombre	Densidad de carga	Tipo	Marca
1	Zetag 8120	Baja	Catiónico	Ciba
2	Zetag 8140	Media	Catiónico	Ciba
3	Zetag 8190	Alta	Catiónico	Ciba

Para conocer el desempeño de cada biorreactor sobre la eliminación de los compuestos (fármacos y disruptores endócrinos potenciales), se llevaba a cabo un muestreo que consistió en extraer agua del sobrenadante y lodos activados, para diversos ciclos de duración variable. La representación esquemática de la



estrategia de trabajo se muestra en la Figura 7.3. Una vez extraída la muestra de la fase líquida y de la fase sólida de cada reactor, se determinaron los parámetros fisicoquímicos y CE en ambas fases.



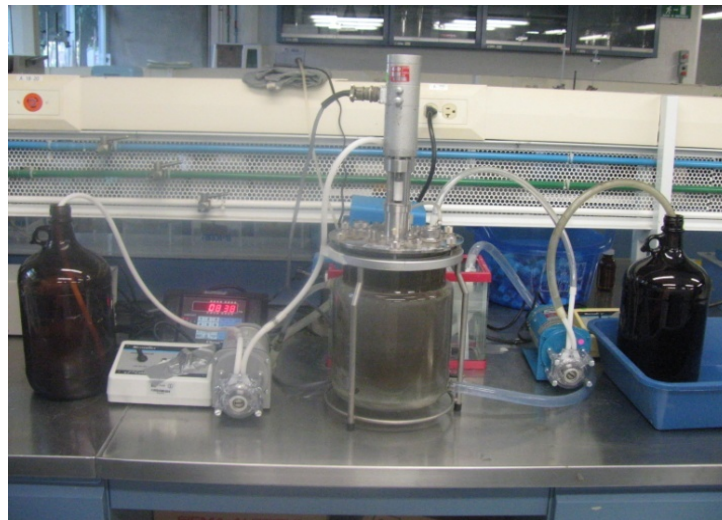
**Figura 7.3** Representación esquemática de la estrategia de trabajo para cada ciclo del biorreactor.





### 7.5 Semiautomatización del reactor aerobio discontinuo.

Tras finalizar las pruebas de floculación bióticas en SBR en continuo con la reducción, se llevó a cabo una mayor reducción del tiempo de retención hidráulica y para ello el sistema se semiautomatizó para la carga y descarga del reactor. El volumen de intercambio del reactor biológico de un ciclo a otro permaneció al 50%, es decir, 1.5 litros. En la Figura 7.4 se presenta la imagen del reactor ya acoplado con las bombas peristálticas de alimentación y descarga así como un sistema de tiempo para controlar las fases del proceso. El sistema de agitación, aireación y control térmico ajustado a 20°C, no tuvo ningún cambio con relación al proceso de comparación con floculación.



**Figura 7.4** Sistema de reacción semiautomatizado usado para las pruebas de biotratamiento de CE.

### 7.6 Tratamiento biológico en continuo

Una vez obtenidos los resultados del sistema discontinuo se operó el reactor bajo un esquema en continuo en el cual las etapas características del sistema en lote (sedimentación, vaciado, alimentación y reacción) fueron reemplazadas por la entrada (influyente) y salida (efluente) continua de la misma alimentación que para el sistema en lote, agregando la sedimentación y recirculación de lodos dentro del reactor. Para esto fue utilizada una bomba multicanal (multitec) para la entrada



continua de la alimentación al reactor así como la salida sustrayendo licor mezclado del reactor. Con el fin de recuperar los lodos propios del reactor fue implementado un sedimentador donde fueron concentrados y recirculados al reactor cada 30 minutos. Los parámetros medidos al reactor en continuo fueron los mismos realizados al sistema discontinuo con la diferencia de la toma de muestra, es decir, la muestra de entrada (influyente) fue sustraída directamente de la alimentación (agua residual cruda) y la muestra de salida (efluente) fue sustraída del efluente presente en el sedimentador. En la Figura 7.5 se presenta el reactor en continuo ya acoplado al sedimentador y a la bomba multicanal.

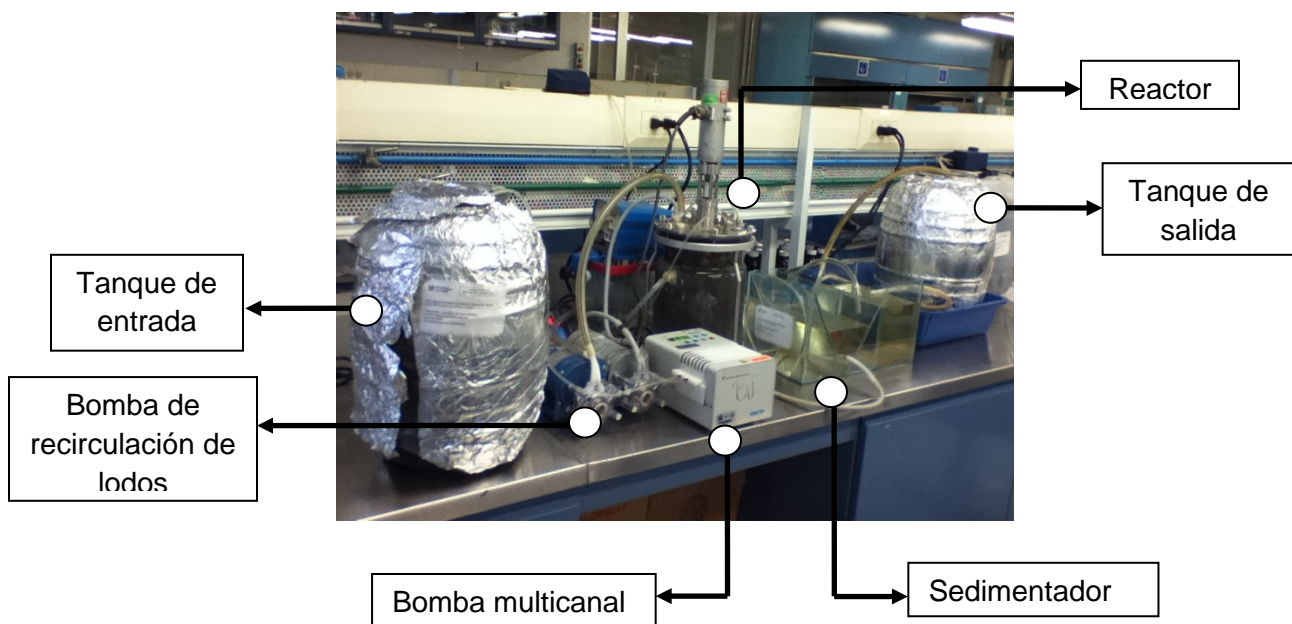


Figura 7.5 Reactor biológico continuo

### 7.7 Caracterización fisicoquímica de muestras de reactor.

Los parámetros fisicoquímicos fueron determinados para conocer el desempeño del reactor: pH, Conductividad, SSV, Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Absorbancia UV 254 nm y % transmitancia. A continuación se describen las técnicas utilizadas para determinar cada uno de los parámetros mencionados.



- **pH:** La concentración del ion hidronio fue determinada por diferencia de potencial con un electrodo marca HACH, siguiendo la técnica APHA 2005, 4500-H´B. La calibración fue realizada empleando soluciones amortiguadoras estándar de pH 4, 7 y 10. Este parámetro fue medido diariamente en el biorreactor.
- **Conductividad:** La conductividad fue determinada por diferencia de potencial con un electrodo de la marca HACH, siguiendo la técnica APHA et al., 2005, 2510 A. Previamente el potenciómetro fue calibrado empleando un estándar de conductividad de 1000  $\mu\text{s}/\text{cm}$ .
- **Demanda Química de Oxígeno (DQO):** La medida de DQO fue realizada siguiendo el método APHA 2001, con el fin de estimar la materia orgánica presente en nuestra muestra de agua, a través de la determinación por vía química a partir de una disolución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en ácido sulfúrico, donde la muestra de agua a analizar es agregada a esta disolución, dando por resultado la conversión a  $\text{CO}_2$  de la materia orgánica presente en la muestra y la conversión a  $\text{H}_2\text{O}$  a partir del Hidrógeno presente en la misma. Así el oxígeno necesario para oxidar la materia presente, expresada en mg/L de Oxígeno es medida indirectamente, a partir de la reducción de Cromo ( $\text{Cr}^{6+} \longrightarrow \text{Cr}^{3+}$ ), resultando en un cambio de color, analizado por métodos espectrofotométricos.  
Con esta técnica se logró la oxidación de la mayoría de los compuestos orgánicos (95-100%).
- **Carbono Orgánico Total (COT):** Para conocer el carbono orgánico presente en la muestra de agua, se siguió un método colorimétrico mediante la técnica (HACH método 10128). El primer paso para realizar esta proceso es ajustar el pH a 2 con una solución amortiguadora con el fin de remover todo el carbono inorgánico de la muestra.



Posteriormente se agrega persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ) y 20  $\mu$ L de la muestra a analizar. La muestra es oxidada a  $CO_2$  con un incremento de la presión y la temperatura (103-105  $^{\circ}C$ ) por 2 horas.

El  $CO_2$  que difunde dentro del tubo e interacciona con una disolución acuosa y un indicador de pH ( azul de metileno).

La concentración del carbono en la muestra es proporcional al cambio de color en el indicador de pH, el cual posteriormente es analizado por métodos espectrofotométricos. La cantidad de materia orgánica es expresada en mg/L de Carbono

- **Absorbancia UV 254 nm** = La absorbancia fue realizada siguiendo la técnica APHA 2005, 5910 A. Esta determinación fue realizada al licor filtrado del reactor. El objetivo de este parámetro es realizar determinaciones cualitativas, haciendo uso de la medición de la transmitancia y absorbancia a través de muestras (efluente) sustraídas del reactor con el fin de reflejar la claridad relativa del agua el cual es un indicador de la presencia de sólidos suspendidos, sólidos dispersos, algas y otros microorganismos <sup>(APHA 2005)</sup>. Lo anterior puede ser relacionado con la eficiencia del proceso de remoción de los microorganismos sobre la materia orgánica.
- **Sólidos Suspendidos Totales** = El parámetro fisicoquímico que se tomó en cuenta para la caracterización de la muestra en fase sólida fue Sólidos Suspendidos Totales (SST), para lo cual se determinan las partículas orgánicas presentes en el agua con un tamaño superior a 1,2  $\mu$ m. Para el análisis de estas partículas fue utilizada la técnica <sup>(APHA 2005)</sup>. Esta determinación fue necesaria para estimar la cantidad de biomasa presente.



## 7.8 Determinación de CE en muestras líquidas.

La determinación de los CE se realizó siguiendo la metodología basada en el trabajo de Gibson et al., (2007), que se describe a continuación:

### a) Extracción y tratamiento de la muestra en fase líquida.

Se lleva a cabo una extracción en fase sólida de los CE fue realizada utilizando cartuchos (Oasis<sup>®</sup>HLB 30  $\mu$ m). Dichos cartuchos contienen una fase en la cual se lleva a cabo la retención de los contaminantes debido a que su estructura es formada por un copolimero formado por N-vinilpiridinona y divinilbenceno siendo en este orden la parte hidrofílica y la parte hidrofóbica, donde se llevan a cabo la retención de los CE ya sean ácidos o disruptores endócrinos potenciales por medio de fuerzas intermoleculares de puente de hidrógeno. Posteriormente los cartuchos fueron acondicionados aplicando dos lavados con 5 ml de acetona, seguido de ácido acético al 5% y finalmente 5 ml de agua grado HPLC. Una vez acondicionados los cartuchos, la muestra se extrajo con vacío a un flujo de 5-10 ml/min y una presión de -10 psi (Figura 7.6).

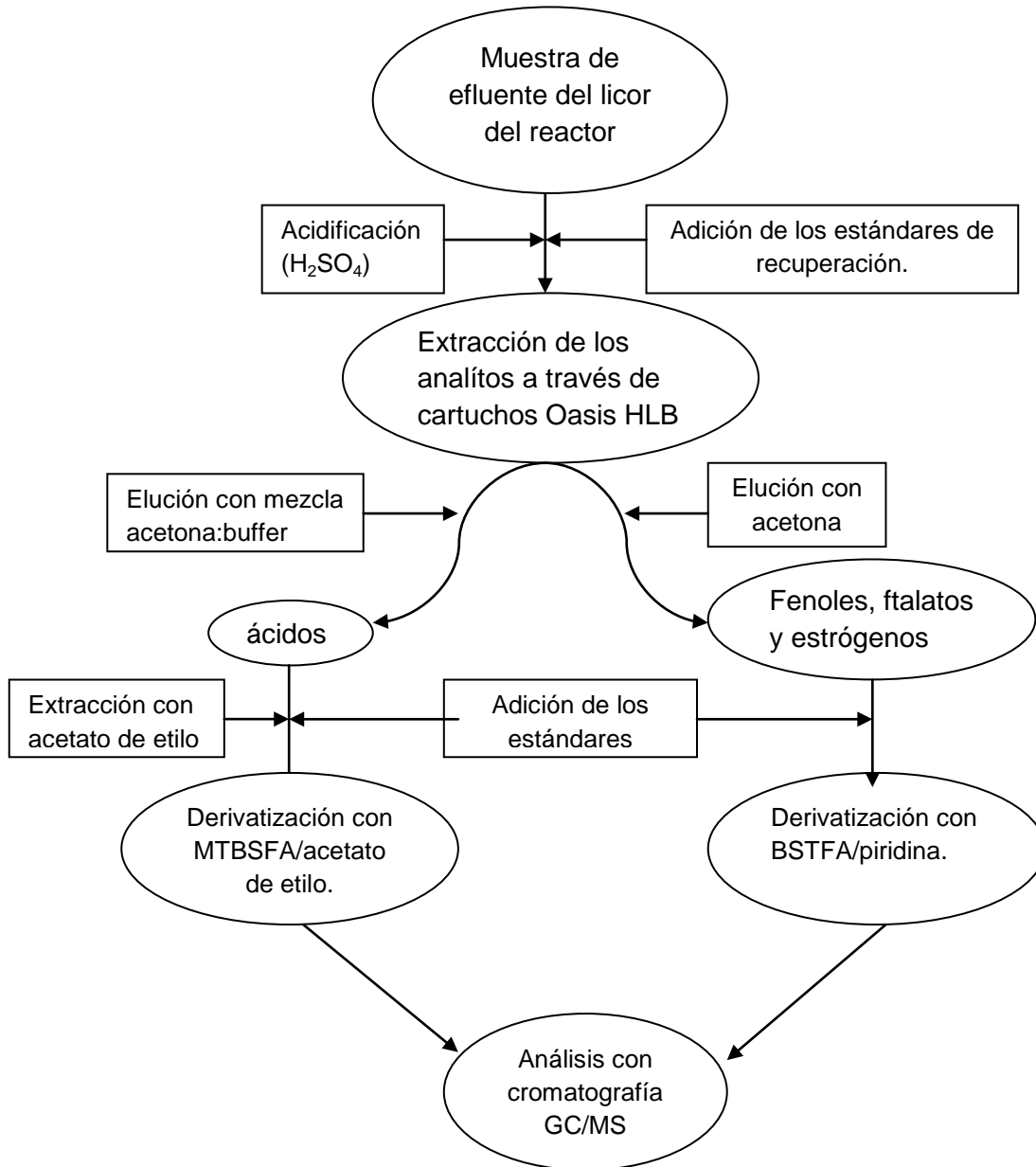


**Figura 7.6** Extracción en fase sólida, Manifold.



### **b) Determinación de los CE en muestra líquida.**

Para la cuantificación de los CE se empleó el método descrito en la Figura 7.7, método en el cual se pueden extraer tanto fármacos, como una gama de compuestos orgánicos disruptores endócrinos potenciales, hormonas, etc., con una media de recuperación para ácidos del 68 al 97% (desviación estándar menor al 10 %) y para los disruptores endócrinos potenciales del 68 al 109 % (desviación estándar menor a 20 %). Para su cuantificación se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas. (El método se detalla en el Anexo I .



MTBSFA= N-Metil-N-tert-butildimetilsililtrifluoroacetamida.

BSTFA= N,O-Bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida.

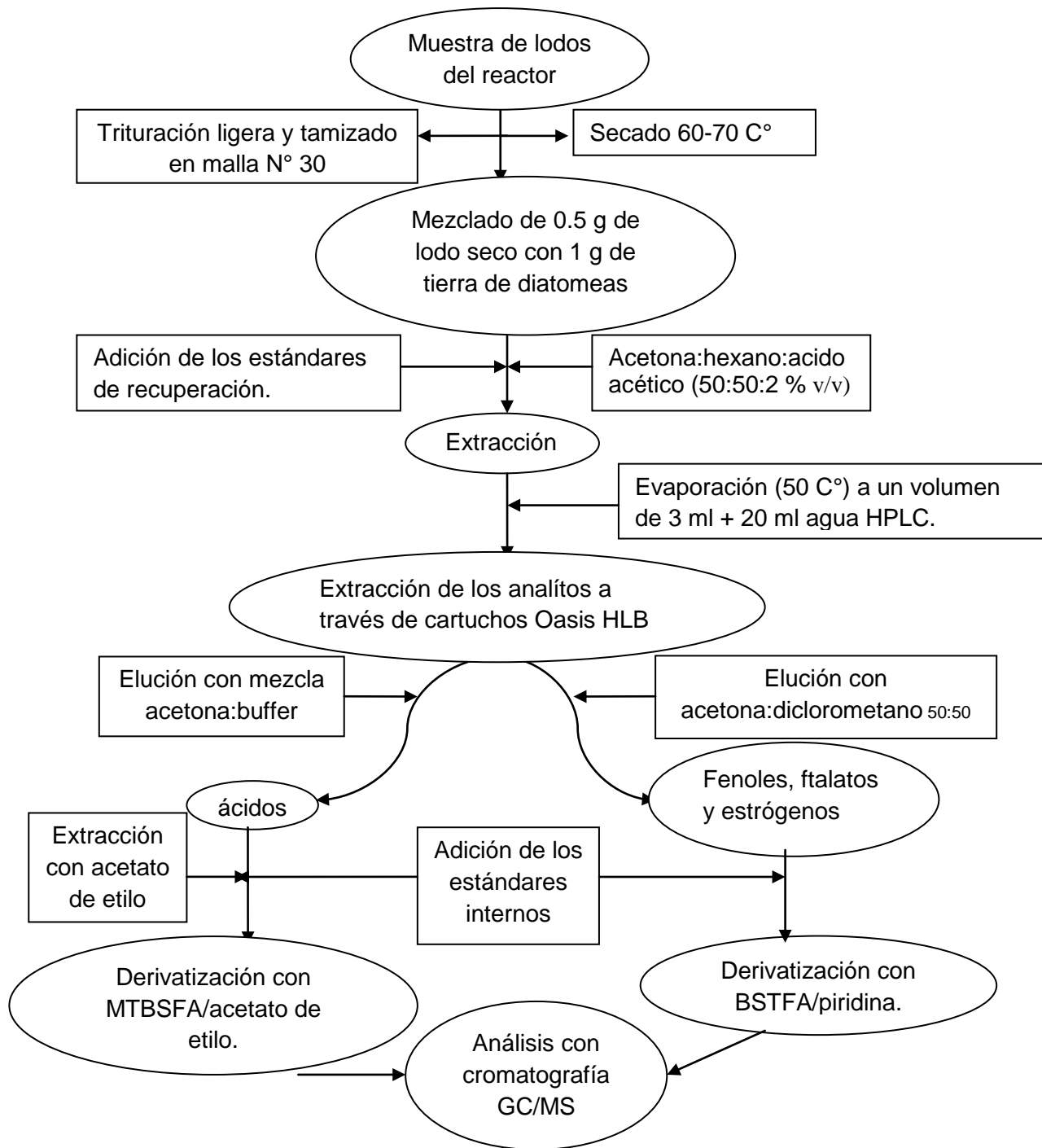
**Figura 7.7** Representación esquemática del método analítico. Fuente: Gibson *et al.*, 2007



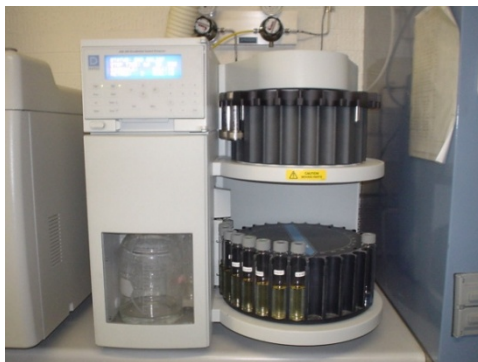
## 7.9 Determinación de CE en lodos del reactor

Para confirmar la degradación de los CE a través de los microorganismos y así mismo descartar la adsorción de estos en los lodos activados, se realizó la extracción y tratamiento de muestras de lodos del reactor. Para este fin, se empleó la técnica desarrollada por Durán *et al.*, 2009. Las muestras de licor mezclado de los reactores fueron extraídas y centrifugadas a 2000 rpm. El paso siguiente fue el secado de la muestra en una estufa, a 70 °C durante 12 horas. Una vez que la muestra se seco ( $\approx 1.0$  g), se procedió a triturar y tamizar ligeramente (malla N° 30) y se dividió en 2 fracciones, para cada caso se mezcló la muestra con 1 g de tierra de diatomeas. A continuación las muestras fueron contenidas en celdas de acero inoxidable e introducidas a un equipo de extracción acelerada con disolventes (ASE Figura 7.9), junto con estándares de recuperación (ver Tabla Anexo I.1). Los extractos fueron evaporados a 50 °C hasta llegar a un volumen aproximado de 3 mL. Entonces eran diluidos con 20 mL de agua grado HPLC. Posteriormente se realizó el tratamiento de la muestra líquida aplicando la técnica desarrollada por Gibson *et al.*, 2007, que se describió en la sección 7.8, con el objetivo de ser inyectada al cromatógrafo de GC/MS. El procedimiento esquematizado se presenta en la Figura 7.8.





**Figura 7.8** Representación esquemática del método analítico empleado para el tratamiento de lodos. Fuente: Durán *et al.*, 2009



**Figura 7.9** Equipo de Extracción Acelerada con Disolventes (ASE), para la extracción de CE en matrices sólidas.

### 7.10 Sistema general de detección

Para la detección y cuantificación de los analitos se utilizó un cromatógrafo marca HP 6890N equipado con una columna de sílica fundida (diámetro 0.35 mm), acoplado a un sistema de detección de masas de la marca HP 5973 (Figura 7.10). Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 7.6.

**Tabla 7.6** Condiciones para el análisis y cuantificación para los CE por cromatografía de gases.

Categoría	Condiciones
Columna	Sílica fundida (diámetro 0.35 mm)
Inyector	250 C °
Fuente de impacto electrónico	230 C °
Cuadripolo	150 C °
Gas acarreador	Helio a flujo constante 1ml x min.
Rampa de temperatura	100 C° 1 min, 6 C°-280 C° / min, 280 C° 10 min



**Figura 7.10** Cromatógrafo de gases HP 6890N, acoplado a un espectrómetro de masas modelo HP 5973N.

### **7.10.1 Iones, tiempo de retención y límites de detección de los CE**

Los iones de cuantificación y confirmación monitoreados, así como el tiempo de retención de cada compuesto se enlistan en la Tabla 7.7, contaminantes ácidos y disruptores endócrinos potenciales respectivamente.



**Tabla 7.7** Iones característicos y tiempo de retención de fármacos y disruptores endócrinos potenciales, usando las condiciones descritas del cromatógrafo GC-MS.

Compuesto	Iones característicos (m/z)	Tiempo de retención (min)
<b>FÁRMACOS</b>		
Ibuprofeno	<u>263</u> 264	6.38
Ácido Salicílico	195 <u>309</u> 310	6.93
Gemfibrozil	179 <u>243</u> 307	7.97
Naproxeno	185 <u>287</u> 344	8.58
Diclofenaco	214 <u>352</u> 354	9.57
Carbamazepina	<u>193</u> 293	10.25
<b>DISRUPTORES ENDÓCRINOS POTENCIALES</b>		
Nonilfenoles	<u>193</u> 207 221	5.8-6.2
Triclosán	<u>200</u> 360 362	7.83
Bisfenol-A	<u>357</u> 372	8.12
BuBeF	<u>91</u> 149 206	8.85
DEHF	<u>149</u> 167 279	9.47
Estrona	<u>218</u> 257 342	9.96
Estradiol	<u>285</u> 416	10.09
EE2	<u>285</u> 425	10.58

Los límites de detección de cada compuesto son enlistados en la Tabla 7.8, fármacos y disruptores endócrinos potenciales respectivamente.



Tabla 7.8 Límite de detección del instrumento (ng inyectado) para CE ácido y CE fenólico.

<b>Compuesto</b>	<b>Límite de detección</b>
<b>FÁRMACOS</b>	
Ibuprofeno	0.01
Ácido Salicílico	0.005
Gemfibrozil	0.01
Naproxeno	0.005
Diclofenaco	0.01
Carbamazepina	1
<b>DISRUPTORES</b>	
<b>ENDÓCRINOS</b>	
<b>POTENCIALES</b>	
Nonilfenoles	0.025
Triclosán	0.010
Bisfenol-A	0.010
BuBeF	0.010
DEHF	0.010
Estrona	0.001
Estradiol	0.001
EE2	0.002



## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La siguiente sección, presenta los resultados de esta investigación que incluye la remoción a partir de la aclimatación de los lodos dentro del reactor, su comparación con el efecto de los floculantes, así como los porcentajes de remoción, adsorción y biodegradación tanto en el sistema en continuo y el sistema discontinuo y la comparación entre estos últimos.

### 8.1 Caracterización del influente y efluente de la planta “Cerro de la Estrella”

Se realizó la caracterización tanto del influente y del efluente de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) “Cerro de la Estrella” con el fin de conocer la eficiencia del proceso en términos de remoción de CE y compararlo con lo reportado en la literatura. Los resultados se presentan en la Tabla 8.1. Al compararlos con aquellos reportados en estudios previos para el agua residual, AR, del Emisor Central de la Ciudad de México <sup>(Jimenez *et al.*, 2008)</sup>, es claro que las concentraciones de los compuestos son similares en ambas fuentes, especialmente para los fármacos.

Compuestos como el diEtilhexilftalato y Gemfibrozil, los cuales no son reportados en el estudio previo del Emisor Central, son considerados de interés para este estudio, por sus propiedades lipofílicas lo cual suponen un potencial de bioacumulación y persistencia en el medio ambiente <sup>(Christensen 1998)</sup>. Además, estos compuestos fueron encontrados en el agua residual de Cerro de la Estrella por lo que confirman la razón por la cual fueron incluidos dentro de los CE en estudio.

Por otro lado, hormonas como Estrona, Estradiol y EE2, si bien no fueron detectadas en el agua residual de Cerro de la Estrella, son consideradas dentro del estudio con el fin de ampliar el espectro del tratamiento.



**Tabla 8.1** Listado y cantidades detectadas de fármacos y disruptores endócrinos potenciales en el influente de la planta de tratamiento Cerro de la Estrella y en el agua residual del Emisor Central en época de lluvia y estiaje.

Compuesto	Concentración Cerro de la Estrella (ng/L) (época de estiaje)	Concentración Cerro de la Estrella (ng/L) (época de lluvia)	Reportes previos Emisor Central (ng/L) <sup>1</sup> (Época de estiaje)	Reportes previos Emisor Central (ng/L) <sup>1</sup> (Época de lluvia)
<b>FÁRMACOS</b>				
Ibuprofeno	2,276 ± 340	1,337 ± 65	1,325 ± 124	4,700 ± 97
Ácido Salicílico	47,226 ± 5200	18,607 ± 2,379	72,979 ± 3910	13,580 ± 324
Gemfibrozil	253 ± 80	752 ± 25	nd	nd
Naproxeno	15,830 ± 2,500	4,528 ± 51	16,336 ± 1,484	5,861 ± 190
Diclofenaco	1,746 ± 550	2,566 ± 120	3,424 ± 391	2,129 ± 79
Carbamazepina	2,473 ± 115	nd	200 ± 35	nr
<b>DISRUPTORES ENDÓCRINOS POTENCIALES</b>				
Nonilfenoles	8,815 ± 1,920	nd	20,802 ± 615	6,970 ± 1,588 360 ± 84
Triclosán	2,041 ± 143	nd	1,821 ± 23	
BuBeF	59,090 ± 6,400	nd	2,959 ± 97	125 ± 21
DEHF	18,780 ± 2,074	9,729 ± 190	4,664 ± 19	7,184 ± 2150
Estrona	nd	nd	63 ± 2	13,6 ± 0.9
17β-Estradiol	nd	nd	17 ± 1.7	6,8 ± 0.9
EE2	nd	nd	nd	nd

nr= no reportado; nd=no detectado < LDD (véase Tabla 7.8); <sup>1</sup>(Jimenez *et al.*, 2011)



Adicional a la cuantificación de CE en el influente de la planta, se llevó a cabo la determinación fisicoquímica en el influente, sedimentador primario y efluente. Los resultados se presentan en la Tabla 8.2 donde se observa un descenso significativo de la materia orgánica medida como el Carbono Orgánico Total (COT), la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y los sólidos suspendidos totales (SST). En efecto, las remociones para dichos parámetros fueron de 85.16 %, 90.41 %, 98.68 % respectivamente.

**Tabla 8.2** Caracterización fisicoquímica del Influyente, sedimentador primario y efluente de la PTAR “Cerro de la Estrella”.

Parámetro fisicoquímico	Influente	Sedimentador primario	Efluente
Sólidos Suspendidos Totales (SST), mg/L	129	----	1.7
Carbono Orgánico Total, (COT) mg/L	104	95.5	15.5
Demanda Química de Oxígeno (DQO), mg/L	365	336	35
pH	7.3	7.2	7.27
Absorbancia UV 254nm	0.325	0.324	0.141
% Transmitancia	47.3	47.5	72.2
Conductividad, $\mu\text{s/cm}$	942	1035	748

Se determinó la eficiencia de la PTAR “Cerro de la Estrella” en la remoción de CE. A partir de la Tabla 8.3 se observa que para el proceso biológico, el Ácido salicílico, Ibuprofeno y Carbamazepina presentan una remoción similar a la reportada en la literatura mientras que para los compuestos Gemfibrozil y Naproxeno, existe una mayor eficiencia de remoción en la PTAR Cerro de la Estrella. Considerando los porcentajes de remoción se puede afirmar la existencia





de una remoción significativa para casi todos los fármacos evaluados, excepto Carbamazepina donde los procesos biológicos solo remueven el compuesto de manera parcial debido a que su estructura consiste en anillos condensados, le dan estabilidad y persistencia. Este compuesto fue además el más complicado de detectar y de cuantificar con la técnica utilizada. El Diclofenaco por su parte, no solo no se remueve durante proceso de tratamiento sino que además aumenta su concentración en el efluente de la planta. Dicho efecto es atribuido a su condición compuesto hidrofóbico, lo cual podría hacer difícil su remoción. El aumento de la concentración en el efluente en la planta pudo deberse a que los ciclos de corta duración son menos eficientes para su remoción, por lo tanto al tener un Tiempo de Retención Hidraulica (TRH) menores a 8 horas en el sistema, no se promueve la aclimatación de los microorganismos para la degradación de dicho compuesto (González *et al.*, 2006).



**Tabla 8.3** Porcentaje de remoción de fármacos y disruptores endócrinos potenciales en función de la actividad de la planta Cerro de la Estrella, comparado con los porcentajes de remoción en diversos países.

Compuesto	Influyente (ng/L)	Efluente (ng/L)	% de remoción	% de remoción en diversos países	Referencias internacionales
<b>FÁRMACOS</b>					
Ibuprofeno	49000	1274	97.4	96	(Santos 2005; España)
Acido Salicílico	1323051	26035	98	99	(Lishman 2006; Canadá)
Gemfibrozil	17344	0	100	74	(Bendz 2005; Suecia)
Naproxeno	496346	28816	94	72	(Ito 2008;Japón)
Diclofenaco	227628	254282	-11.7	71	(Quintana 2004; España)
Carbamazepina	400917	408914	15	29	(Bendz 2005; Suecia)
<b>DISRUPTORES ENDÓCRINOS POTENCIALES</b>					
Nonilfenoles	54542	15926	70	91	(Bendz 2005; Suecia)
Triclosán	90360	53802	40	82	(Pothitou 2008 ; Grecia)
Bisfenol-A	33214	2775	91	95	(Pothitou 2008 ; Grecia)
BuBeF	1232	587	52	91	(Roslev 2006; Dinamarca)
DEHF	8327	2034	75	92	(Bendz 2005; Suecia)
Estrona	0	0	0	89	(Robert 2007; Pensilvania)
Estradiol	0	0	0	90	(Lee 2005; Canadá)
EE2	0	0	0	nr	(Robert 2007; Pensilvania)

nr= no reportado



La Tabla 8.3 (disruptores endócrinos potenciales) muestra los resultados de porcentaje de remoción de disruptores endócrinos potenciales de la PTAR Cerro de la Estrella, realizando de forma similar la comparación con resultados de remoción de plantas de tratamiento de agua residual de diferentes países. Los resultados demuestran que en el caso de todos los disruptores endócrinos potenciales el sistema en los diferentes países es más eficiente para la remoción de contaminantes disruptores endócrinos potenciales, lo cual puede ser debido a la naturaleza del consorcio bacteriano, y su aclimatación a dichos compuestos.

## 8.2 pruebas con floculación para mejorar la remoción de CE

Previo al arranque del sistema biológico durante la etapa experimental se llevaron a cabo experimentos de floculación en sistema lote (mediante pruebas de jarras de 2 litros) con el objeto de determinar la dosis necesaria de floculante para mantener el licor mezclado floculado y compararlo con un sistema sin floculante y establecer si existía una diferencia en la remoción de los CE.

En la Figura 8.1 se presentan algunas imágenes del tamaño del flóculo obtenido para diferentes dosis de floculante donde se evidencian los tamaños de partícula que el lodo adquirió, de acuerdo a la dosis aplicada, la finalidad de dicho experimento fue buscar que las partículas de lodo tuvieran un tamaño ligeramente mayor a las presentes en el lodo original (licor mezclado), para aumentar la sedimentabilidad a dosis moderadas de floculante.





**Figura 8.1** Floculación de lodos a concentración de 1, 10 y 30 mg/L (izq. a der. respectivamente).

Con base en los resultados, se establece que el floculante permitió incrementar el tamaño del floc en el sistema; sin embargo, conforme se incrementó el tiempo de aireación, el tamaño de partícula disminuyó como resultado de la turbulencia, por lo que la acción del floculante estaba en función del tiempo. En la Tabla 8.4 se reporta la mejora porcentual del tiempo de sedimentación después de transcurridas tres horas de aplicación de floculante con respecto al lodo sin floculante. Evidentemente, el valor cambia conforme aumenta el tiempo de agitación, de igual forma el tiempo de duración de un tamaño diferenciable de partícula respecto del lodo original es limitado bajo las mismas condiciones, lo cual para el sistema sería inadecuado debido a que el floc formado no duraría el tiempo requerido para observar la eficientización en la remoción de los CE.

**Tabla 8.4** Tiempo de duración del efecto de la floculación y mejora en tiempos de sedimentación en función de la concentración de floculante.

<b>Concentración de floculante (mg/L)</b>	<b>Tiempo de duración del efecto de la floculación</b>	<b>% de mejora en el tiempo de sedimentación tomando como base 3 horas de aireación continua</b>
0	0	0%
1	30 min	0%
10	> 3 h	38%
30	> 3 h	92%
50	> 3 h	92%
100	> 3 h	99%

Tras estos resultados, una prueba con un tiempo más amplio (24 horas) y un intervalo menor de dosis de floculante (0, 1, 5 y 10 mg/L) fue realizada. En la Tabla 8.5 se presentan los resultados, donde se aprecia que la mejor dosis a ser suministrada dentro del biorreactor es de 10 mg/L de floculante por día debido a



que las mejoras en el tiempo de sedimentación (20%) son superiores que las presentadas a concentraciones más bajas.

**Tabla 8.5** Tiempo de duración y mejora en tiempos de sedimentación en función de la concentración de floculante. Prueba con dosis bajas.

Concentración de floculante (mg/L)	Tiempo de duración del efecto de la floculación	% de mejora en el tiempo de sedimentación tomando como base 24 horas de aireación continua
0	0	0%
1	30 min	5%
5	12 h	5%
10	24 h	20%

La recomendación final de la dosis de floculante se hizo en función de la concentración de sólidos suspendidos totales (SST) contenidos en los lodos de la planta de Cerro de la Estrella, de tal forma que la dosis fue de 10 mg/L por día efectivo para un contenido de 2.21 g de SST, o bien, 4.5 mg/L\*d/g SST.

### **8.3 Remoción de los CE a través de un sistema biológico en combinación con un proceso de floculación y bajo una estrategia de aclimatación.**

Los siguientes resultados forman parte de la cuantificación de los CE valorando su aclimatación dentro del reactor, así como el impacto de la floculación en función de la remoción de los CE, aunado al seguimiento de los parámetros fisicoquímicos.



### 8.3.2 Parámetros fisicoquímicos

#### *COT y DQO*

La remoción de carbono orgánico total a lo largo de los ciclos indica una actividad constante de ambos biorreactores, además de la reducción de la materia orgánica a niveles muy bajos en prácticamente todos los ciclos de operación. Cabe señalar que existe una diferencia notable en la etapa de fortificación con CE del agua residual y del retiro de esta fortificación.

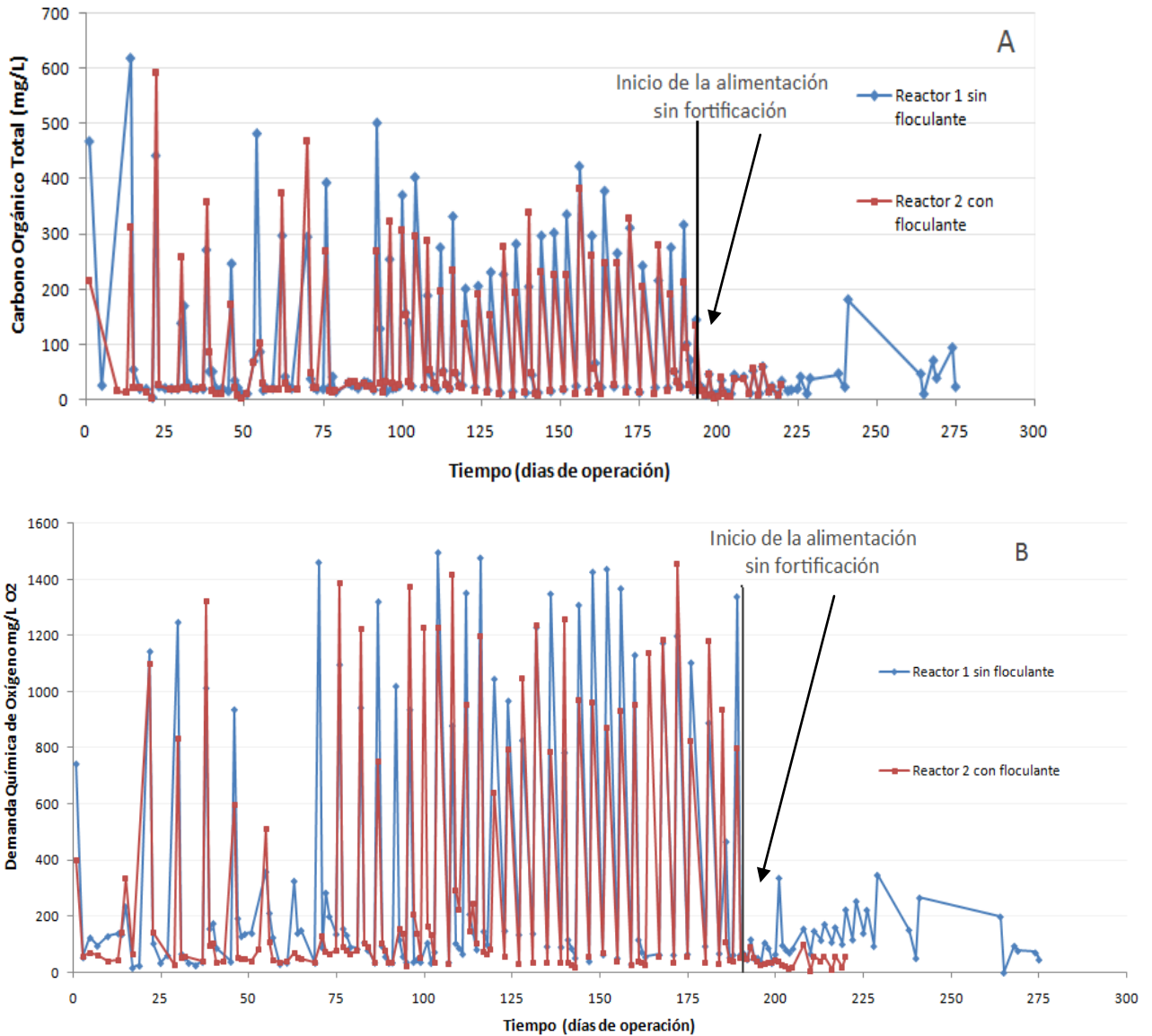
La fortificación del agua residual como alimentación del reactor implica la adición de metanol como medio de transporte de los CE añadidos al agua residual. Debido a lo anterior en la Figura 8.2 se puede observar altas concentraciones de carbono orgánico total y demanda química de oxígeno en comparación con las que se observan a partir del día 190 de operación, la cual corresponde al retiro de la fortificación, por lo que se considera que una buena parte del consumo de DQO y COT del sistema corresponde justamente a la remoción del metanol mismo, lo cual permitió determinar hasta qué punto se podían remover los CE en un sistema alimentado con una menor cantidad de carbono disponible. Posterior al retiro de la fortificación, el consumo de materia orgánica disuelta se mantuvo.

Por otro lado, en la misma Figura se observa el efecto reductor del floculante en el reactor 2 donde para la mayoría de los ciclos se tienen niveles más bajos de COT por la acción del floculante sobre la materia orgánica disuelta; sin embargo el observar este efecto reductor aun no evidencia si el floculante ayuda realmente al proceso de remoción de los compuestos orgánicos.

Así mismo, la reducción de la demanda química de oxígeno a lo largo de los ciclos corrobora la actividad de ambos biorreactores.



## Remoción comparativa de contaminantes emergentes mediante un proceso biológico continuo y discontinuo



**Figura 8.2** Registro del carbono orgánico total (A) y demanda química de oxígeno (B) al inicio y fin de cada ciclo a lo largo de la operación de ambos reactores (Reactor 1 sin floculante; Reactor 2 con floculante).

Con el fin de determinar el impacto de los tres floculantes descritos en la sección 7.4.3 de la metodología, se llevaron a cabo ensayos para probar el efecto de los mismos. El floculante de baja densidad de carga, se utilizó desde el primer día de operación del reactor. El floculante de densidad media fue utilizado el día 96 de



operación, y el floculante de densidad alta de utilizó el día 158 de operación añadiendo la misma dosis.

A continuación (Tabla 8.6), se presenta la reducción del carbono orgánico total y la demanda química de Oxígeno a lo largo de un ciclo de 3 días de operación, para el cual se probaron los tres floculantes en estudio, a saber, el Zetag 8120 (baja densidad de carga), Zetag 8140 (media densidad de carga) y Zetag 8180 (alta densidad de carga).

**Tabla 8.6** Reducción comparativa de la demanda química de oxígeno (DQO) a) y del carbono orgánico total (COT) b) para el inicio y fin de un ciclo de 3 días de duración para ambos biorreactores (Reactor 1 sin floculante; Reactor 2 con floculante) y utilizando un floculante catiónico de baja densidad, media densidad y de alta densidad de carga.

a)

Floculante	% Reducción DQO		
	Alta densidad de carga	Media densidad de carga	Baja densidad de carga
Reactor 1 (sin floculante)	92	97	96
Reactor 2 (con floculante)	91	96	95

b)

Floculante	% Reducción COT		
	Alta densidad de carga	Media densidad de carga	Baja densidad de carga
Reactor 1 (sin floculante)	95	97	94
Reactor 2 (con floculante)	94	96	95

Al comparar los tres floculantes en el inicio y fin de un ciclo de 3 días de duración, es posible observar que no existe una diferencia visible en la reducción del carbono orgánico total y la demanda química de Oxígeno, es decir resulta prácticamente igual para el proceso con floculante que para el proceso sin la aplicación.

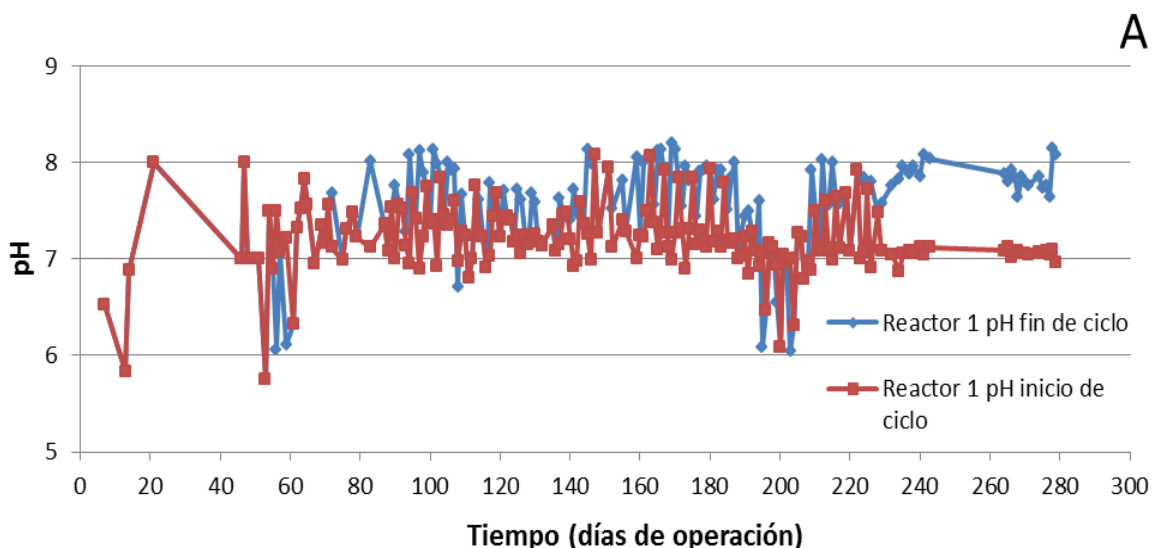


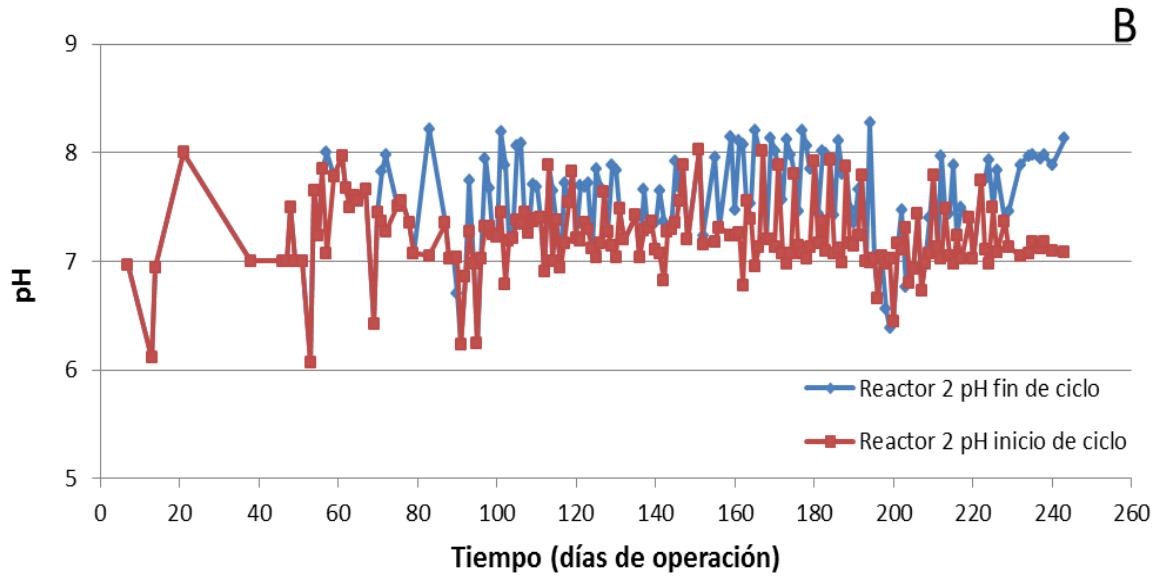


### pH

A lo largo de toda la operación, el pH de los reactores se controló diariamente, dada la tendencia del sistema a volverse más alcalino debido al barrido de carbono inorgánico ( $\text{CO}_2$ ) por la aireación; sin embargo, con el control de este parámetro se aprecia en la Figura 8.3 que sus valores nunca se alejaron de la neutralidad lo que garantizó una operación sin fluctuaciones amplias de pH. Por otro lado, la adición de floculante no varía de forma significativa el valor de pH.

A partir del día 190 como fue mencionado en una sección anterior la etapa de fortificación del agua residual usada como alimentación del reactor fue retirada, lo cual afectó directamente al pH del sistema, habiendo una disminución como lo muestra la Figura 8.3 lo cual pudo deberse a que al no existir la alimentación acostumbrada (metanol con CE), la menor cantidad de materia orgánica suministrada pudo llevar a un consumo con mayor tendencia a la mineralización incrementándose la producción de ácido carbónico  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , haciendo de esta forma más ácido el sistema, durante el tiempo en que la biomasa se habitúa al nuevo régimen de alimentación. Con el tiempo el comportamiento del pH volvió al rango de valores previos.

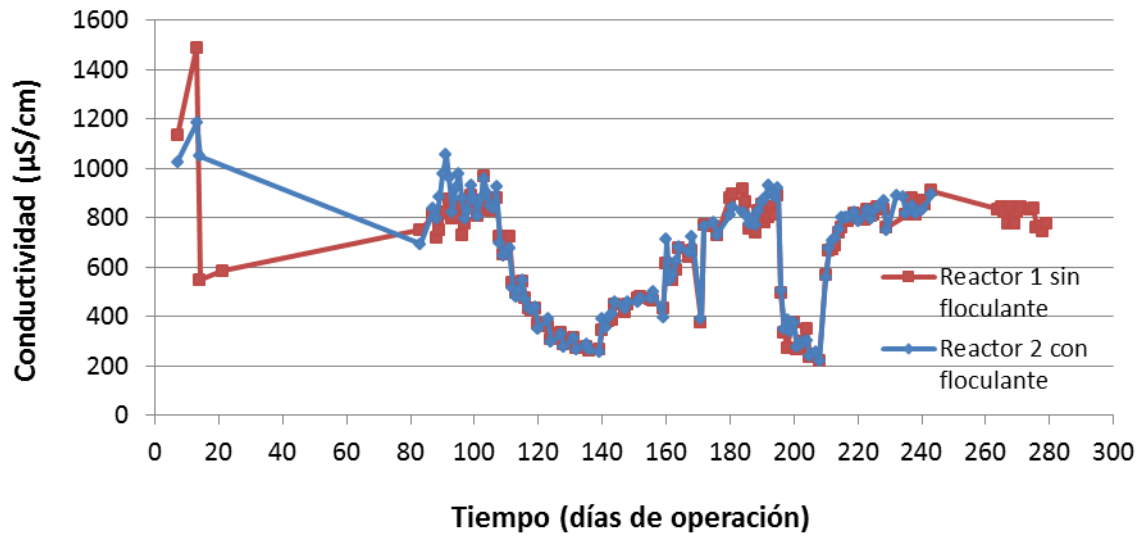




**Figura 8.3** Registro de pH a lo largo de la operación del reactor 1 (sin floculante) y del reactor 2 (con floculante).

### Conductividad

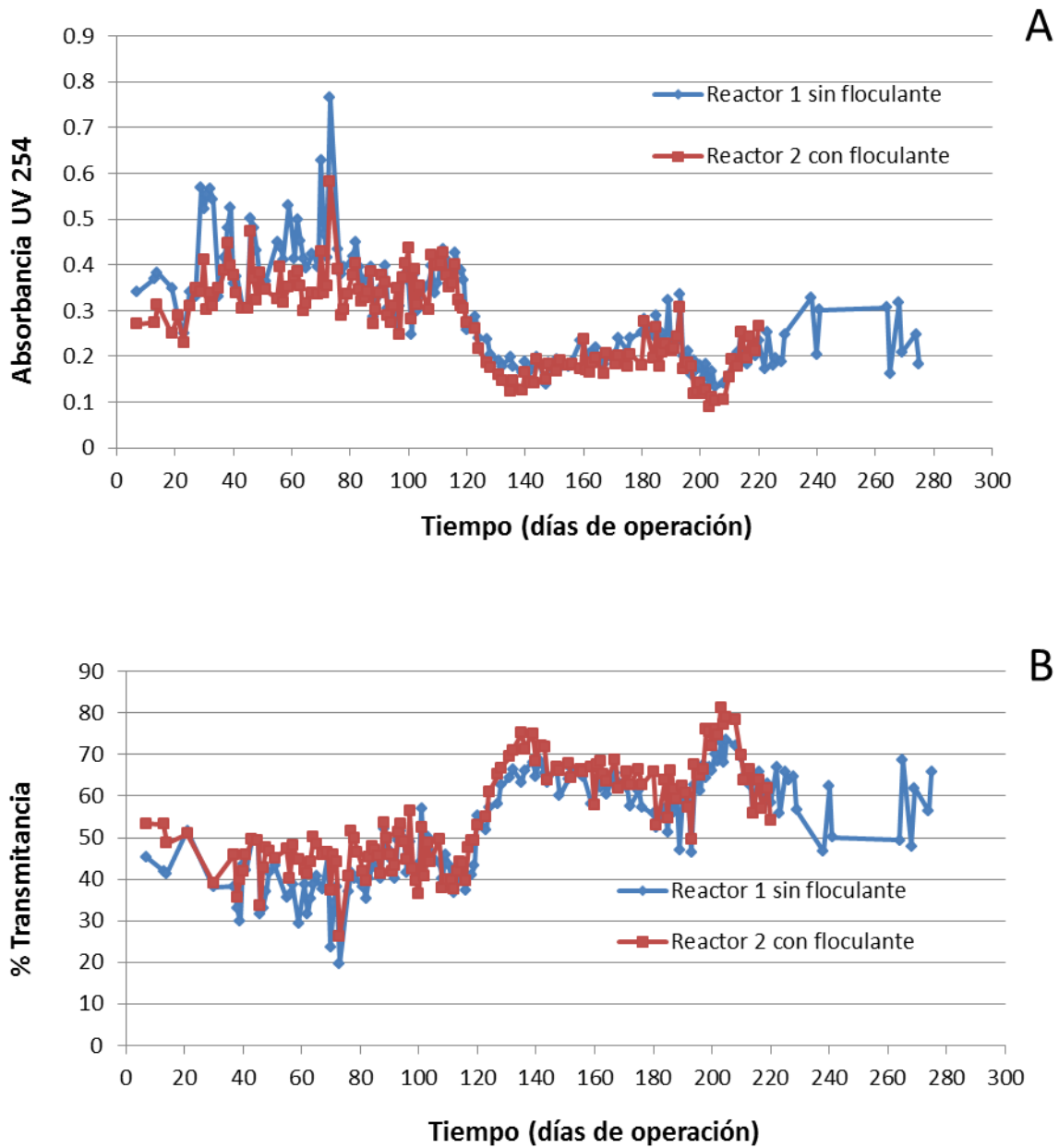
Para muchos de los ciclos de operación se siguió también el parámetro de conductividad cuyos resultados (Figura 8.4) indican la dilución de la alimentación de los reactores en diversas etapas de la operación. Esta dilución se presenta en los periodos de lluvia en la región. Es igualmente la razón de que algunos de los puntos de alimentación muestren bajas cantidades de COT y DQO para ambos reactores en diversos puntos de la operación.



**Figura 8.4** Registro de la conductividad al inicio y fin de cada ciclo a lo largo de la operación de ambos reactores.

### Absorbancia UV 254 y % transmitancia

La absorbancia UV a 254 nm ha sido considerada en algunos casos como un parámetro relacionado a la materia orgánica disuelta <sup>(Ramos *et al.*, 2010)</sup>. Los resultados del seguimiento de dicha absorbancia (Figura 8.5) en conjunción con el comportamiento del COT, la DQO y la conductividad permiten establecer que si bien la materia orgánica puede tener un efecto sobre el valor de la absorbancia, ésta resulta afectada también por el conjunto de iones presentes. Esto es claro si se toma en cuenta la relación entre las fluctuaciones de la conductividad con las de la absorbancia particularmente en los días 110 y 190 de operación, y en donde no existe una diferencia significativa por la adición del floculante, siendo que este sí ejerce una acción clara sobre el COT y la DQO.



**Figura 8.5** Registro de la absorbancia UV 254 (A) y % de transmitancia (B) a lo largo de la operación de ambos reactores.



### 8.3.3 Contaminantes emergentes

#### *Fármacos*

En los primeros 83 días de operación de los reactores se evaluó el desempeño en la remoción de los CE únicamente a la aplicación del floculante con baja densidad de carga y se determinó la remoción de dichos contaminantes conforme se realizaba una reducción del tiempo de ciclo desde los 13 días hasta los 3 días por ciclo. Posterior a este periodo de tiempo se llevó a cabo la evaluación de los floculantes de media y alta densidad de carga.

Para la mayoría de los ciclos en los que se determinó el consumo de CE, se tomó la concentración de los compuestos en el inicio de cada ciclo como el 100% y se determinó el porcentaje de remoción utilizando la concentración al final del mismo, representado a través de puntos altos en el grafico siendo estos el tiempo de alimentación del reactor y puntos bajos siendo estos su posterior remoción.

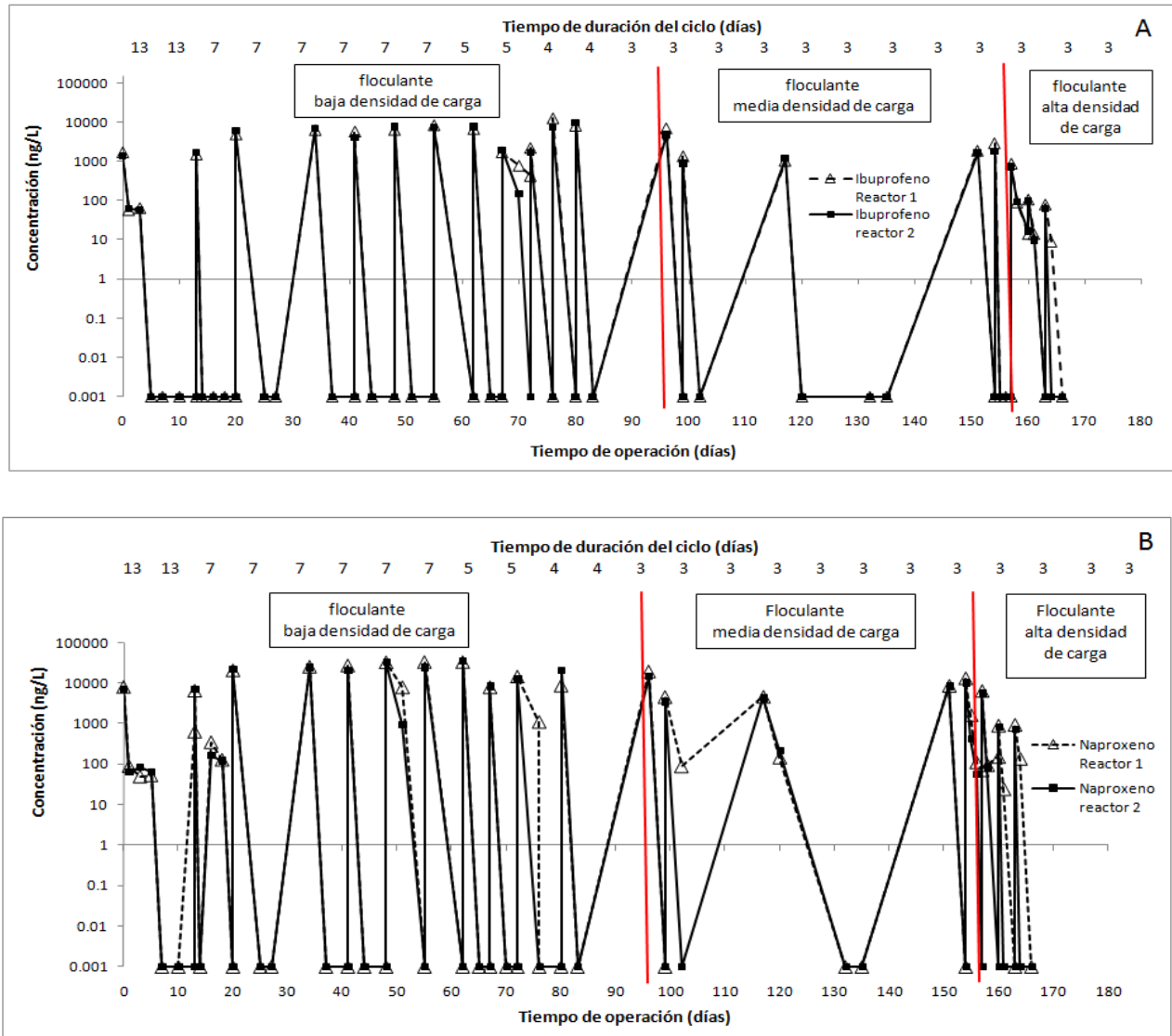
Los resultados para seis fármacos a saber el Ibuprofeno, Naproxeno, Ácido salicílico, Gemfibrozil, Diclofenaco y Carbamazepina se reportan en las Figuras 8.7, 8.8 y 8.9, en las cuales se muestra el desempeño del reactor sin floculante (Reactor 1) y con floculante (Reactor 2) en la remoción de los CE mencionados a lo largo del periodo de la operación.

Las Gráficas que se muestran a continuación presentan 3 ejes, en donde el eje x representa el tiempo de operación en días de los reactores durante todo el proceso de aclimatación, el eje y representa la concentración (ng/L) en escala logarítmica de los CE y por último el eje superior que representa el tiempo de duración de los ciclos el cual va de 13 días hasta 3 días.

Cabe señalar que todos los compuestos en estudio presentan anillos bencénicos en su estructura lo cual les da estabilidad frente a los ataques de los microorganismos por lo que es posible suponer que los compuestos difícilmente



son degradados hasta su completa mineralización. Los resultados de concentración para los diferentes CE se presentan en escala logarítmica debido a las considerables variaciones del influente de los reactores.



**Figura 8.6** Concentración de fármacos en la alimentación (puntos altos) y efluente (puntos bajos) a lo largo de 166 días de operación de los reactores con (reactor 2) y sin (reactor 1) floculante de baja, media y alta densidad de carga. Resultados de (A) Ibuprofeno y (B) Naproxeno cubriendo ciclos con duración entre 13 y 3 días.



Tal como se observa en la Figura 8.6 A) y B) el Naproxeno presenta una remoción completa al igual que el Ibuprofeno desde los primeros días de operación. También se observa que dicha remoción continúa siendo constante durante prácticamente todos los ciclos sin importar una reducción en la duración de los mismos, lo que nos indica que estos fármacos son rápidamente removidos. La Tabla 8.7 muestra resumidamente el porcentaje de remoción en función de la reducción del tiempo de ciclo del proceso.

Se observó además que el Naproxeno e Ibuprofeno se comportan de manera similar en su consumo siendo estos removidos al 100 %, pese a que sus características fisicoquímicas y estructurales son diferentes entre sí, por ejemplo, el Ibuprofeno, un compuesto con una baja solubilidad en agua y con un coeficiente de partición octanol/agua de 3.97, y por el contrario el Naproxeno es un compuesto soluble a pH=6, con un coeficiente de partición de 0.22, es decir que tiene una muy baja afinidad por los tejidos grasos. La remoción del Ibuprofeno se atribuye a sus productos de biodegradación, los cuales son carboxilaciones que ayudan a la solubilidad del compuesto y por tanto favorecen su biodegradación (McMurry, 2008).

Por otro lado se observa que el impacto del floculante es prácticamente nulo, ya que las gráficas con y sin floculante se traslapan ciclo tras ciclo, es decir no existe un efecto significativo sobre la remoción de estos compuestos. Como se detallará más adelante, esto resultó de la misma forma tanto para el floculante de baja, media y alta densidad de carga.



**Tabla 8.7** Porcentaje de remoción de los fármacos en función de la duración del ciclo en el sistema de biorreacción sin floculante. ND= No detectado. d= días , h= horas.

	Duración del ciclo									
	13d	7d	5d	4d	3d	2d	1d	12h	8h	4h
Ibuprofeno	100	100	75.14	100	100	100	100	89.9	95.8	85.5
Acido Salicílico	100	99.3	100	100	98.48	98.0	98.6	98.4	98.6	nd
Gemfibrozil	100	100	100	nd	nd	nd	nd	100	100	100
Naproxeno	100	100	100	92.3	99.4	99.4	99.2	100	99.1	95.6
Diclofenaco	100	89.5	100	33.5	nd	65.6	49.0	69.30	76.5	52.7
Carbamazepina	nd	nd	nd	nd	nd	19.2	-27.4	nd	nd	nd

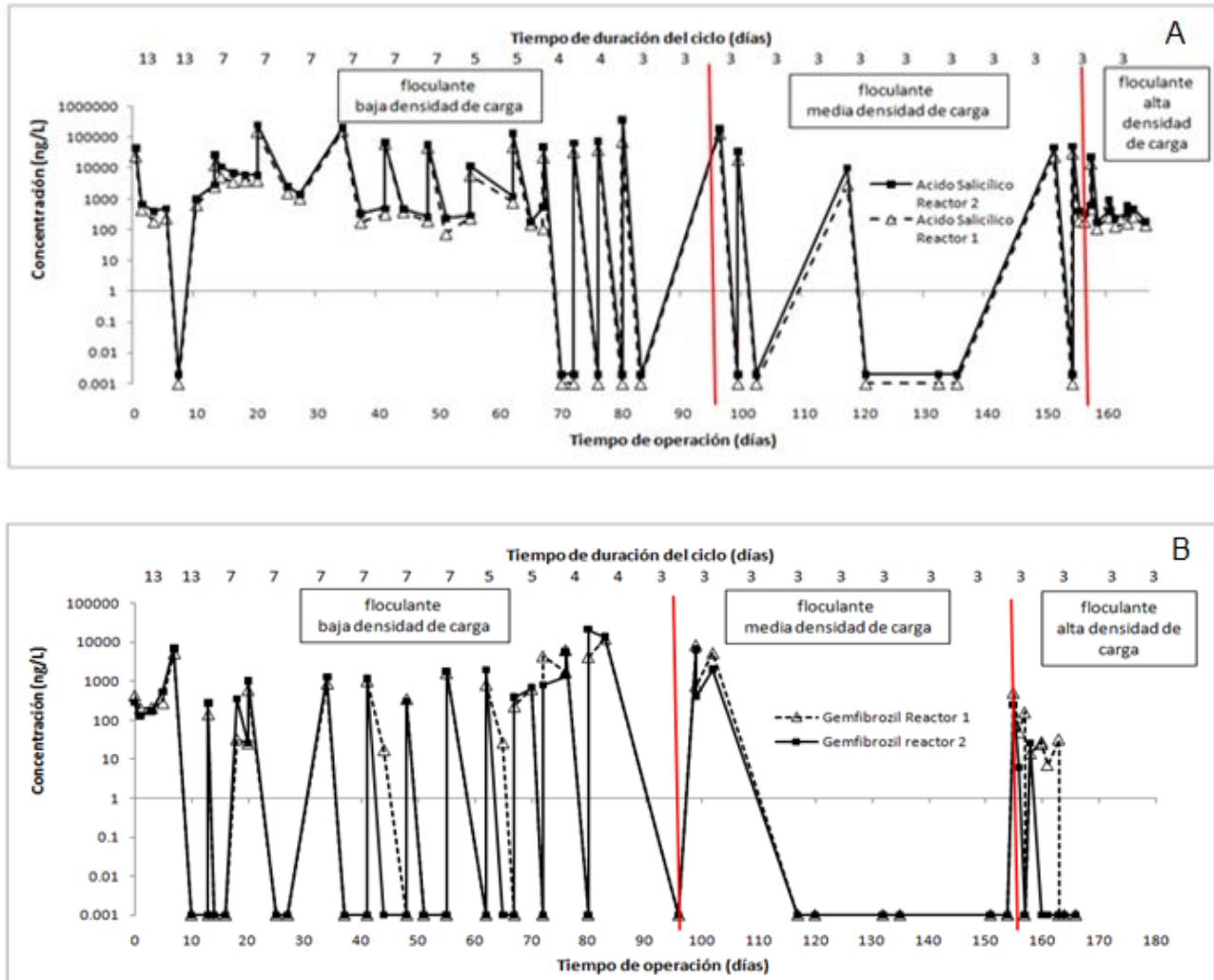
**nd=** No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

En el caso del Ácido Salicílico, (Figura 8.7 A), si bien hay un remanente en los primeros ciclos de operación, este resulta prácticamente cero en comparación con la alimentación inicial por lo que se considera que presenta remoción completa, aunque no es hasta los ciclos de 5 días de duración que el compuesto es removido de manera constante durante prácticamente todos los ciclos siguientes.





## Remoción comparativa de contaminantes emergentes mediante un proceso biológico continuo y discontinuo



**Figura 8.7** Concentración de fármacos en la alimentación (puntos altos) y efluente (puntos bajos) a lo largo de 166 días de operación de los reactores con (reactor 2) y sin (reactor 1) floculante de baja, media y alta densidad de carga. Resultados de A) Ácido Salicílico y B) Gemfibrozil cubriendo ciclos con duración entre 13 y 3 días.

Cuando el ciclo llegó a una duración de 8 horas, se obtuvo una remoción completa como en los ciclos anteriores por lo que es posible esperar una remoción constante con porcentajes similares del compuesto. El ácido salicílico posee la menor masa molar de los compuestos en estudio, lo cual puede promover la biodegradación al ser un compuesto poco sustituido.



En cuanto al impacto de los floculantes, se puede corroborar nuevamente que el efecto es despreciable, dado que no representa ningún aporte a la velocidad con que el sistema se adapta a lo largo de los ciclos para llevar a cabo el proceso de remoción de los contaminantes. En la Tabla 8.8 se puede observar y confirmar que el aporte de los floculantes a la remoción de los fármacos es prácticamente nulo en la mayoría de los casos. En el caso del floculante con alta densidad de carga se presentan incluso remociones menores en el proceso con floculante respecto al proceso biológico solo. Esto es atribuido a la alta densidad de carga que presenta el floculante que produce una aglomeración de la biomasa de mayor duración que los otros dos floculantes utilizados <sup>(Diaz et al., 2009)</sup>, por tanto, es posible que la acción de este último floculante lleve a una disminución en la biodisponibilidad de los compuestos.

**Tabla 8.8** Porcentaje de aporte del floculante al sistema biológico en la remoción de los fármacos y Carbamazepina. Resultados para los tres floculantes catiónicos de distinta densidad de carga. nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

	Tipo de floculante por densidad de carga		
	Baja	Media	Alta
Ibuprofeno	0%	0%	0%
Acido Salicílico	0%	0%	-41%
Gemfibrozil	0%	0%	0%
Naproxeno	0%	0%	0%
Diclofenaco	1%	9%	-27%
Carbamazepina	nd	nd	8%

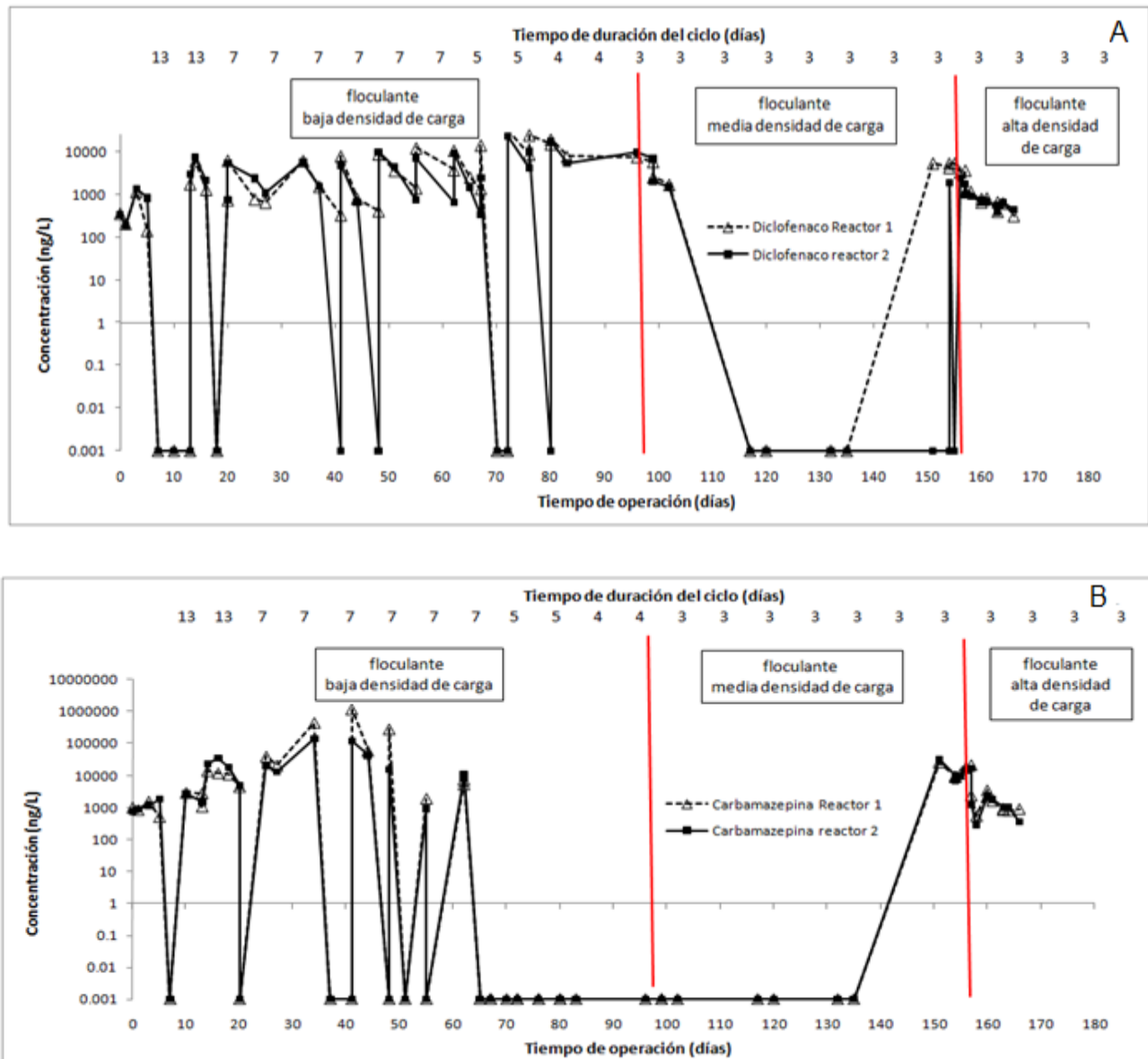
nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

Para el Gemfibrozil (Figura 8.7 B) se obtuvieron remociones completas en los ciclos de mayor duración, pero posteriormente no se logró su adecuada detección. Es posible que se presentara una disminución en la sensibilidad del equipo de cromatografía para este compuesto. Cuando se observa la estructura del Gemfibrozil y sus características físicas como la solubilidad en agua de tan solo



0.0019 g/100 ml, se puede asumir una baja biodegradación del compuesto; sin embargo, los resultados muestran un consumo completo. Lo anterior puede suponerse debido a la separación por parte de los microorganismos del grupo fenoxido formando el fenol correspondiente y quedando el ácido (2,2 dimetil) pentanoico.

(<http://www.infodoctor.org/vademecum/index.php/Gemfibrozilo,06/06/2012>).



**Figura 8.8** Concentración de fármacos en la alimentación (puntos altos) y efluente (puntos bajos) a lo largo de 166 días de operación de los reactores con (reactor 2) y sin (reactor 1)



floculante de baja, media y alta densidad de carga. Resultados A) Diclofenaco y B) Carbamazepina cubriendo ciclos con duración entre 13 y 3 días.

En el caso del Diclofenaco, parece ser un fármaco que efectivamente es más sensible al tiempo de residencia dentro del reactor, por lo que los ciclos de corta duración afectarán su remoción como podemos observar en la Figura 8.8 A). A partir del ciclo de 4 días de duración se observaron problemas en su detección, y en el ciclo de duración de 3 días el consumo fue pobre, continuando con esta tendencia irregular de consumo hasta las 4 horas de tiempo de ciclo (Tabla 8.7).

El Diclofenaco es caracterizado por ser un compuesto no persistente en los sistemas acuáticos, además posee un tiempo corto de vida media  $<1$  día y es vulnerable a la fotodegradación ( $t_{1/2} = 4\text{h}$ ) (Ashton et al., 2004).

Los resultados muestran una baja remoción de dicho compuesto, pero una aparente capacidad de la biomasa de removerlo si se aumenta el tiempo de contacto. Así mismo, de acuerdo con la Tabla 8.7 resulta ser el fármaco cuya remoción es ligeramente más favorecida por la presencia de floculantes. En este caso el floculante de media densidad de carga aporta un 9% extra de remoción al sistema biológico.

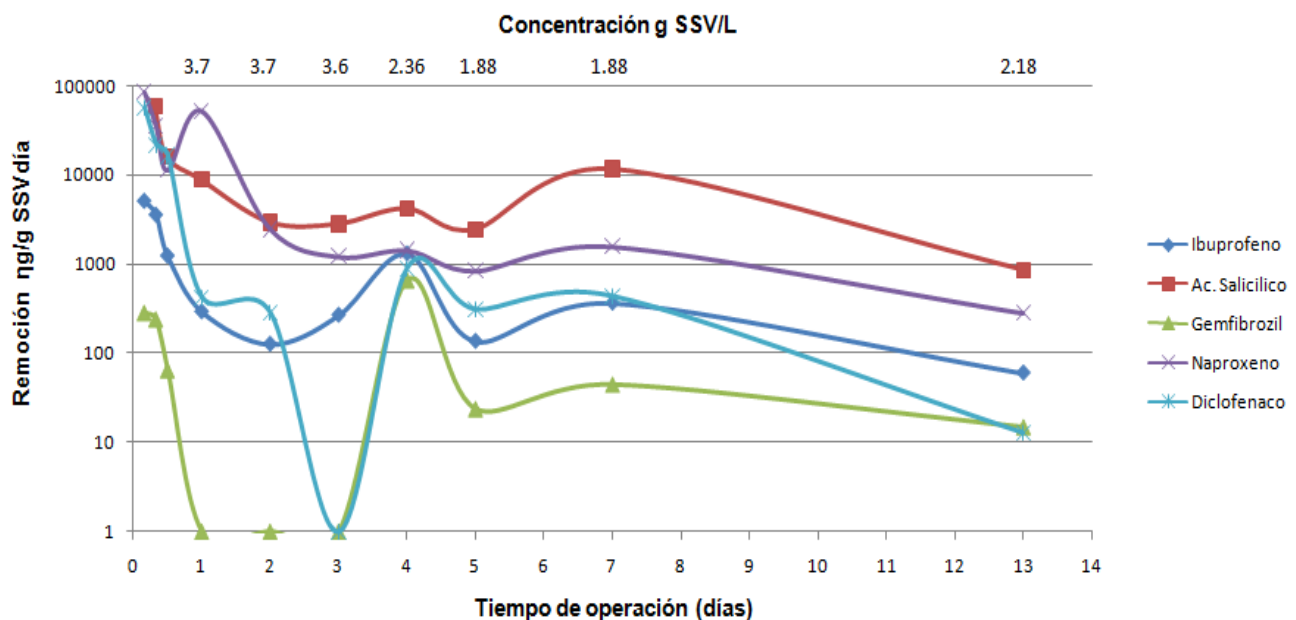
La Carbamazepina por su parte fue el fármaco más difícil de remover, además de que es el más complicado de detectar y cuantificar (Tabla 8.7) por la técnica empleada, por lo que a veces sus resultados son menos abundantes. Al observar su estructura la cual consiste en anillos condensados, estructura que le da estabilidad la cual de acuerdo a (Cunningham 2010), puede sufrir una biodegradación. Debido a lo anterior sería recomendable llevar a cabo un seguimiento de la concentración de su metabolito (mostrado en la Tabla 4.8) para así poder determinar indirectamente la concentración de la Carbamazepina.

Finalmente en la Figura 8.9 se muestra la remoción de  $\eta\text{g/g SSV día}$  de los fármacos en función al tiempo de operación en días (duración del ciclo) y la



concentración de g SSV/L de biomasa en el reactor descrito como el eje superior de la gráfica. Esta gráfica la cual una tendencia positiva al llevar a cabo la aclimatación de la biomasa reduciendo el tiempo de duración del ciclo de 13 días a 7 días favoreciendo la remoción de los CE.

Por otro lado se observa una caída en la remoción para los compuestos Gemfibrozil y Diclofenaco, en la duración de ciclo de 4 a 3 días, siendo que en este ciclo se realizó un aumento de la concentración de lodos en el reactor (concentración de SSV/L de 2.21 a 3.7 de g SSV/L). Al aumentar la concentración de los lodos, se aumentó la remoción de los CE, los cuales son mostrados a través de la reducción de la concentración del Diclofenaco y Gemfibrozil siendo estos compuestos sensibles al tiempo de residencia dentro del reactor. Esto es posible demostrarlo al observar la grafica en la duración de ciclo de 1 día en el cual todos los compuestos retoman su remoción.



**Figura 8.9** Variación de la remoción de ng de compuesto por gramo de SSV en función de la duración del ciclo para la fármacos.



Así mismo, se observa que la duración del ciclo de 1 día, así como para 12,8 y 4 horas, la remoción de ng de compuesto por g de SSV se incrementa, lo cual nos confirman mayores tasas de remoción de dichos CE gracias a la aclimatación de los microorganismos.

### ***Disruptores endócrinos potenciales***

La disruptores endócrinos potenciales de los CE corresponde al grupo de compuestos integrados por fenoles y esterés de ftalato (BuBeF y DEHF). Esta fracción es generalmente más hidrofóbica que la fármacos, así mismo estos compuestos son considerados como ácidos débiles debido a sus valores de pka's que varían entre 8.1 y 10.7. Como se mencionó para los fármacos, en el caso de los disruptores endócrinos potenciales, se evaluó de la misma forma el desempeño del sistema en la remoción de éstos en presencia de los floculantes de baja, media y alta densidad de carga, y a lo largo de un proceso de reducción de tiempos de ciclo desde los 13 días hasta los 3 días.

Las graficas que se muestran a continuación se muestra de igual manera que las graficas anteriores en 3 ejes, en donde el eje x representa el tiempo de operación en días de los reactores durante todo el proceso de aclimatación, el eje y representa la concentración (ng/L) en escala logarítmica de los CE y por último el eje superior representa el tiempo de duración de los ciclos el cual va de 13 días a 3 días.

En las Figuras 8.11, 8.12, 8.13 y 8.14 se muestran los resultados del desempeño del reactor sin floculante (Reactor 1) y con floculante (Reactor 2) en la remoción de los disruptores endócrinos potenciales (a saber: Nonilfenoles, Triclosán, Bisfenol-A, BuBeF, DEHF, Estrona y Estradiol) a lo largo de todo el periodo de la operación (180 días).





el hecho de que los Nonilfenoles, debido a su baja solubilidad y alta hidrofobicidad, tiendan a acumularse generalmente en los lodos mismos de la planta de tratamiento (Soares *et al.*, 2008).

Por otro lado, se observa para este compuesto, que las Figuras con floculante y sin floculante se traslapan, lo cual nos indica que el floculante ya sea de baja, media o alta densidad de carga no contribuye a la remoción del mismo.

De manera similar al Diclofenaco, la remoción del Triclosán es más dependiente del tiempo de residencia dentro del reactor, por lo que en los ciclos de duración de 5 y 4 días presentan remociones menores, por ejemplo y durante los ciclos de 7 días de duración se observa una remoción constante del compuesto (98.9-100%). Por otro lado, es interesante observar la remoción cuando el ciclo se reduce a 12 y 8 horas siendo los porcentajes de 83 y 95 % de remoción (Tabla 8.9). El Triclosán posee tres sustituciones cloro en las posiciones 2, 4 y 4' de su estructura, y además es utilizado como bactericida, por lo que se esperaría que el compuesto no se consumiera a lo largo de todo tiempo de operación; sin embargo, a pesar de que este compuesto es más dependiente al tiempo de residencia del reactor, la aclimatación de los lodos muestra remociones casi por completo del compuesto cuando el TRH se reduce a 8 horas siendo este el TRH similar a la de la planta de tratamiento Cerro de la estrella.

El BuBeF muestra una alta remoción desde los primeros ciclos de operación. Posteriormente se presentaron problemas de detección a partir del día 70 de operación; sin embargo, para los ciclos en los que se detectó, se obtuvieron remociones completas como se observa en la Figura 8.11 A.

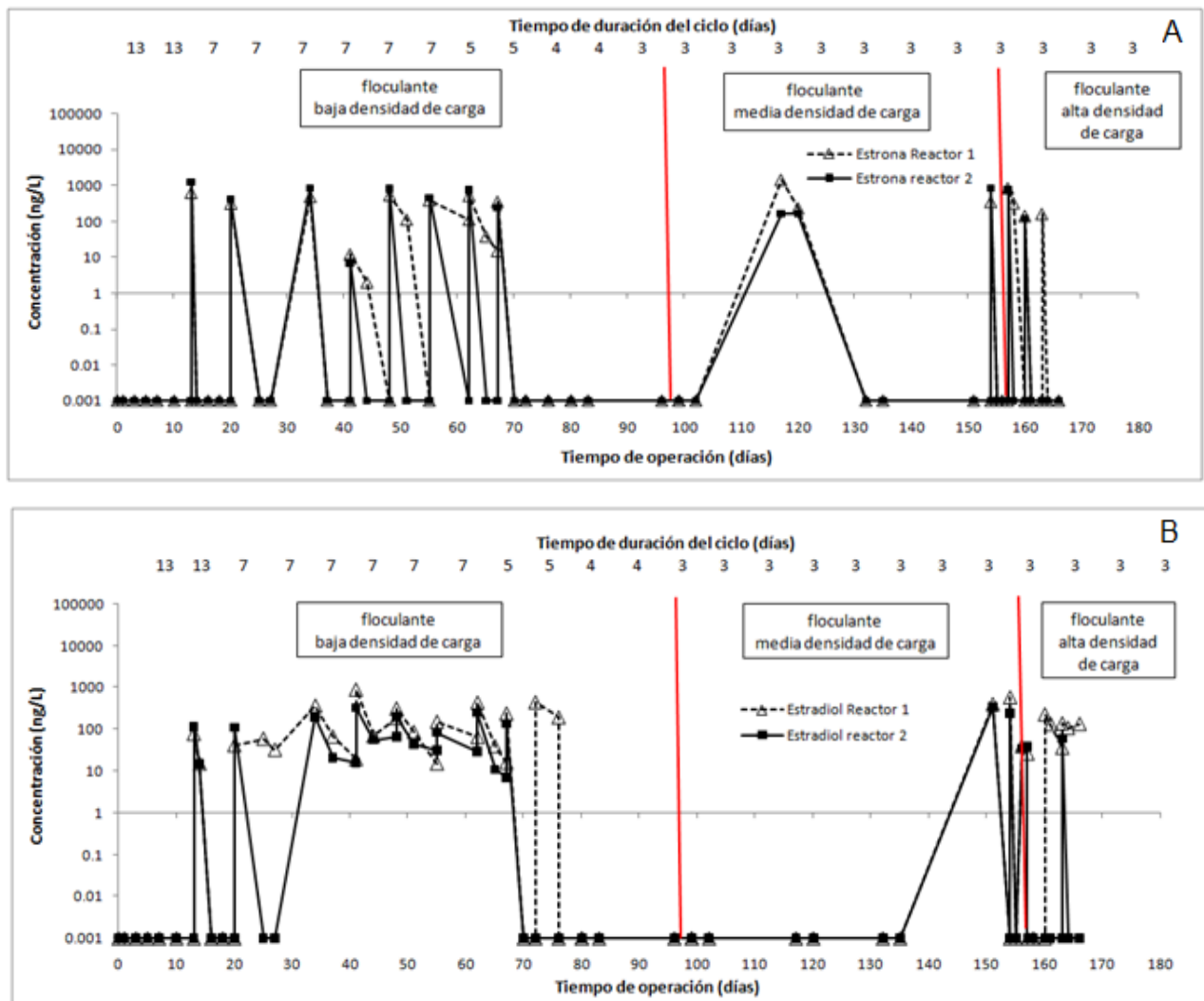






diferencia estructural con DEHF. Estos resultados llevan a la conclusión de que las ramificaciones alifáticas saturadas afectan en gran manera la eliminación de los compuestos que las presentan.

Mostrando respectivamente los coeficientes de partición octanol/agua para cada compuesto siendo de 9.64 para DEHF y 4.77 para BuBeF. Se observa que el cambio en la estructura de la ramificación alifática saturada por un grupo bencilo, aumenta  $\approx 5$  unidades su  $P_{ow}$ , lo cual confirma que dicha ramificación afecta la solubilidad en agua del compuesto afectando con esto la biodegradabilidad del mismo.



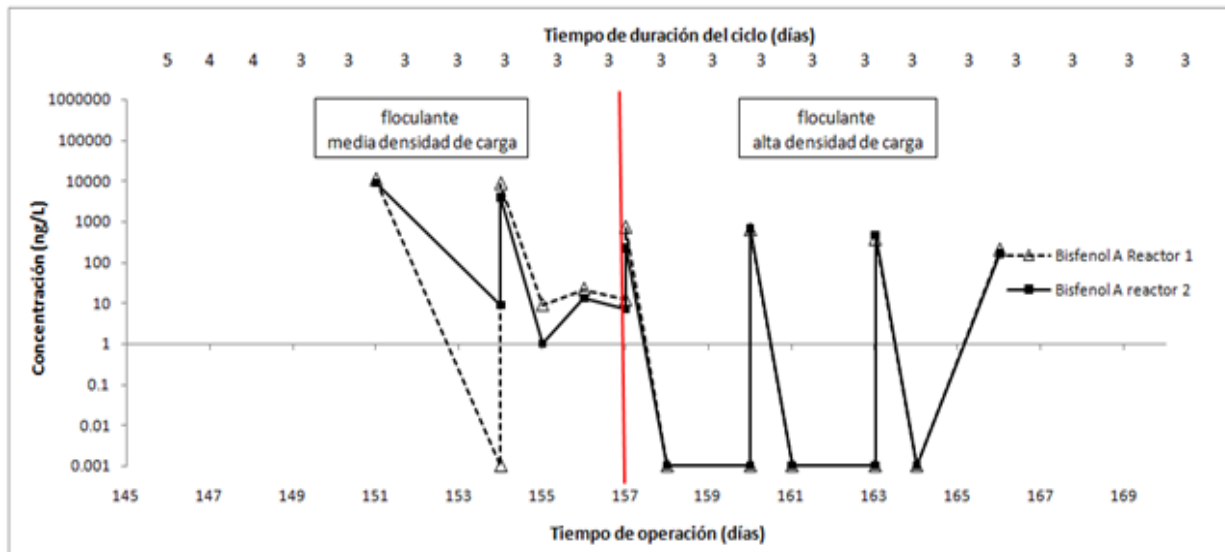
**Figura 8.12** Concentración de fármacos en la alimentación (puntos altos) y efluente (puntos bajos) a lo largo de 166 días de operación de los reactores con (reactor 2) y sin



(reactor 1) floculante de baja, media y alta densidad de carga. Resultados A) Estrona y B) Estradiol cubriendo ciclos con duración entre 13 y 3 días.

Para la Estrona y el Estradiol se observa que aunque en la mayoría de las mediciones no fueron detectados por encontrarse concentraciones menores a los límites de detección de la técnica ( 0.01 ng), es claro que ciclos de duración cortos llevan a su eliminación (Figura 8.12 A y B). Esto es consistente con reportes de degradación del estradiol a Estrona en periodos de 1 a 3 horas, debido a que según (Ternes *et al.*, 1999) el compuesto  $17\beta$ -estradiol es inmediatamente reducido biotransformándose mediante una oxidación a Estrona, llegando a un porcentaje de 95 % para la transformación de este compuesto en dicho periodo de tiempo.

A pesar que estos compuestos son considerados hidrofóbicos de acuerdo a su coeficiente de partición octanol/agua, se logran altas remociones de los mismos, comparados con los compuestos con alta hidrofobicidad pero con ramificaciones alifáticas saturadas, confirmando con esto que los hidrocarburos alifáticos saturados en los compuestos afectan en gran medida su eliminación.



**Figura 8.13** Concentración de Bisfenol-A en la alimentación (puntos altos) y efluente (puntos bajos) a lo largo de 166 días de operación de los reactores con (reactor 2) y sin (reactor 1) floculante de baja, media y alta densidad de carga. Resultados cubriendo ciclos con duración entre 13 y 3 días.



En el caso del Bisfenol-A, se presentaron al inicio problemas de detección del compuesto, por lo que los resultados son más limitados tal y como se observa en la Figura 8.13; sin embargo, se observan remociones altas para el tiempo de duración de ciclo de 3 días con los floculantes de media y alta densidad de carga. Así mismo la duración del ciclo de 2 días, 12 horas y 8 horas presenta remociones del (81-91%), los cuales representan una remoción casi por completo del compuesto (Tabla 8.9).

La Tabla 8.9 muestra el porcentaje de remoción de los disruptores endócrinos potenciales en función del tiempo de duración del ciclo desde 13 días hasta 4 horas. Se establece que, si bien en todos los casos se presentan remociones parciales, el proceso de aclimatación de la biomasa permite que a pesar de la reducción del tiempo de ciclo, se obtenga que el proceso pueda ser operado a bajos TRH con poca afectación al desempeño de remoción de este tipo de compuestos. Adicionalmente, para la mayoría de los disruptores endócrinos potenciales su eliminación se lleva a cabo durante los mismos primeros días en los que la reducción de la materia orgánica y el carbono es más dramática, lo cual hace necesaria una diferenciación entre los procesos a través de los cuales se está llevando a cabo la eliminación, es decir se requiere determinar si el proceso de eliminación de los CE se lleva cabo mediante la biodegradación de los mismos o la adsorción de estos en los lodos del reactor.



**Tabla 8.9** Porcentaje de remoción (%) de los disruptores endócrinos potenciales en función de la duración del ciclo en el sistema de biorreacción sin floculante. d= días, h= horas

	Duración del ciclo									
	13 d	7 d	5 d	4 d	3 d	2 d	1 d	12h	8h	4h
Nonilfenoles	62	22	100	51	26	27	42	35	48	65
Triclosán	89	98	100	nd	62	61	62	83	95	76
Bisfenol-A	nd	nd	nd	nd	100	81	59	91	89	78
BuBeF	89	100	100	nd	100	100	87	100	nd	100
DEHF	91	55	nd	nd	46	20	48	43	35	44
Estrona	nd	100	100	nd	100	100	nd	nd	nd	100
Estradiol	nd	nd	100	100	94.37	100	100	nd	nd	100

nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

Tal como ya se discutió en secciones anteriores, no existen diferencias significativas en términos de remoción entre el biorreactor con y sin floculante. De acuerdo con los resultados de remoción, se ha determinado que el porcentaje adicional que los tres floculantes utilizados aportan al bioproceso de eliminación de disruptores endócrinos potenciales no es significativo en función de una coadyuvación con los microorganismos para la remoción de dichos CE (Tabla 8.8). Esta comparación se realiza para los tres floculantes catiónicos tomando como base un ciclo con duración estándar de 3 días.



**Tabla 8.10** Porcentaje de aporte de la adición de los tres floculantes catiónicos en la remoción de los disruptores endócrinos potenciales en el sistema de lodos activados.

	Tipo de floculante por densidad de carga		
	Baja	Media	Alta
Nonilfenoles	0%	0%	-13%
Triclosán	5%	7%	-39%
Bisfenol-A	nd	nd	0%
BuBeF	0%	0%	0%
DEHF	-1%	4%	-8%
Estrona	nd	nd	0%
Estradiol	nd	nd	nd

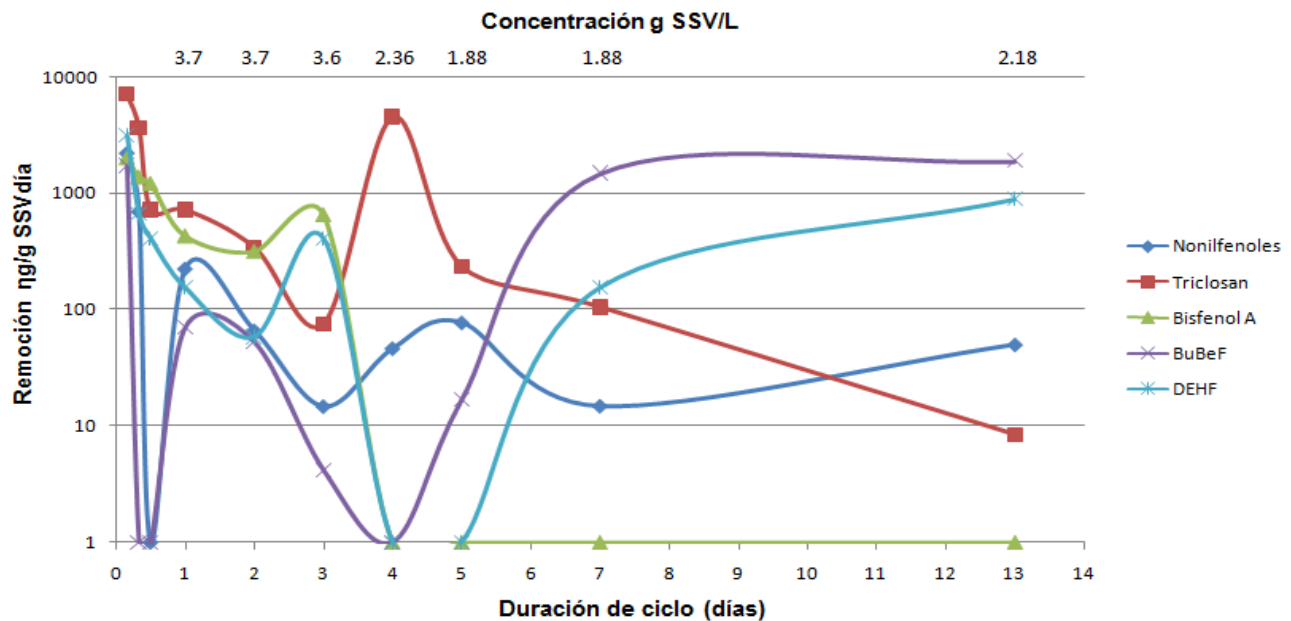
nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

Se puede observar para el floculante de baja densidad el aporte a la remoción de los CE de la porción fenólica es prácticamente nulo con excepción del Triclosán el cual aporta 5 % a la remoción de este compuesto. Por otro lado el floculante de carga media presenta avances en la remoción del Triclosán y DEHF siendo estos de 7% y 4% respectivamente lo cual aunque resulta ser un aporte de remoción mayor, la mejora resulta ser poco significativa para el proceso, considerando que ello representará un costo adicional en el mismo. Por último el floculante de alta densidad de carga resultó con remociones negativas, lo que lleva a suponer efectos negativos sobre el sistema biológico, en otras palabras, este floculante podría presentar inhibiciones en el proceso de remoción lo cual lo hace inadecuado para utilizarlo en el proceso.

Por último al realizar el análisis de los disruptores endócrinos potenciales observamos una dependencia mayor al tiempo de residencia dentro del reactor para llevar a cabo su remoción, tal como lo observamos en la Figura 8.14 donde se muestra la remoción de  $\eta\text{g/g SSV día}$  de los disruptores endócrinos potenciales en función al tiempo de operación en días (duración del ciclo) y la concentración de  $\text{g SSV/L}$  de biomasa en el reactor descrito como el eje superior de la gráfica.



Al tener un tiempo de ciclo de 3 días se observa que la remoción de los CE tiende a aumentar, obteniendo mayores tasas de remoción para TRH de 12 h y 8.



**Figura 8.14** Variación de la remoción de ng de compuesto por gramo de SSV en función de la duración del ciclo para la disruptores endócrinos potenciales.

Es interesante observar el caso del contaminante Triclosán siendo este el único compuesto que muestra una tendencia inversa al resto de los compuestos es decir una tendencia positiva en su remoción desde prácticamente el principio de la aclimatación, a pesar de que según Rodríguez 2005 los sustituyentes cloro de anillo aromático del compuesto resultan tóxicos para los microorganismos.. Estructuralmente el Triclosán es el único compuesto dentro del grupo de disruptores endócrinos potenciales que no posee carbonos alifáticos saturados en ella y esta es la posible razón de la remoción desde el primer ciclo.

Por otra parte al analizar el caso del BUBeF y DEHF en el tiempo de duración de ciclo de 12 horas, podemos observar una caída drástica en su remoción esto puede ser debido a que según Schulten *et al.*, 2000 los compuestos ftalato forman complejos con las fracciones húmicas de los lodos a través de interacciones intermoleculares (puentes de hidrógeno y van der waals), es decir entre el anillo



bencénico del ftalato y dos bencenos aromáticos del ácido húmico, siendo las fuerzas de van der Waals las más favorables para realizar el proceso de adsorción de los compuestos ftalato en los lodos del reactor. A pesar de lo anterior podemos afirmar que dichos ftalatos son removidos gracias a la aclimatación de los lodos.

#### 8.4 Balance de masas en un sistema en lote

Para entender el transporte y distribución de los compuestos en el reactor es fundamental obtener información entre la fase líquida (el licor del reactor) y la fase sólida (los lodos) y de esta forma establecer los mecanismos de remoción, ya sea a través del proceso de biodegradación o adsorción en los lodos del reactor que intervienen en la remoción de los compuestos. Para determinar el porcentaje de los compuestos removidos por biodegradación y adsorción del compuesto se realizó un balance de masas de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ Remoción: } 100 - ((S_i - S_f) / S_i) * 100$$

$$\% \text{ Biodegradación: } (((X_i + S_i) - (X_f + S_f)) / (X_i + S_i)) * 100$$

$$\% \text{ Adsorción: } ((X_f - X_i) / (S_i)) * 100$$

Donde:

$S_i$  = Concentración del CE en el influente (ng/L)

$S_f$  = Concentración del CE en el efluente (ng/L)

$X_i$  = Concentración del CE en la biomasa del influente (ng/L)

$X_f$  = Concentración del CE en la biomasa del efluente (ng/L)

##### 8.4.1 Adsorción de CE en lodos

A lo largo de diversos ciclos se determinó el destino de los CE, es decir, si la remoción de estos se debía a una biodegradación o si se debía a su adsorción en los lodos presentes en el biorreactor. A través de los resultados de adsorción se pudo observar que los contaminantes disueltos en el agua generalmente permanecieron así en lugar de adsorberse al lodo.





En la Tabla 8.11 se observa que los porcentajes promedio de los compuestos adsorbidos en los lodos es mínimo con excepción del Ácido Salicílico y esto únicamente para el caso de los sistemas con floculante y representando únicamente el 6.4%. En el caso del Ácido Salicílico el porcentaje del compuesto que es adsorbido en los lodos, cuando es suministrado el floculante puede ser debido a que el compuesto en  $\text{pH}=7$  presenta una carga negativa ( $\text{HSa}^{-1}$ ), por lo que es atraído a la biomasa con floculante y a partir de las tasa de adsorción para dicho compuesto podemos confirmar que la biodegradación se lleva a cabo a menor velocidad que el resto de los CE, como se mostrará en el apartado siguiente.

Por otro lado el porcentaje de remanente de los fármacos fue bajo, es decir la cantidad total de un contaminante detectado tanto en agua como en lodos al inicio y al final de cada ciclo y que no es degradado en ambas tuvo un máximo de 15% para el Ácido Salicílico cuando se utilizó floculante.

En este punto debemos atender a la interacción a nivel molecular de los compuestos emergentes con los lodos del reactor. Debido a que todos los contaminantes en estudio presentan anillos aromáticos en sus estructuras, todos los compuestos llevarán a cabo una interacción con los lodos del reactor, a través de los electrones deslocalizados en los orbitales  $\pi$  de los carbonos  $\text{sp}^2$  de los compuestos (Zhu *et al.*, 2004), esta interacción promueve la adsorción del compuesto en los sitios aceptores en la materia orgánica del lodo del sistema. Así, tomando en cuenta lo anterior se puede inferir que la adsorción dependerá en gran medida de la rapidez con la cual los microorganismos biodegraden los contaminantes en estudio

En el caso del Diclofenaco observamos una adsorción nula para el reactor 1 y para el reactor 2 a pesar de que el Diclofenaco es considerado un compuesto recalcitrante dentro de los sistemas acuáticos (Ashton *et al.*, 2004), mostrándose dicha tendencia experimentalmente en los primeros ciclos del reactor, gracias a la aclimatación de la biomasa fue posible removerlo al aumentar el tiempo de contacto, además se afirma el favorecimiento del floculante sobre dicho



compuesto al observar la remoción en lodos, siendo este el único compuesto que aumenta su remoción en la presencia del floculante, siendo los porcentajes de remoción similares con y sin floculante para el resto de los compuestos.

**Tabla 8.11** Porcentajes de remoción en lodo y adsorción en lodo tanto para el sistema biológico con floculante (CF) y sin floculante (SF) para los fármacos.

Compuesto	% remoción en lodo		% adsorción en lodo	
	SF	CF	SF	CF
Ibuprofeno	0	0	0	0
Ácido Salicílico	0	6.4	6.2	15
Gemfibrozil	0	0	0	0
Naproxeno	0	0	0.1	0
Diclofenaco	0	0	2	0
Carbamazepina	nd	nd	nd	nd

nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8) ; SF= Sin floculante; CF= Con floculante

En el caso de los contaminantes disruptores endócrinos potenciales, se observa que existe una parte considerable de ellos que se encuentra constantemente adsorbida en lodos, con porcentajes de permanencia significativos para Nonilfenoles, Triclosán y ftalatos, siendo las hormonas no detectadas en lodos (Tabla 8.12).

El compuesto Nonilfenoles fue adsorbido debido posiblemente a su estructura que consta principalmente de hidrocarburos alifáticos saturados y su  $P_{ow}$  de 5.76 lo cual lo hace un compuesto significativamente hidrofóbico, .

Para el caso del BuBef y DEHF un porcentaje de los compuestos es retenido en los lodos del reactor (70 % y 24 % respectivamente). Es sabido a través de la literatura que los ftalatos forman enlaces con los lodos del reactor por lo tanto a través de los porcentajes de la adsorción en lodos se evidencia este suceso (Schulten et al., 2000); sin embargo se observa que, si bien un porcentaje de dichos contaminantes permanece adsorbido al lodo, hay una parte del mismo adsorbido



que a lo largo del ciclo de tratamiento se remueve por biodegradación y donde el uso de floculante parece ser un contribuyente marginal.

**Tabla 8.12** Porcentajes de remoción en lodo y adsorción en lodo tanto para el sistema biológico con floculante (CF) y sin floculante (SF) para los disruptores endócrinos potenciales

Compuesto	% remoción en lodo		% adsorción en lodo	
	SF	CF	SF	CF
Nonilfenoles	0	7	46	47
Triclosan	0	0	29	25
Bisfenol-A	0	0	nd	nd
BuBeF	0	0	70	20.6
DEHF	0	0	24	27
Estrona	0	0	0	0
Estradiol	0	0	0	0

nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8); SF= Sin floculante; CF= Con floculante

En el caso del Triclosán se observa una tasa baja de adsorción en los lodos, que disminuye aun más si se aclimata significativamente. Al observar la estructura del Triclosán y con base en los resultados se observa que las sustituciones cloro no son un factor preponderante para definir bajas remociones.

Cabe señalar que al mantener el pH neutro (pH=7) los compuestos permanecen en su forma no ionizada, al tener contacto con la materia orgánica, dichos compuestos no sufrirán ningún rechazo electroestático siendo este un factor de apoyo para la adsorción de los disruptores endócrinos potenciales.

#### 8.4.2 Remoción por biodegradación

Para conocer la biodegradación de los compuestos es necesario conocer las concentraciones adsorbidas en los lodos del reactor y la remoción en los compuestos en el agua y de esta forma determinar el porcentaje que es biodegradado y el porcentaje que solamente queda adsorbido en los lodos del



reactor. La Tabla 8.11 y 8.12 muestran los resultados del cálculo del balance de masas para la remoción por biodegradación de los fármacos y disruptores endócrinos potenciales utilizando las mediciones de las concentraciones de los compuestos adsorbidos en la biomasa (fase sólida) y en la fase disueltas (fase líquida) de los reactores (reactor 1 con floculante y reactor 2 sin floculante).

**Tabla 8.13** Porcentaje de remoción mediante procesos de biodegradación para los fármacos tanto para el sistema biológico con floculante (Reactor 2) y sin floculante (Reactor 1).

Compuesto	Reactor 1	Reactor 2
Ibuprofeno	100	100
Ácido Salicílico	93	85
Gemfibrozil	100	100
Naproxeno	99	100
Diclofenaco	98	100
Carbamazepina	nd	nd

nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

Analizando la Tabla podemos observar que a pesar de que el Ácido Salicílico y el Diclofenaco no se biodegradan al 100 % los porcentajes de biodegradación que presentan dichos compuestos son casi completos (93 % y 98 % respectivamente). Cabe mencionar que para dichos compuestos el tiempo de residencia dentro del reactor fue un factor clave para su biodegradación. Al observar el efecto del floculante en cuanto a su biodegradación para el Ácido salicílico observamos un descenso poco significativo en su biodegradación, lo cual podemos considerar que el añadir floculante al sistema, la biodegradación de los compuestos no se verá afectada de manera significativa.

Por último para el Diclofenaco se muestra que el impacto del floculante sobre la biodegradación de este compuesto es prácticamente nulo debido a que ya sea con floculante o sin floculante el compuesto es biodegradado por completo.



El análisis de los porcentajes de biodegradación de los fármacos, nos confirma que el destino de los fármacos, en general es la biodegradación.

A continuación se presenta la Tabla 8.12 que nos presenta la biodegradación de los disruptores endócrinos potenciales para ciclos de 7 días y 3 días de duración.

**Tabla 8.14** Porcentaje de remoción mediante procesos de biodegradación para los fármacos tanto para el sistema biológico con floculante (Reactor 2) y sin floculante (Reactor 1).

Compuesto	Reactor 1	Reactor 2
Nonilfenoles	54	53
Triclosan	71	75
Bisfenol-A	nd	nd
Butilbencilftalato	30	79
diEtilHexilFtalato	76	73
Estrona	100	100
Estradiol	100	100

nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

En el caso de los disruptores endócrinos potenciales, observamos que solo una parte de los disruptores endócrinos potenciales es removido por procesos de biodegradación, y otra parte permanece en la biomasa del reactor. A pesar de lo anterior, observamos porcentajes considerables para los compuestos Triclosan, DEHF, Estrona y Estradiol, por lo que podemos considerar que el tiempo de residencia dentro del reactor fue efectivo para dichos compuestos.

Dado que la mayor permanencia en lodos fue para el BuBeF y los Nonilfenoles, se esperan mayores remociones al cambiar del sistema discontinuo al sistema continuo con los lodos previamente aclimatados.

Cabe señalar que dicha adsorción pudo deberse a que los disruptores endócrinos potenciales al no encontrar una repulsión electrostática debido a estar no ionizados al pH del sistema que es de 7, parte de los compuestos tendieron a



acumularse en los lodos del reactor necesitando mayor tiempo de contacto para su biodegradación.

Por último al observar el efecto del floculante en la biodegradación del sistema observándose en los porcentajes de biodegradación los porcentajes no distan mucho entre sí para el reactor 1 y reactor 2 es decir para el reactor sin floculante y el reactor con floculante.

### **8.5 Remoción de CE a través de un proceso biológico en continuo.**

En la última etapa de experimentación el reactor aclimatado fue manejado bajo un régimen continuo, es decir que hay un caudal de influente y efluente que fluyen continuamente a diferencia del reactor discontinuo el cual se realizaba por etapas. Bajo este esquema se realizó la recirculación de los lodos del reactor, con el fin de mantener un valor de SSV constante.

Con ello se determinó la remoción de CE para un TRH de 8 horas, similar a la que se tiene en la PTAR Cerro de la estrella, en donde el agua residual cruda fue tomada como el influente y el efluente es sustraído directamente del sedimentador del reactor. Aunado a esto se dio seguimiento de los parámetros fisicoquímicos, así como la cuantificación de los CE.

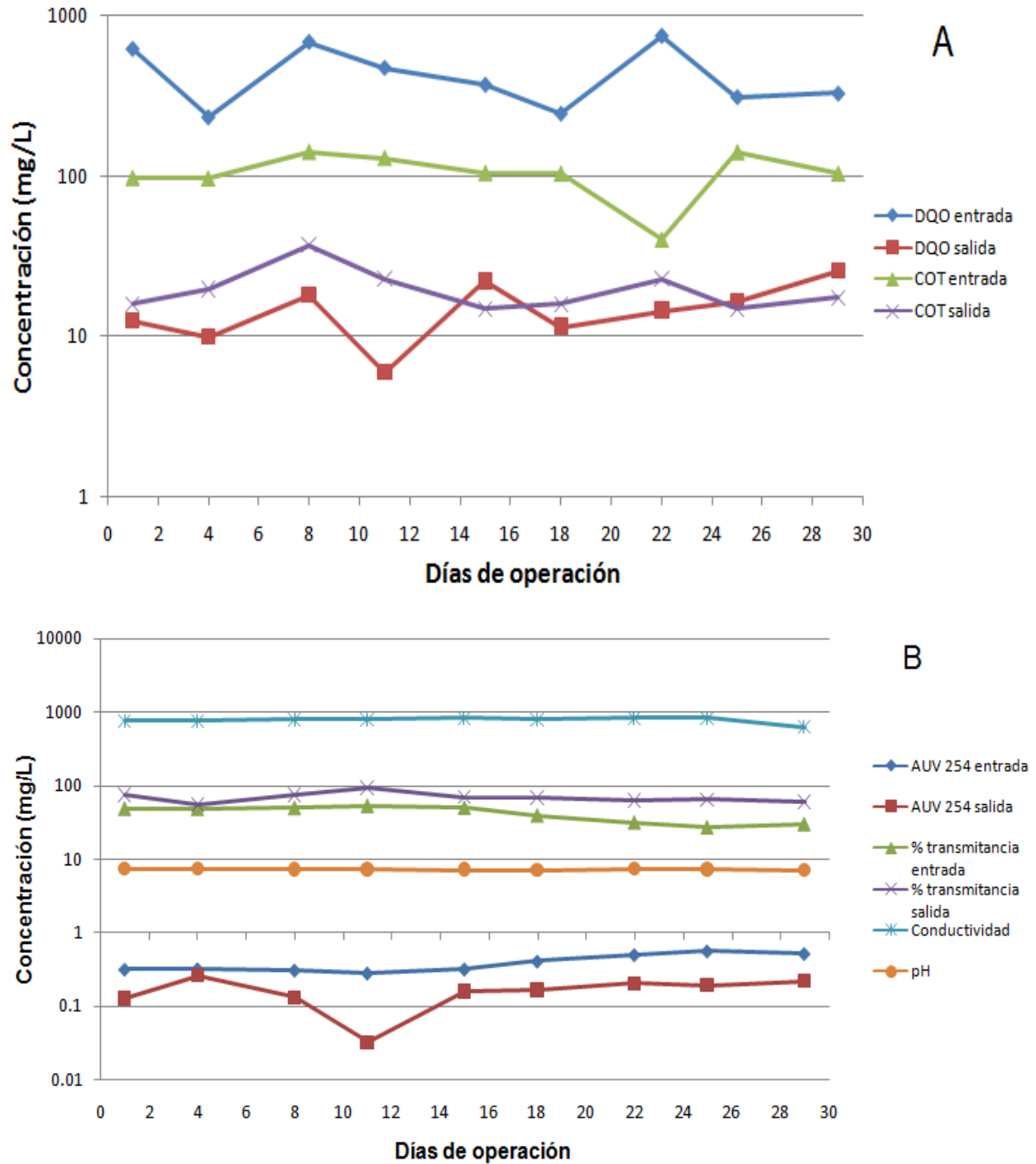
#### **8.5.1 Parámetros fisicoquímicos**

Los parámetros fisicoquímicos utilizados para la caracterización del reactor fueron los mismos empleados en el proceso discontinuo, a saber, COT, DQO, conductividad, pH, AUV 254 y % de transmitancia.

La Figura 8.15 A y B muestra la Caracterización fisicoquímica del Influyente y efluente del reactor en 30 días de operación y con un TRH de 8 horas.



## Remoción comparativa de contaminantes emergentes mediante un proceso biológico continuo y discontinuo



**Figura 8.15** Registro del demanda química de oxígeno y carbono orgánico total (A) y AUV 254, % transmitancia, conductividad y pH (B) a la entrada y salida de cada ciclo a lo largo de la operación por un mes.



La reducción de la demanda química de oxígeno y carbono orgánico total mostrado en la Figura 8.15 A) , a lo largo de los ciclos confirmaron la actividad del biorreactor en continuo, arrojando un resultado de consumo casi total de la materia orgánica siendo esta constante a lo largo de los ciclos de operación, lo cual nos indica que el sistema se encuentra en condiciones estables.

Por otro lado al observar el pH y la conductividad del sistema en la Figura 8.15 B se verifica que el sistema se encuentra en estado estacionario puesto que no existen variaciones de pH, el cual está relacionado directamente con el régimen de alimentación.

Por último la absorbancia UV y el % de transmitancia confirman tasas altas de remoción de la materia orgánica llegando a obtener valores hasta del 92.5 % de Transmitancia en el efluente del reactor.

### **8.5.2 Contaminantes emergentes**

#### ***Fármacos***

Se realizó la detección y cuantificación de los CE durante 9 mediciones a lo largo de 30 días de operación. La Tabla 8.15 muestra el porcentaje de remoción de los fármacos en función de los días de operación.





**Tabla 8.15** Porcentaje de remoción de los fármacos en función de los días de operación del reactor en continuo.

	Días de operación								
	1	4	8	11	15	18	22	25	29
Ibuprofeno	97	94	97	92	99	99	99	98	99
Acido Salicílico	86	73	84	94	96	97	98	99	98
Gemfibrozil	100	97	100	100	100	100	100	100	100
Naproxeno	99	99	98	97	99	99	99	99	97
Diclofenaco	64	76	56	75	89	91	85	84	79
Carbamazepina	99	98	100	93	99	99	99	97	98

Al suprimir las etapas en el proceso discontinuo, se observa un mejoramiento en cuanto a la remoción de algunos compuestos como el Diclofenaco y la Carbamazepina, como resultado del suministro continuo, por lo que se puede inferir, a partir de estos resultados, que el ayuno entre ciclo y ciclo, como lo fue en el sistema discontinuo, resulta menos eficiente para la remoción de los fármacos a diferencia del sistema en continuo.

Los porcentajes de remoción para el Ibuprofeno, Ácido salicílico, Gemfibrozil y Naproxeno, resultaron similares con el sistema discontinuo. Los fármacos fueron removidos de forma muy rápida, casi al contacto con el lodo, a diferencia del compuesto Diclofenaco el cual podemos observar que a partir del día 15 comienza una etapa de estabilidad en su remoción teniendo un intervalo de remoción de 79 a 91 %, lo cual podemos confirmar que para el Diclofenaco son necesarios ciclos de larga duración, por lo que una vez que el compuesto llega al día 15 de operación su remoción se mantiene en dicho rango, además al considerar su estructura observamos que este compuesto es el único que posee 2 sustituyentes



Cloro, lo cual dichos sustituyentes resultan tóxicos para los microorganismos impidiendo con esto su remoción dentro del reactor biológico (Rodríguez., 2005).

Para el caso de la Carbamazepina se observa un mejoramiento en sus porcentajes de remoción así como una detección del compuesto, concluyendo, que para este compuesto, a pesar de su estructura condensada y difícil de mineralizar, es posible su remoción cuando se mantiene el sistema en un régimen de alimentación continua mejorando la remoción en comparación del sistema discontinuo.

### ***Disruptores endócrinos potenciales***

Los siguientes resultados muestran el comportamiento de los compuestos emergentes disruptores endócrinos potenciales al ser tratados con un sistema biológico en continuo. Al conocer las estructuras de estos compuestos los cuales la mayoría contienen hidrocarburos alifáticos saturados ya sea condensados o en ramificación, afecta la remoción de los mismos; sin embargo, al tener un sistema en continuo es posible que la remoción de dichos contaminantes dentro del reactor mejore, debido a que los compuestos están en contacto con el lodo del reactor todo el tiempo. La Tabla 8.16 muestra el porcentaje de remoción de los disruptores endócrinos potenciales al cabo de 30 días de operación.



**Tabla 8.16** Porcentaje de remoción de los disruptores endócrinos potenciales en función de los días de operación del reactor en continuo.

	Días de operación								
	1	4	8	11	15	18	22	25	29
Nonilfenoles	85	76	85	nd	84	82	81	80	83
Triclosán	91	92	97	98	98	92	92	98	97
Bisfenol-A	89	69	89	95	95	87	92	96	96
BuBeF	55	94	nd	34	98	nd	100	79	85
DEHF	73	37	22	42	46	14	75	22	22
Estrona	nd	nd	nd	nd	nd	nd	100	nd	100
Estradiol	100	100	nd	94	100	100	100	100	100

nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

Al observar los porcentajes de remoción de los Nonilfenoles se establece que hay una remoción constante y estable a lo largo de los ciclos de operación, remoción que no fue conseguida en el proceso discontinuo, confirmando que en este caso que la adsorción en los lodos, debido a su estructura alifática, llega a ser más efectiva como se muestra más adelante.

En el caso del Triclosán, aunque se logran tasas altas de remoción con el sistema en lote (83.6-95 %) para los ciclos de 12 y 8 horas estos no llegan a ser constantes y fluctúan de manera drástica, situación que no sucede con el sistema en continuo el cual mantiene un % de remoción de 91-98 %, manteniéndose constante dicha remoción.

Para el caso del Bisfenol-A su remoción es casi completa (89 %) desde el primer ciclo similar a lo presentado con el sistema discontinuo.



Para el BuBef y DEHF, se obtuvieron remociones de hasta el 100 % ;sin embargo, paralelamente a esto, ocurren fluctuaciones disminuyendo hasta 34 % su remoción y en otros casos no es detectado, al igual que para el DEHF estos compuestos no llegan a la estabilidad teniendo problemas similares a los detectados con el proceso discontinuo. Esto puede ser debido a que el compuesto en parte es biodegradado y en parte no sufre ninguna transformación, es decir, en ocasiones si es removido pero en otras no, especialmente para estos compuestos es necesario ampliar su investigación en cuanto a su ruta de biodegradación.

Por último, para el caso de la Estrona y Estradiol observamos cuando los compuestos pudieron ser detectados altas remociones e incluso remociones completas (100 %), siendo el mismo comportamiento para el sistema discontinuo lo cual nos indica que el compuesto Estrona y estradiol son removidos rápidamente dentro del reactor.

Por último, la Tabla 8.17 muestra los resultados de porcentaje de remoción en un sistema en continuo con un tiempo de retención hidráulica de 8 horas, para los CE ácidos, llevada a cabo durante 9 mediciones y su comparativo con la obtenida en la PTAR Cerro de la Estrella y el porcentaje de remoción reportada en la literatura de sistemas similares.



**Tabla 8.17** Porciento de remoción en un sistema en continuo vs remoción de la PTAR “Cerro de la Estrella” y la reportada en la literatura para los fármacos.

<b>Compuesto</b>	<b>% remoción</b>	<b>% remoción PTAR “Cerro de la Estrella”</b>	<b>% remoción reportada en la literatura en sistemas similares</b>
Ibuprofeno	99	54	96
Ácido salicílico	96	98	99
Gemfibrozil	100	100	74
Naproxeno	99	94	72
Diclofenaco	89	-11.7	71
Carbamazepina	99	15	29

Reiteradamente, la operación del sistema en continuo resulta benéfica en relación con el incremento de la remoción de los contaminantes ácidos estudiados. Al operar el reactor en continuo con los lodos previamente aclimatados, resulta en una remoción aun mayor para los compuestos como la Carbamazepina. Estos resultados pueden ser comparables con los porcentajes de remoción de la PTAR debido a que los dos sistemas trabajan bajo el mismo TRH (8horas). Al comparar los resultados del reactor experimental con los resultados de remoción de la PTAR “Cerro de la Estrella”, observamos una mejora en función de la remoción de los compuestos para el caso del Ibuprofeno, Diclofenaco y Carbamazepina. Esta mejora en la remoción es atribuída a la aclimatación previa de los lodos del reactor y al cambio en el sistema en lote a sistema en continuo,

De aquí podemos concluir que la remoción de los CE se efficientisa cuando los lodos son previamente aclimatados, tal como lo observamos en la Tabla anterior donde los compuestos son removidos casi al 100 %, con excepción del compuesto Diclofenaco el cual solo se remueve el 89 %, esto es debido a que como se mencionó, las sustituciones Cl resultan tóxicas para los microorganismos impidiendo la remoción total del compuesto dentro del reactor ;sin embargo y a



pesar de esto podemos observar una gran mejora comparándola con el resultado de la PTAR, lo cual podemos concluir que el sistema en continuo presenta la ventaja de tener alimentación durante todo el tiempo de reacción a diferencia del sistema en lote lo cual resulta en una remoción estable y constante de los compuestos viéndose reflejado en las tasas altas de remoción de los fármacos.

De manera similar con los fármacos, se llevó a cabo la remoción para los disruptores endócrinos potenciales con un tiempo de retención hidráulica de 8 horas, la Tabla 8.18 muestra los resultados de porcentaje de remoción llevada a cabo durante estos ciclos.

**Tabla 8.18** Porcentaje de remoción en un sistema en continuo vs remoción de la PTAR “Cerro de la Estrella” y la reportada en la literatura para los disruptores endócrinos potenciales.

Compuesto	% Remoción	% remoción PTAR “Cerro de la Estrella”	% remoción reportada en la literatura en sistemas similares
Nonilfenoles	84	70	91
Triclosán	98	40	82
Bisfenol-A	95	91	95
BuBeF	98	52	91
DEHF	46	75	92
Estrona	100	nd	89
Estradiol	100	nd	90

nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

Al analizar los resultados de porcentaje de remoción y comparándolos con los encontrados en la PTAR, observamos de forma similar que los fármacos, obtuvieron una mayor remoción para el sistema en continuo que para la PTAR con excepción del compuesto DEHF y el BuBeF, siendo además este último



compuesto de menor remoción para el sistema en continuo. Según (Schulten et al., 2000) se ha propuesto que los ftalatos como ya se ha mencionado, pero con mayor detalle dichos compuestos forman complejos con las fracciones húmicas a través de interacciones intermoleculares (puentes de hidrógeno y Van der Waals) con los ácidos húmicos del lodo a través de dos enlaces de los dos oxígenos del ester carbonílicos al hidrógeno ácido de un benceno carboxílico del ácido húmico para el enlace de puente de hidrógeno e interacciones de Van der Waals entre el anillo bencénico del ftalato y dos bencenos aromáticos del ácido húmico. Lo anterior explica la razón por la cual la remoción de los ftalatos no sucede al 100 %. Lo anterior puede describirse debido a que si bien los ftalatos de acuerdo a su coeficiente de partición octanol/agua, son compuestos propensos a la adsorción en los lodos del reactor; sin embargo, conforme a la aclimatación de los lodos y el cambio al sistema en continuo, compuestos como la Carbamazepina, Diclofenaco y Triclosán su remoción fue mejorada siendo el BuBeF y DEHF compuestos similares en cuanto a su  $\log P_{ow}$ . En el caso del BuBeF puede sufrir la ruptura de la cadena alifática unida al grupo carboxilo, además de generarse la separación del metil benceno generando como resultado los alcoholes correspondientes (alcohol bencílico y 1-butanol) y en el caso del DEHF son generadas las rupturas de las cadenas alifáticas para dar los alcoholes primarios, llegando hasta el ácido etilhexanoico y por parte de la porción bencílica del ftalato, es generado el ácido orto benzoico.

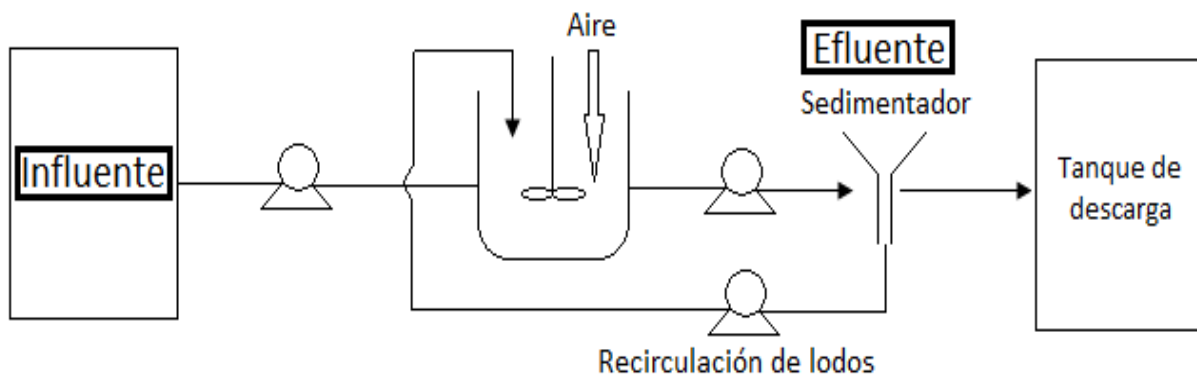
Con lo anterior podemos discutir que para estos dos compuestos (BuBeF y DEHF) parte de los ftalatos queda inmerso dentro de los lodos del reactor, por medio de la formación de complejos llevando a cabo así el impedimento parcial de la remoción de los compuestos.



## 8.6 Balance de masas en un sistema en continuo

Para entender el transporte y distribución de los compuestos es muy importante obtener los datos en la fase líquida y sólida y de esta manera generar información necesaria sobre la contribución de los procesos de adsorción y biodegradación dentro de un proceso biológico en continuo en la remoción total del compuesto.

La Figura 8.16 nos muestra el esquema del reactor en continuo para el balance de masas así como los puntos de muestreo tanto en el influente y el efluente del biorreactor en continuo. Para dicho balance fue considerada la concentración de cada contaminante en estudio.



**Figura 8.16** Esquema del reactor en continuo para el balance de masas.

Para el proceso continuo se consideró la concentración de CE en el influente, efluente y lodos del reactor de 9 ciclos de trabajo, tomando en cuenta solamente 3 ciclos de trabajo nombrados como T1, T5 y T9 para de esta forma poder establecer dichas remociones, las cuales arrojarán la eficiencia de biodegradación, adsorción y remoción para el proceso en continuo realizándolo de la siguiente forma:

Anterior a la realización del balance de masas, fue tomado en cuenta el caudal del reactor el cual fue multiplicado por la concentración del CE tanto del influente como del efluente en la fase líquida, con el fin de obtener el flujo masico de CE





tanto en el influente como en el efluente siendo utilizados en las siguientes ecuaciones:

$$F_i = S_i * 0.00625 \text{ L/min}$$

$$F_f = S_f * 0.00625 \text{ L/min}$$

El porcentaje de remoción fue llevado a cabo siguiendo la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Remoción} = ((F_i - F_f) / F_i) * 100$$

Para el caso de la adsorción en lodos es necesario conocer el tiempo en el cual los CE permanecieron en los lodos durante el proceso en continuo, así como el volumen de trabajo del reactor y de esta forma conocer la constante de adsorción para cada CE en estudio:

$$C \text{ de adsorción} = ((X_f - X_i) * V_r) / T_c$$

Con la ecuación anterior fue posible calcular el porcentaje de adsorción de la siguiente forma:

$$\% \text{ Adsorción} = (C \text{ adsorción} / (F_f - F_i)) * 100$$

Finalmente el porcentaje de biodegradación se realizó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Biodegradación} = 100 - \% \text{ adsorción.}$$

Donde

$S_i$  = Concentración del CE en el influente (ng/L)

$S_f$  = Concentración del CE en el efluente (ng/L)

$F_i$  = flujo másico de CE en el influente (ng/min)

$F_f$  = flujo másico de CE en el efluente (ng/min)

$X_i$  = Concentración del CE en la biomasa del influente (ng/L)

$X_f$  = Concentración del CE en la biomasa del efluente (ng/L)

$V_r$  = Volumen de trabajo del reactor (3 Litros)

$T_c$  = Tiempo de duración del ciclo

$C$  = Constante



A continuación se presenta los porcentajes de remoción, adsorción y biodegradación para las fracciones ácida y fenólica.

### **8.6.1 Adsorción en lodos en un sistema en continuo**

Una vez que los compuestos son removidos, es necesario conocer si estos fueron retenidos en los lodos del reactor o biotransformados para lo cual se calculó la concentración de cada compuesto en los lodos. Para conocer la cantidad de nanogramo adsorbido por unidad de tiempo, la concentración aplicada se multiplicó, por el volumen del reactor (3 Litros), y se divide sobre los días que transcurrieron entre la primera muestra de lodos del reactor y la segunda muestra de lodos (14 días). Dicho proceso fue implementado para los ciclos 1 y 5 con un tiempo de retención hidráulica de 8 horas.

#### ***Fármacos***

Al analizar las estructuras de los fármacos y observando sus  $P_{ow}$  podemos identificar teóricamente cuales compuestos tenderán a ser adsorbidos en los lodos. Para los fármacos el compuesto Ibuprofeno y Gemfibrozil arroja un  $P_{ow}$  de 3.97 y 4.77 describiendo dichos coeficientes altas afinidades por los tejidos grasos. A continuación se presenta en la Tabla 8.19 los porcentajes del cálculo de balance de masas para la adsorción de los fármacos para el sistema en continuo.



**Tabla 8.19** Porcentaje de adsorción en lodos de los fármacos en función de 9 ciclos de operación del reactor en continuo.

<b>Compuesto</b>	<b>% Adsorción</b>
Ibuprofeno	0.35
Acido Salicílico	0.06
Gemfibrozil	1.28
Naproxeno	0.03
Diclofenaco	0.26
Carbamazepina	0.13

Analizando la Tabla podemos observar que los compuestos con mayor adsorción son el Ibuprofeno, el Gemfibrozil y la Carbamazepina; sin embargo los porcentajes que representan estos compuestos, así como los compuestos restantes son no significativos y pueden ser considerados como una adsorción nula para los fármacos, esto a pesar de que algunos compuestos son considerados hidrófobos debido a su coeficiente de partición octanol/agua, tal es el caso del Gemfibrozil, Ibuprofeno y Diclofenaco, es decir, las condiciones en las que estos compuestos fueron removidos supera su naturaleza de ser adsorbidos en los lodos. Dichas condiciones son en primer lugar el pH al cual se mantuvo el reactor durante todo el proceso experimental en un valor de 7. El mantener el pH en valor de 7 tuvo gran importancia con respecto a la adsorción y la remoción de los compuestos debido a que los contaminantes ácidos a este valor se encuentran en su forma iónica, es decir con carga negativa, con excepción del compuesto Carbamazepina, el cual se encuentra en su forma no iónica, así mismo al considerar según la literatura, la carga negativa en la superficie del lodo activado dentro del reactor (Schulten et al., 2000) podemos vislumbrar una repulsión entre los fármacos ionizados y su débil adsorción con el lodo del reactor, en el caso de la Carbamazepina debido a los problemas de detección solo fue posible obtener resultados confiables para el sistema en continuo arrojando para los datos de adsorción que este compuesto Carbamazepina no se adsorbe en los lodos del reactor siendo biodegradado casi en su totalidad tal como lo veremos en el siguiente apartado.



### ***Disruptores endócrinos potenciales***

Los disruptores endócrinos potenciales son considerados es generalmente más hidrofóbicos que la fármacos debido a sus estructuras, las cuales son en su mayoría formados por hidrocarburos alifáticos saturados , además de ser más voluminosos en general que los fármacos, tal es el caso BuBeF y DEHF mostrando  $P_{ow}$  de 4.77 y 9.64, así como solubilidades en agua a 20 °C de 2.69 y 0,0003 mg/L, los cuales se espera mayor adsorción en los lodos del reactor si los compuestos no son biodegradados.

**Tabla 8.20** Porcentaje de adsorción en lodos de los disruptores endócrinos potenciales en función de 3 ciclos de operación del reactor en continuo

<b>Compuesto</b>	<b>% Adsorción</b>
Nonilfenoles	0.18
Triclosán	0.82
Bisfenol-A	0.22
ButilBencilFtalato	9.64
diEtilHexilFtalato	1.28
Estrona	nd
Estradiol	0.12

ND= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

La Tabla 8.20 muestra la adsorción de los disruptores endócrinos potenciales, dando a conocer su baja adsorción, aparentemente contraria a la literatura la cual nos indica para todos los compuestos altas afinidades por la materia orgánica.

Al analizar el proceso en continuo, es posible concluir que los disruptores endócrinos potenciales a pesar de su alta afinidad por la materia orgánica para su mayoría, los compuestos son generalmente biodegradados antes de ser adsorbidos en los lodos, lo cual nos confirma el grado de mejora de la remoción de los compuestos a través de los microorganismos cuando se cuenta con lodos previamente aclimatados para dichos compuestos.



Para los compuestos del grupo de los ftalatos tales como BuBef y DEHF, se muestran las mayores adsorciones en el lodo del reactor, esto es consistente conforme a lo que se comento en el apartado anterior para tales compuestos.

### **8.7.3 Remoción por biodegradación**

Para poder calcular la biodegradación para el sistema en continuo fue necesario conocer las concentraciones adsorbidas de los CE en los lodos del reactor por unidad de tiempo, además de conocer la concentración de CE removidas en el agua por unidad de tiempo, debido a que los ciclos de operación inicial y final dados en el sistema en lote fueron excluidos.

Para poder conocer la concentración por unidad de tiempo que se remueve en el agua fue utilizado el caudal del reactor el cual tuvo un valor de 6.2 mL/ min, de esta forma al multiplicar este valor por la concentración de CE, se obtuvo la cantidad de nanogramo que se removió cada minuto.

Al conocer la cantidad de CE que se adsorbe en los lodos del reactor, es posible obtener el porcentaje de remoción por biodegradación de los CE.

Es importante señalar que para realizar los cálculos de biodegradación y adsorción se tomaron en cuenta 3 mediciones a saber T1, T5 y T9 los cuales tuvieron 14 días de separación entre si, por lo tanto la muestra inicial fue medida en T1 y la muestra final fue medida para T5, de esta forma fue completado un ciclo y para él según ciclo la muestra inicial fue medida para T5 y la muestra final fue medida para T9, y así fue completado el segundo ciclo.

La Tabla 8.21 y 8.22 muestran los resultados del cálculo del balance de masas para la remoción por biodegradación de los fármacos y disruptores endócrinos potenciales.



**Tabla 8.21** Porcentaje de remoción mediante procesos de biodegradación durante 9 ciclos de operación para los fármacos.

<b>Compuesto</b>	<b>Reactor</b>
Ibuprofeno	99.65
Ácido Salicílico	99.94
Gemfibrozil	98.72
Naproxeno	99.97
Diclofenaco	99.74
Carbamazepina	99.87

Al analizar la biodegradación de los fármacos junto con la evaluación de la adsorción de los mismos en términos del caudal del reactor y las tasas de remoción de contaminantes en el agua es posible concluir que el mecanismo preponderante para la remoción de los CE es la biodegradación.

Subsecuentemente al analizar las condiciones que favorecieron la biodegradación de los fármacos, podemos señalar en primer lugar la aclimatación previa de los lodos, la cual para los fármacos resultó en una remoción con el sistema en continuo casi al 100 % para todos los días de su operación.

La Tabla 8.22 muestra el porcentaje de remoción mediante el proceso de biodegradación para los disruptores endócrinos potenciales los cuales fueron calculados tomando las mismas consideraciones que para los fármacos.



**Tabla 8.22** Porcentaje de remoción mediante procesos de biodegradación durante 3 ciclos de operación para los disruptores endócrinos potenciales.

<b>Compuesto</b>	<b>Reactor</b>
Nonilfenoles	99.82
Triclosan	99.18
Bisfenol-A	99.78
BuBeF	90.36
DEHF	98.72
Estrona	nd
Estradiol	99.88

nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

Al observar los porcentajes de biodegradación de los disruptores endócrinos potenciales, se puede concluir que solo el proceso de tratamiento de lodos activados es efectivo para biodegradar la mayoría de los compuestos tanto ácidos como disruptores endócrinos potenciales.

En general los disruptores endócrinos potenciales son más sensibles al tiempo de residencia dentro del reactor, es decir, es necesario incrementar el tiempo de residencia para mejorar la remoción mediante la biodegradación, podemos observar que el sistema en continuo mejora la biodegradación de los compuestos a pesar de que para algunos compuestos como Nonilfenoles según la literatura debido a su baja solubilidad y alta hidrofobicidad se acumulan generalmente en los lodos mismos de la planta de tratamiento <sup>(Soares, 2008)</sup>.

Los microorganismos al encontrarse con una alimentación constante, además de contar con lodos previamente aclimatados, estos adquieren una estabilidad en cuanto a la biodegradación de las moléculas, hecho que es corroborado al comparar el sistema en continuo y el sistema en lote tal como lo veremos a continuación en el siguiente apartado.



## 8.8 Comparación entre el sistema en continuo y sistema discontinuo

Con el fin de comparar el % de remoción, % adsorción y el % de biodegradación entre el sistema discontinuo y el continuo se tomaron en cuenta los ciclos con las mismas condiciones siendo estos el tiempo de retención hidráulica de 8 Horas, tomando en cuenta la remoción total del compuesto y conforme esta remoción, fue calculada la adsorción y biodegradación de dichos compuestos, con la finalidad de conocer el sistema más eficiente para la remoción y biodegradación de los compuestos, así como discutir acerca de las diferencias que existen cuando el sistema es cambiado de lote a un sistema en continuo. La Tabla 8.23 y 8.24 nos muestra la comparación entre el sistema discontinuo y el sistema en continuo.

**Tabla 8.23** Comparación entre los porcentaje de remoción, adsorción y biodegradación para el sistema discontinuo y el sistema en continuo tomando en consideración un TRH de 8 horas para los fármacos.

Compuesto	Proceso discontinuo			Proceso continuo		
	Porcentaje (%)			Porcentaje (%)		
	Remoción	Adsorción	Biodegradación	Remoción	Adsorción	Biodegradación
Ibuprofeno	99	0	100	99	0.35	99.65
Ácido salicílico	92	6.2	93.8	96	0.06	99.94
Gemfibrozil	94	0	100	100	1.28	98.72
Naproxeno	92	0.1	98.9	99	0.03	99.97
Diclofenaco	76	2	98	89	0.26	99.74
Carbamazepina	nd	nd	nd	99	0.13	99.87

nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).





Al observar los resultados para los fármacos, se muestran porcentajes de biodegradación equiparables, entre el sistema discontinuo y el sistema en continuo, siendo mejorada la biodegradación con el sistema continuo obteniendo tasas de remoción de los fármacos con un intervalo de (89 % al 100%).

Al tener una alimentación continua el sistema no sufre una desestabilización llegando a obtener un sistema estable mostrando mejoras de remoción y biodegradación.

En cuanto a la adsorción, observamos para los fármacos una adsorción casi nula en los lodos del reactor, los cuales son considerados no significativo tal es el caso del Gemfibrozil, Ibuprofeno y Diclofenaco, es decir, las condiciones en las que estos compuestos fueron removidos supera su naturaleza de ser adsorbidos en los lodos.

Para el caso del Gemfibrozil, encontramos una biodegradación de 100 % para el sistema discontinuo y 98.72 % para el sistema continuo, por lo que podemos considerar la importancia que tiene la aclimatación de los lodos para la remoción de los compuestos debido a que el Gemfibrozil es considerado un compuesto recalcitrante en sistemas acuosos ( $t_{1/2} = 70$  d) <sup>(Grenni et al., 2012)</sup>. Los resultados de % de biodegradación en general demuestran que la aclimatación de los lodos es una estrategia eficiente para lograr el máximo potencial del sistema biológico para la remoción de dichos contaminantes.

Para el caso del Diclofenaco como ya se menciona con anterioridad, resulta de un contaminante más sensible al tiempo de residencia dentro del reactor, el cual es mejorada su remoción cuando el contaminante permanece todo el tiempo en contacto con los lodos del reactor llegando a un porcentaje de biodegradación de 99.74 %.



**Tabla 8.24** Comparación entre los porcentaje de adsorción y biodegradación para el sistema en lote y el sistema en continuo tomando en consideración un TRH de 8 horas de duración para los disruptores endócrinos potenciales.

Compuesto	Sistema discontinuo			Sistema en continuo		
	Porcentaje (%)			Porcentaje (%)		
	Remoción	Adsorción	Biodegradación	Remoción	Adsorción	Biodegradación
Np's	33	46	54	84	0.18	99.8
Triclosán	62.5	29	71	98	0.82	99.1
Bisfenol-A	nd	nd	nd	95	0.22	99.7
BuBef	nd	70	30	98	9.64	90.3
DEHF	42.5	24	76	46	1.28	98.7
Estrona	78.5	0	100	nd	nd	nd
Estradiol	84	0	100	100	0.12	99.8

nd= No detectado < LDD (véase Tabla 7.8).

Al observar la remoción de los disruptores endócrinos potenciales en cuanto su adsorción y biodegradación claramente dichos aspectos resultan mejorados en el sistema en continuo que en el sistema en lote. Esto debido a que los periodos de ayuno como se mostraba en el sistema en lote afecta al proceso de biodegradación de los microorganismos lo cual es alterado por una alimentación continua en el sistema en continuo resultando de una biodegradación y adsorción constantes de los disruptores endócrinos potenciales.

El contaminante DEHF resulto el contaminante mas complicado de remover en este grupo el cual presenta remociones de  $\approx 44\%$ ; sin embargo, si se toma en



cuenta que el porcentaje de remoción que se mantiene a lo largo de la reducción del tiempo de ciclo y la cantidad del contaminante que es removido por gramos de sólidos suspendidos volátiles (g SSV) ( véase Figura 8.15) podemos observar que incluso este contaminante considerado recalcitrante va incrementando su remoción específica cuando el proceso de aclimatación se incrementa.

Para el caso del BuBeF el porcentaje de biodegradación aumenta considerablemente con el sistema en continuo, por lo que podemos considerar que a pesar de que existen interacciones del contaminante con los lodos del reactor como ya se menciona con anterioridad, se muestra a través de los porcentajes de biodegradación en el sistema en continuo que el contaminante BuBeF no permanece permanentemente en el lodo del reactor sino que parte de este compuesto es desorbida por lo cual es necesario ampliar el estudio a fin de incluir la cinética de desorción y adsorción para cada compuesto con el propósito de entender más detalladamente la interacción de los contaminantes con el lodo del reactor.

Similares resultados pueden ser vistos para el contaminante Triclosan y Nonilfenoles, donde se presentan incrementos en función de sus porcentajes de biodegradación para el sistema en continuo, dichos compuestos mejoran su remoción cuando los lodos son aclimatados; sin embargo en el sistema discontinuo no se muestra una remoción completa para estos contaminantes, solo cuando el sistema en continuo fue incorporado, junto con los lodos previamente aclimatados los contaminantes mostraron tasas de remoción casi completas (99.18 % y 99.82 % respectivamente).

Finalmente los contaminantes Estrona y Estradiol se encontró que son biodegradados con porcentajes de 99 % a 100 % cuando fueron detectados y cuantificados, tanto para el sistema discontinuo y el sistema continuo. En dichos compuestos no fueron encontradas interrupciones para su biodegradación, por lo que se consideran a dichos compuestos no recalcitrantes en el medio que se llevó a cabo esta investigación.



Con lo anterior podemos concluir que el sistema en continuo con lodos previamente aclimatados resultó eficiente cuando se trabajó de dicha forma para la biodegradación tanto de fármacos como de disruptores endócrinos potenciales.



## IX. CONCLUSIONES

- La aclimatación de los microorganismos resultó exitosa para una alta remoción de CE, no sólo bajo un esquema de operación en lote sino bajo un esquema de operación en continuo.
- La remoción de los disruptores endócrinos potenciales bajo el esquema de reactor discontinuo secuencial es dependiente del tiempo de residencia dentro del reactor viéndose remociones del 100 % en el ciclo de 5 días de reacción.
- Existen diferencias poco significativas al operar un proceso con o sin floculante, entre los floculantes catiónicos probados, sin importar la densidad de carga de que se trate; sin embargo, un floculante con alta densidad de carga perjudica el desempeño del proceso al reducir la remoción de algunos CE.
- Los hidrocarburos alifáticos saturados en la estructura de los compuestos afectan de manera significativa la biodegradación de los mismos; sin embargo esto pudo ser superado gracias a la aclimatación de los microorganismos.
- Una reducción drástica de COT no influyó significativamente en la remoción de la mayor parte de los CE presentes en el sistema.
- Para el proceso en continuo se observan mayores tasas de remoción que con el sistema en lote. El mecanismo principal de remoción de todos los CE estudiados en agua fue la biodegradación (90.3 % a 99.8 %) para los fármacos y (54 % a 100%) para los disruptores endócrinos potenciales, manteniéndose la adsorción en lodos en valores marginales para los



fármacos (0.12 % a 9.64 %) y mayores para los disruptores endócrinos potenciales ( 0 % a 70 %).

## **X.RECOMENDACIONES**

Es recomendable ampliar la investigación en general para los compuestos Carbamazepina, Estrona, Estradiol, EE2 y Bisfenol A, debido a que no fueron detectados en casi todo el proceso de la investigación, además es necesario realizar la investigación en cuanto a la cinética de adsorción y desorción para entender más detalladamente la interacción entre los fármacos y disruptores endócrinos potenciales con los lodos del reactor. Por último es necesario el monitoreo de los metabolitos de los compuestos en estudio con el fin de determinar si los CE son solamente biotransformados y la especie en la cual es biotransformada, o se lleva a cabo el proceso de mineralización.



## XI. BIBLIOGRAFÍA

- Aga. D.S., (2008) Fate of pharmaceuticals in the environment and in water Treatment systems, editorial Informa Healthcare. pp: 23-33
- APHA (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th Edition. American Public Health Association, Washington, DC.
- Benhish,P.A., Fujji, K., Shiozaki, K., Kawakami, I., Sakai, S., 2001. Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. *Chemosphere*. **43**:977-984.
- Cajthaml, T., Křesinová Z., Svobodová K., Sigler K., Řezanka T.,(2009).Microbial transformation of synthetic estrogen 17a-ethinylestradiol. *Environmental Pollution*. **157**:3325-3335.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llombart, M., García, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*. **38**:2918-2926
- Chatterjee S., Karlovsky P., (2010). Removal of the endocrine disrupter butyl benzyl phthalate from the environment. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **87**:61-73.
- Chen C., Ying, G.G., Kong L.X., Wang, L., Zhao, J.L., Zhou, L.J.,Zhang, L.J.,(2010). Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals



and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China. *Environmental Pollution*. **159**:1490-1498.

- Christensen., (1998). Pharmaceuticals in the environment a human risk?. *Regulatory Toxicology and pharmacology*. **28**:212-221
- Cicek N., (2002). Membrane biorreactor in the treatment of wastewater generated from agricultural industries and activities. *A/C*. Paper N° 02-404.
- Comprehensive Membrane Science and Engineering. *Membrane Contactors and Integrated Membrane Operations* Volumen **4**, pp: 195–209.
- Cunningham V., Christopher P., D’Aco V., Hartmann A., Bechter R., (2010). Human health risk assessment of carbamazepine in surface waters of North America and Europe. *Regulatory Toxicology and Phamacology*. **56**:343-351.
- Diaz Y.J., Álvarez C.N., Hernández J.F., Fuente E., Blanco A. (2009) Metodología para la selección de floculantes en el tratamiento de residuales en la industria láctea. *Tecnología Química*. Edición especial: pp 95-97.
- Evans R.W., Thomas H.C., Thomas G., (1987). Carbamazepine in Pediatric Psychiatry. *Journal of the American Academy of Child & Adolescent Psychiatry*. **26**:2-8
- Farré M., Pérez, S., Kantiani, L., Barceló, D., (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Analytical chemistry*. **27**: 992.





- García V., (2011). Remoción de disruptores endócrinos y fármacos del agua residual del emisor central mediante un proceso de coagulación-floculación. Tesis de Maestría. Instituto de Ingeniería UNAM C.U. pp 5.
- Geens T., Dominique A., Berthot C., Bourguignon J., Goeyens L., Lecomte P., Maghuin-Rogister G., Pironnet A., Pussemey L., Scippo M., Van Loco J., Covaci A., (2012). A review of dietary and non-dietary exposure to bisphenol-A. *Food and Chemical Toxicology*. **50**:3725-3740.
- González S., Müller J., Petrovic M., Barceló D., Knepper T.P., (2006). Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different biorreactor. *Environmental Pollution*. **144**:926-932.
- Grenni. P., Patrolecco. L., Ademollo. N., Tolomei. A., Caracciolo. A., (2012). Degradation of Gemfibrozil and Naproxen in a river water ecosystem. *Microchemical Journal*. **30**:1-7.
- HACH company (2003) Water analysis handbook. 4 edit, rev. 2. U.S.A.
- Halling-Sorensen, B., S. Nors Nielsen, P.F. Lansky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lutzhoft, and S.E. Jorgensen., (1998). Occurrence, Fate, and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- a Review. *Chemosphere* **36**: 357-393.
- Heudorf, U., Sundermann, V., Angerer, J., (2007). Phthalates: Toxicology and exposure. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. **210**:623-634.



- Ingerslev, F., Vaclavik, E., Halling-Sorensen, B., (2003). Pharmaceuticals and personal care products: a source of endocrine disruption in the environment?. *Pure Appl. Chem.* **75**:1881-1893
- Isidori M.T., Lavorgnaa M., Nardellia A., Parrella A., Previterab L., Rubinob M, (2004). Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. *Science of the Total Environment.* **348**:93-101.
- Jiménez B., Chávez A., Gibson R., Becerril JE, Maya C. y Hernández C. (2008). Complemento de la caracterización del agua de consumo humano en el valle de Tula. Trabajos de asesoría técnica especializada para la planeación y ejecución de los estudios, proyectos, servicios y obras de infraestructura hidráulica necesarios para los proyectos de abastecimiento y saneamiento del valle de México. Informe final elaborado para el fideicomiso 1928. Proyecto 6344. pp: 112.
- Jochen H., Halden, R.U., (2007). Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment. *Chemosphere.* **66**:362-369.
- Kaminuma T., Takai-Igarashi T., Nakano T., Nakata K., (2000). Modeling of signaling pathways for endocrine disruptors. *BioSystems.* **55**:23-3.
- Kümmerer K.,(2003). Pharmaceuticals in the Environment Sources, Fate, Effects and Risks. *Waste Management.* **23**:193-194.
- Kang J., Kondo F., Katayama Y., (2006) Human exposure to bisphenol-A. *Toxicology.* **226**:79-89.
- Latch D.E., Packer J.L., Arnold W. y McNeill K., (2005) Photochemical conversion of triclosán to 2, 8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* **158**:63-66.



- Latch D.E., Packer J.L., Stender B. L., VanOverbeke J., Arnold W. A. y McNeill K. (2005) Aqueous photochemistry of triclosán: Formation of 2, 4-Dichlorophenol, 2,8-Dichlorodibenzo-*p*-dioxin, and oligomerization products. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **24**:517-525.
- Latini G., (2005) Monitoring phthalate exposure in humans. *Clinica Chimica acta*. **361**:20-29.
- Li J., Xu R., (2006) Adsorption of phthalic acid and salicylic acid and their effect on exchangeable Al capacity of variable-charge soils. *Journal of Colloid and Interface science*. **306**:3-10.
- Lima D., Schneider R., Esteves V. (2012) Sorption behavior of EE2 on soils subjected to different long-term organic amendments. *Science of the Total Environment*. **423**:120-124.
- Lindström A., Buerge I., Poiger T., Bergqvist P., Müller M. D. y Buser H.(2002) Occurrence and Environmental Behavior of the bactericide Triclosan and Its methyl derivate in surface waters and in wastewater. *Environmental Science Technology*. **36**:2322-2329.
- Mandarano B., (2002) Sistemas de tratamiento SBR. Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica Argentina. pp 12-15.
- Mata-Alvarez J., Mace S., (2002) Utilization of SBR Technology for Wastewater Treatment: An Overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **41**:5539-5553.



- McMurry Jhon., (2008) Química Orgánica 7a Edición, Editorial Cengage Learning, pp 755.
- Metcalf y Eddy., (1995), Ingeniería de Aguas Residuales Tratamiento, Vertido y Reutilización, Mc Graw-Hill, Singapore, pp 1334.
- Mol H.G.J., Sunarto S., Steijger O. M., (2000) Determination of endocrine disruptors in water after derivatization with *N*-methyl-*N*-(*tert*-butyldimethyltrifluoroacetamide) using gas chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*. **879**: 97-112
- Nageswara Rao, A., Sivasankar, B., Sadasivam, V., 2009. Kinetic study on the photocatalytic degradation of salicylic acid using ZnO catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. **166**:1357-1361.
- Pal A., Yew-Hoong Gin K., Yu-Chen Lin A., Reinhard M., (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*. **408**:6062-6069.
- Parks L., Ostby J., Lambricht C., Abbott B., Klinefelter G., Barlow N., Gray L., (2000). The Plasticizer Diethylhexyl Phthalate Induces Malformations by Decreasing Fetal Testosterone Synthesis during Sexual Differentiation in the Male Rat. *Toxicological Science*. **58**:339-349.
- Petrovic M., Barceló D., (2007). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment. *Anal Bioanal Chem*. **387**:1141-1142.
- Poltak R., (2005). Sequencing batch reactor design and operational considerations. *New England water pollution control commission*. pp 1-27



- Radjenovic, J., Sirtori, C., Petrovic, M., Barceló, D., Sixto, M., 2009. Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products, *Applied catalysis B: Environmental*. 89 (1–2), 255–264.
- Randall W.E., Thomas, H.C., Thomas, G., (1987). Carbamazepine in Pediatric Psychiatry. **26**:2-8.
- Ramos R., Velazquéz L., Vargas J., Mendoza B., Guerrero R.,(2002) Adsorción de salicilato de sodio en solución acuosa sobre carbón activado. *Revista de la sociedad Química de México*.**46**:159-166.
- Ramos C.D., Narváez J.F., (2010) Control Químico y Biológico de materia orgánica en embalses. Tratamiento avanzado de aguas. Grupo de Investigación en gestión y modelación ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia. pp 1-14.
- Santos L., Araujoa A., Fachinia A., Penab A., Delerue-Matosc C., Montenegroa M., (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*. **175**:45-95.
- Schulten H.R., Thomsen M., Carlsen L., (2000) Humic complexes of diethyl phthalate: molecular modelling of the sorption process. *Chemosphere* **45**:357-369.
- Soares A., Guieysse,B., Jefferson, B., Cartmell, E., Lester, J.N., Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*. **34**:1033-1049.



- Ternes, T. A.,(1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*. **32**:3245-3260.
- Ternes, T., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H., Joss, A., (2004). A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research*. **38**:4075.
- Ternes, T. A., Kreckel, P., Mueller, J.,(1999). Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-II. Aerobic lote experiments with activated sludge. *Science of the Total Environment*. **225**:91-99.
- Valdez E.C., González V.A, (2003) Ingeniería de los sistemas de tratamiento y disposición de aguas residuales. Fundación ICA. pp 166.
- Walter J. y Weber Jr. (1979) Control de la calidad del agua, procesos fisicoquímicos. Editorial Reverte, S.A. pp 64-147.
- Wen, G., Ma, J., Zhang, L., Yu, G., (2010). *Membrane Biorreactor in Water Treatment*. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment.
- Wetzig, R. ; (2008) Removal of selected pharmaceuticals from sewage water by advanced treatment Techniques. Bergakademie Freiberg, Institut für Biowissenschaften, Leipziger Str. 29, 09599 Freiburg,Germany.
- Wiggins B.A., Jones S.H., Alexander M., (1987).Explanations for the acclimation period preceding the mineralization of organic chemicals in aquatic environments. *Applied Environmental Microbiology*. **53**:791-796.



- Wilderer P., Robert L., Mervyn C., Goronszy., (2001). Sequencing Batch Reactor Technology. IWA publishing. pp 9.
- Xiu-Sheng M., Jian-Yun Y. y Metcalfe C. D. (2005) Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental Science and Technology*. **39**:7469-7475.
- Yokota H, Seki M, Maeda M, Oshima Y, Tadokoro H, Honjo T. (2009). Life-cycle toxicity of 4-nonylphenol to medaka (*Oryzias latipes*). *Environment Toxicology Chem.* **20**:2552–256.
- Zhu D., Hyun S., Pignatello J.J., Lee L.S., (2004) Evidence for  $\pi$ - $\pi$  electron donor-acceptor interactions between  $\pi$ -donor aromatic compounds and  $\pi$ -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption. *Environmental Science Technology* . **38**: 4361-4368.



## XII. ANEXOS

**Anexo I.** Descripción del método analítico para la determinación de CE en agua residual (Gibson et al., 2007)

### ● Extracción

Se tomaron 50,0 mL de muestra del reactor y por triplicado. En dichas muestras se la adicionaban aproximadamente 250  $\mu$ L de ácido sulfúrico concentrado para alcanzar un valor de pH de 2. Posteriormente, se agregaron los estándares de recuperación (mostrados en la Tabla Al.1. A continuación, el volumen total de agua se hizo pasar a través de cartuchos OASIS<sup>®</sup> HLB, previamente acondicionados con dos lavados de 5 mL de acetona grado HPLC seguido por un lavado con 5 mL de solución de ácido acético al 5%. (Figura Al.1 a).

**Tabla Al.1** Estándares de recuperación empleados

Estándar	Volumen/concentración adicionados	Cantidad agregada	Analitos cubiertos
4- <i>n</i> -nonilfenol	100 $\mu$ L de 10 ng/ $\mu$ L	1000 ng	Nonilfenoles, triclosán
[ <sup>2</sup> H <sub>16</sub> ] bisfenol-A	100 $\mu$ L de 10 ng/ $\mu$ L	1000 ng	Bisfenol-A y ésteres de ftalatos
[ <sup>2</sup> H <sub>4</sub> ] estrona	25 $\mu$ L de 10 ng/ $\mu$ L	250 ng	Hormonas
Ketoprofeno	100 $\mu$ L de 10 ng/ $\mu$ L	1000 ng	fármacos ácidos
10,11-dihidrocarbamazepina	100 $\mu$ L de 10 ng/ $\mu$ L	1000 ng	Carbamazepina

### ● Elución

Posterior al paso de extracción, se procedió a la elución de los analitos retenidos en los cartuchos el cual se divide en dos fases:

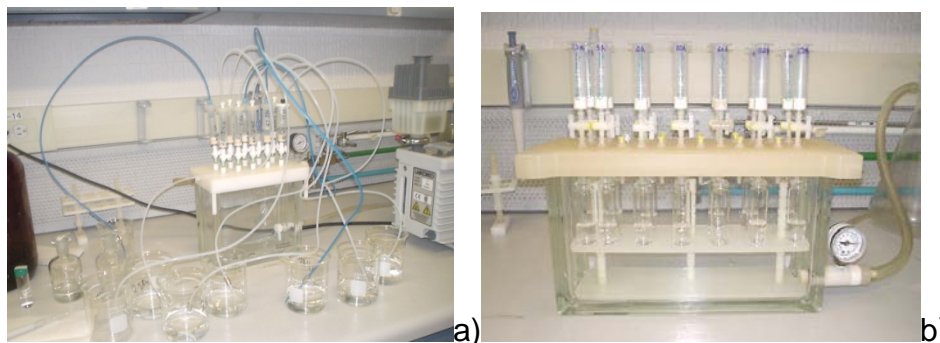
- fármacos:** La elución de esta fracción se obtuvo lavando los cartuchos con 5.5 mL de una solución compuesta por la proporción 40:60 de acetona-





buffer carbonatos 0.1 M  $\text{NaHCO}_3$ . Posterior a la elución los cartuchos son secados durante 1.5 horas a través de un flujo de vacío.

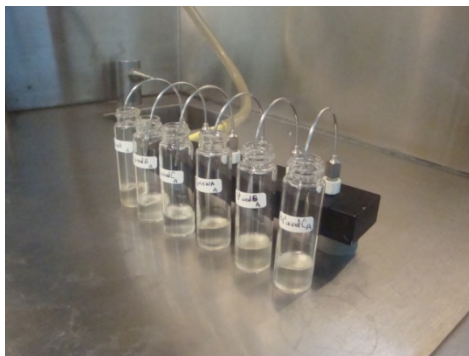
- b) **Disruptores endócrinos potenciales:** La elución de esta fracción se obtuvo lavando los cartuchos con 6 ml de acetona grado HPLC. La elución de las fracciones es ejemplificada en la Figura AI.1 b)



**Figura AI.1** a) extracción de los analitos b) elución de los analitos.

### ● Preconcentración

Una vez que se obtuvieron las fracciones por separado, se procedió a realizar una extracción liquido-liquido con acetato de etilo grado HPLC para los analitos que se encuentran en los fármacos y junto con los disruptores endócrinos potenciales se procedió a realizar una evaporación con un flujo suave con nitrógeno de ultra alta pureza (Figura AI.2) hasta un volumen aproximado de 300  $\mu\text{L}$  seguido de la adición de sulfato de sodio anhidro para la total eliminación de agua.



**Figura AI.2** preconcentración de la muestra

Una vez seca la muestra se transfirió a un vial de cromatografía de 2 ml donde se repite la evaporación hasta un volumen de 100  $\mu\text{L}$ , se adicionan los estándares internos mostrados en la Tabla AI.2, junto con el estándar interno de ácidos y fenoles mostrados en la Tabla AI.3 los concentrados se evaporaron hasta la sequedad.

**Tabla AI.2** Estándares internos

a) Estándares internos: fármacos

Estándar	Volumen/concentración adicionada	Cantidad agregada	Analitos cubiertos
Ácido clofíbrico	100 $\mu\text{L}$ de 10 ng/ $\mu\text{L}$	1000 ng	Los fármacos ácidos

b) Estándares internos: disruptores endócrinos potenciales

Estándar	Volumen/concentración adicionada	Cantidad agregada	Analitos cubiertos
[ $^2\text{H}_4$ ] 4-n-nonilfenol	100 $\mu\text{L}$ de 10 ng/ $\mu\text{L}$	1000 ng	Nonilfenoles, triclosán y bisfenol-A
[ $^2\text{H}_4$ ] DEHF	100 $\mu\text{L}$ de 10 ng/ $\mu\text{L}$	1000 ng	Los ésteres de ftalato
[ $^2\text{H}_4$ ] estradiol	25 $\mu\text{L}$ de 10 ng/ $\mu\text{L}$	250 ng	Las hormonas



**Tabla AI.3** Preparación del estándar de la fármacos y fenólica

a) Estándar: fármacos

<b>Estándar</b>	<b>Volumen/concentración adicionada</b>	<b>Cantidad agregada</b>	<b>Concentración nominal</b>
Mezcla de los fármacos ácidos	50 µL de 10 ng/µL	500 ng	1.0 ng/ µL
Carbamazepina	50 µL de 10 ng/µL	500 ng	1.0 ng/ µL
10,11-dihidrocarbamazepina	50 µL de 10 ng/µL	500 ng	1.0 ng/ µL
Ketoprofeno	50 µL de 10 ng/µL	500 ng	1.0 ng/ µL

b) Estándar: disruptores endócrinos potenciales

<b>Estándar</b>	<b>Volumen/concentración adicionada</b>	<b>Cantidad agregada</b>	<b>Concentración nominal</b>
Nonilfenoles (mezcla)	100 µL de 10 ng/µL	1250	2.5
Triclosán	50 µL de 10 ng/µL	500	1.0
Pentaclorofenol	50 µL de 10 ng/µL	500	1.0
Bisfenol-A	50 µL de 10 ng/µL	500	1.0
DEHF	100 µL de 10 ng/µL	1000	2.0
BuBeF	100 µL de 10 ng/µL	1000	2.0
Di- <i>n</i> -BuF	100 µL de 10 ng/µL	1000	2.0
Estrona	50 µL de 1.0 ng/µL	50	0.1
17-β estradiol	50 µL de 1.0 ng/µL	50	0.1
17-α etinilestradiol	50 µL de 1.0 ng/µL	50	0.1



4- <i>n</i> -nonilfenol	50 µL de 10 ng/µL	500	1.0
[ <sup>2</sup> H <sub>16</sub> ] bisfenol-A	50 µL de 10 ng/µL	500	1.0
[ <sup>2</sup> H <sub>4</sub> ] 4- <i>n</i> -nonilfenol	50 µL de 10 ng/µL	500	1.0
[ <sup>2</sup> H <sub>4</sub> ] DEHF	50 µL de 10 ng/µL	500	1.0
[ <sup>2</sup> H <sub>4</sub> ] estradiol	25 µL de 10 ng/µL	250	0.5
[ <sup>2</sup> H <sub>4</sub> ] estrona	25 µL de 10 ng/µL	250	0.5

● **Derivatización**

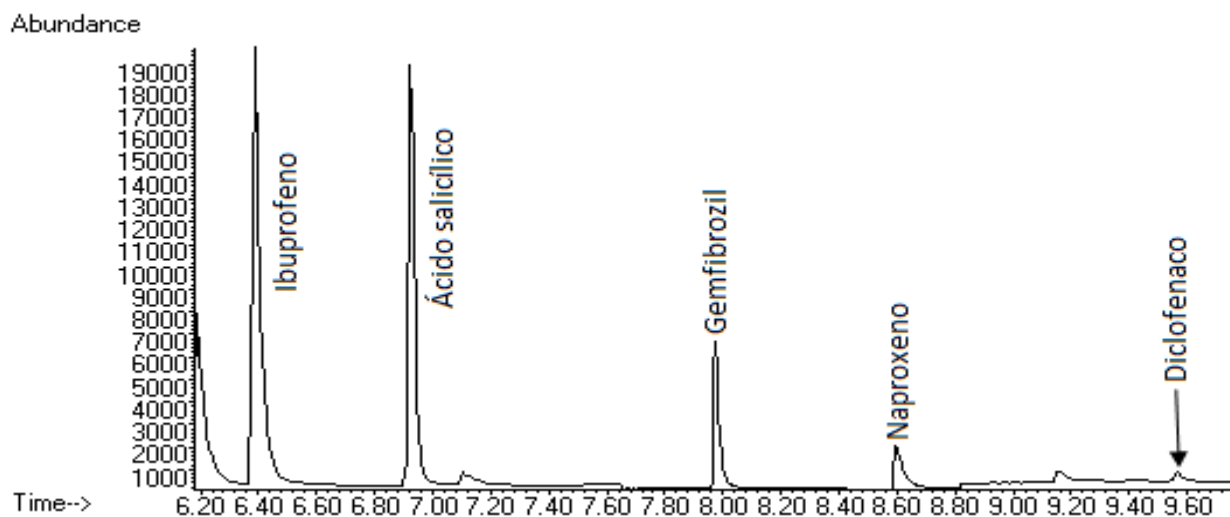


La derivatización se llevó a cabo agregando 25  $\mu\text{L}$  de acetato de etilo y 25  $\mu\text{L}$  del reactivo derivatizante N-terbutildimetilsilil-N-metiltrifluoracetamida (MTBSTFA) con 1% de *t*-butildimetilsililclorano (TBDMSCI) para la fracción que contiene los fármacos.

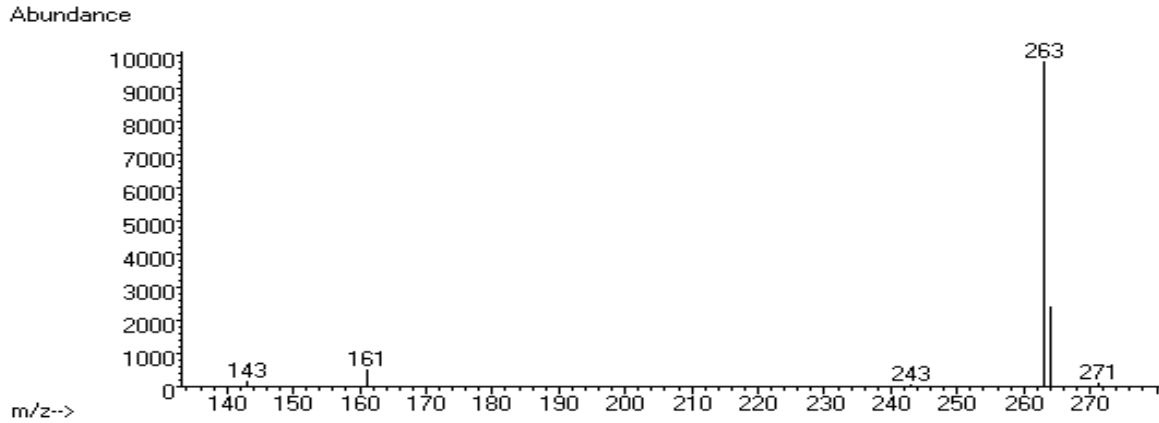
Por otro lado, los disruptores endócrinos potenciales fue reconstituida con 15  $\mu\text{L}$  de piridina y 35  $\mu\text{L}$  del reactivo derivatizante N, O-Bis (trimetilsilil) trifluoracetamida (BSTFA) con 1% de trimetilsililclorano (TMSCI). La reacción de derivatización se llevo a cabo durante 30 minutos a 60  $^{\circ}\text{C}$  para ambas fases.

### ● Análisis Cromatografico

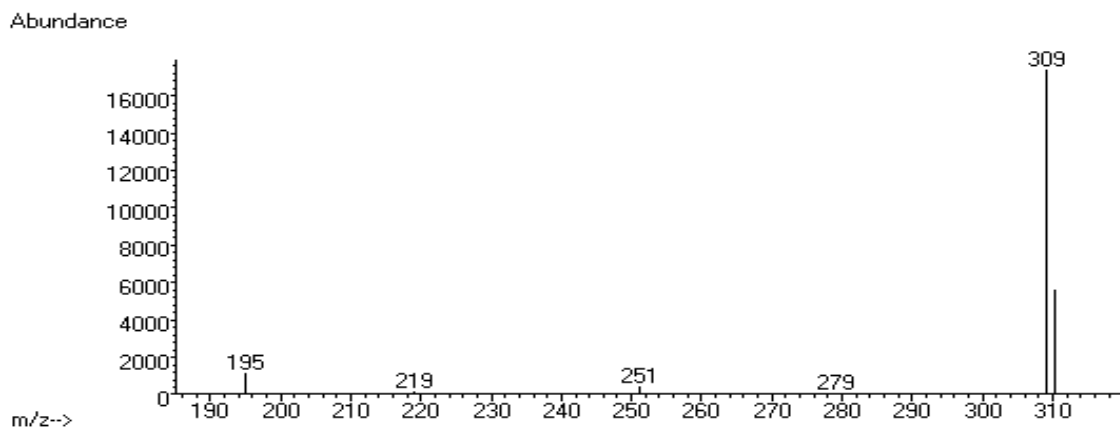
Finalmente los analitos derivatizados fueron inyectados en el cromatógrafo y fueron analizados siguiendo las condiciones de operación mostradas en la Tabla 7.6 de la sección de metodología. En la Figura A1.3 se presentan los cromatogramas de los compuestos en estudio.



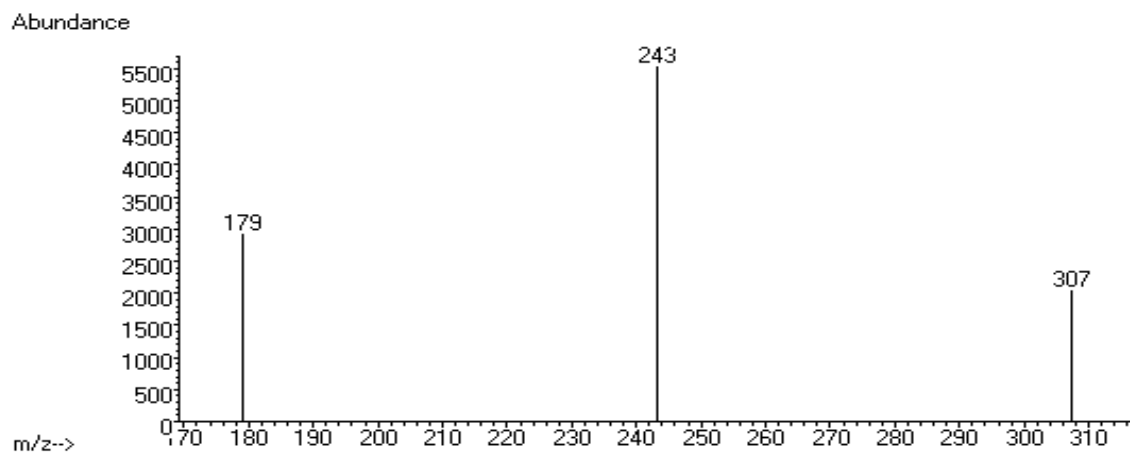
a) Cromatograma de la fármacos.



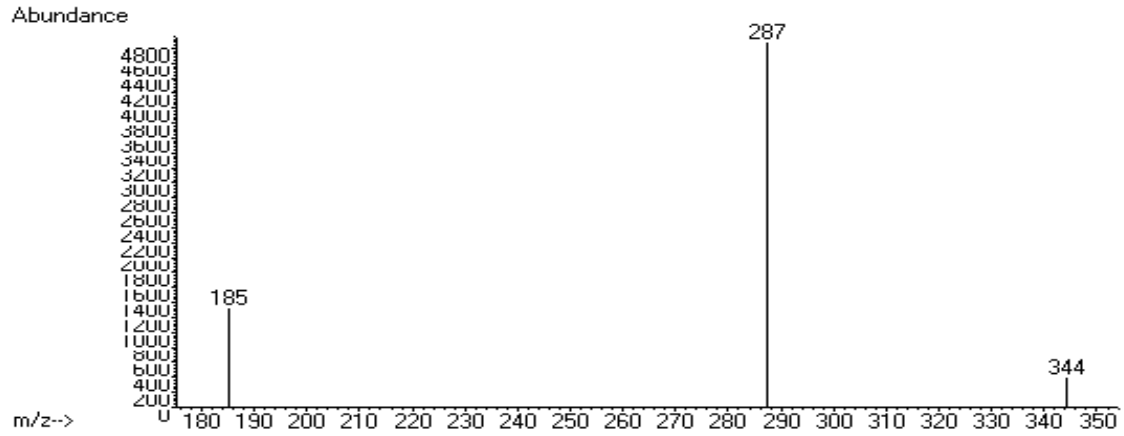
**b) Espectro de masas del Ibuprofeno**



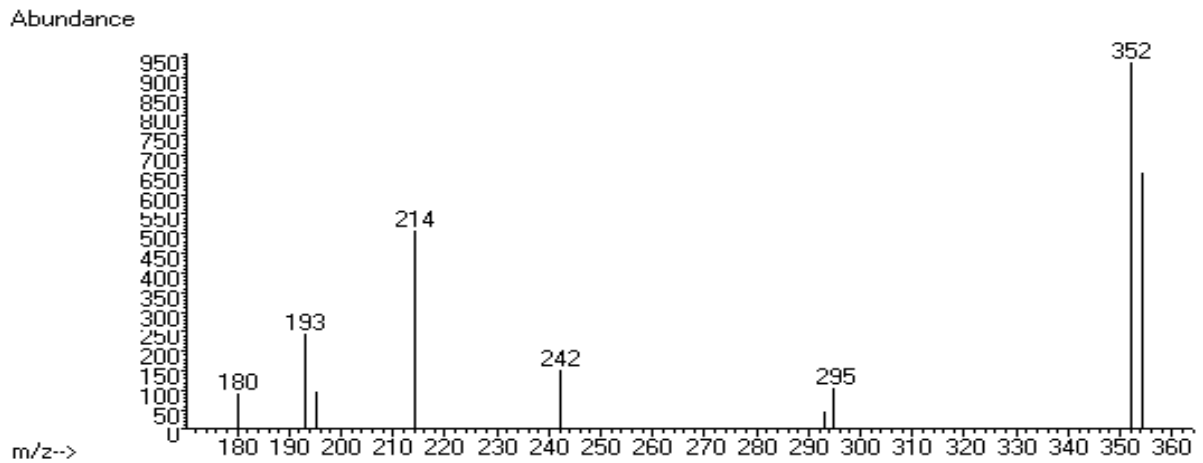
**c) Espectro de masas del Ácido Salicílico**



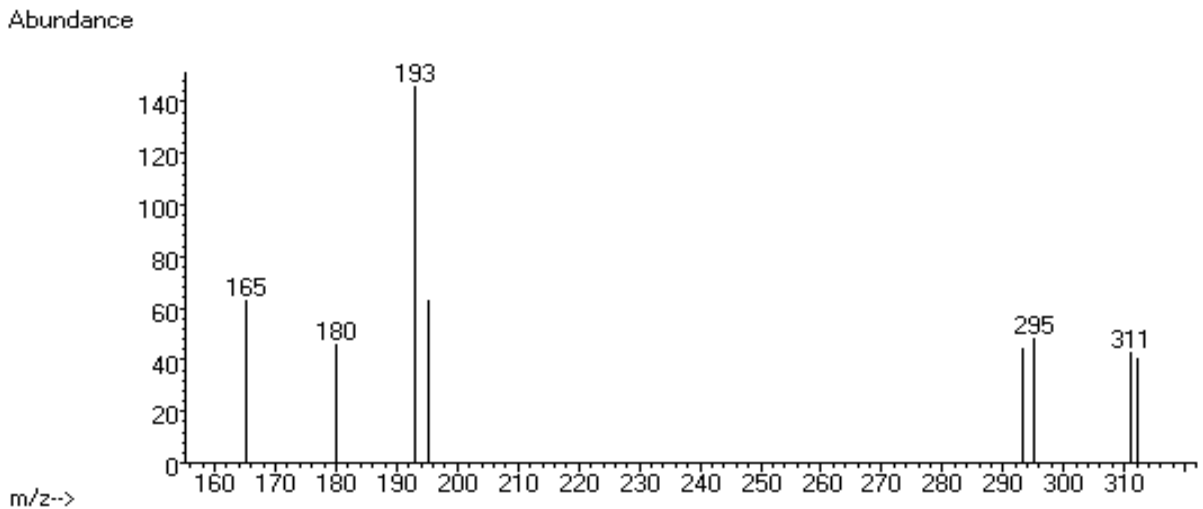
**d) Espectro de masas del Gemfibrozil**



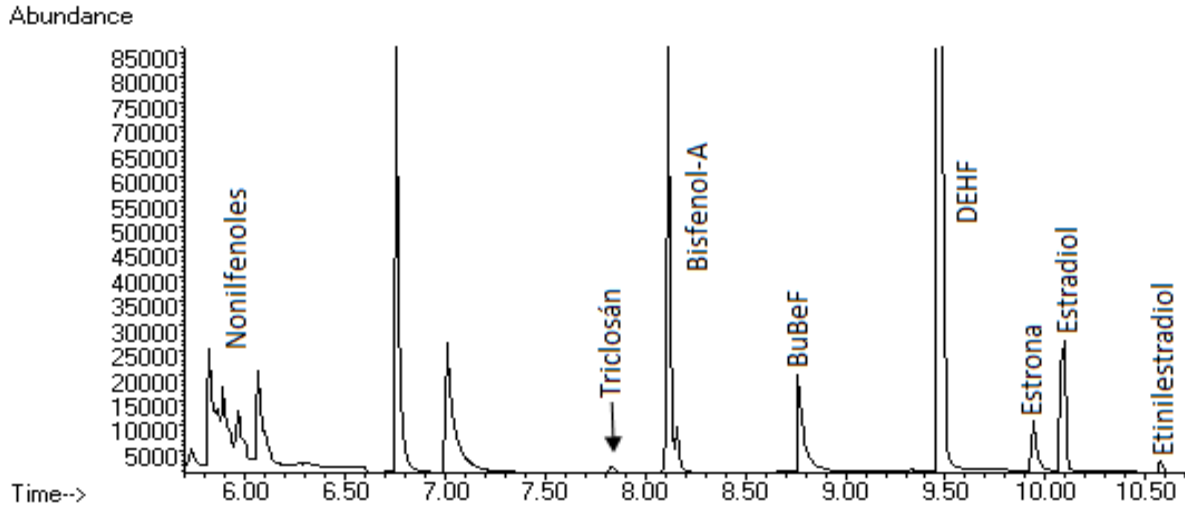
e) Espectro de masas del Naproxeno



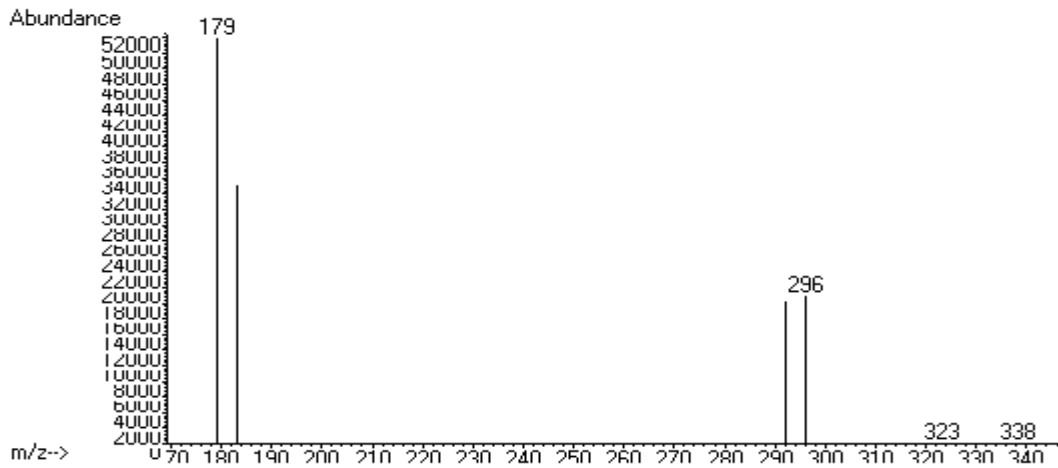
f) Espectro de masas del Diclofenaco



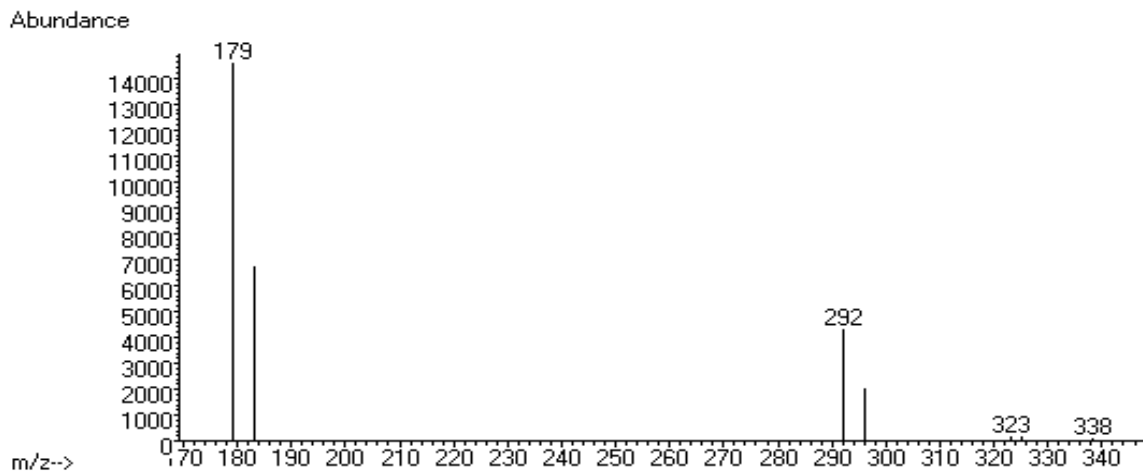
g) Espectro de masas del Carbamazepina



**h) Cromatograma de los disruptores endócrinos potenciales**

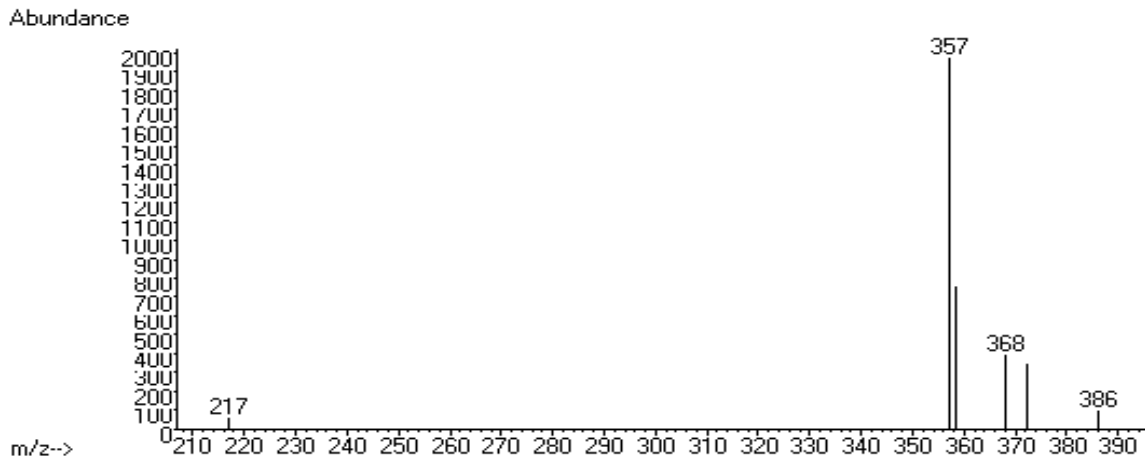


**i) Espectro de masas del 4-Nonilfenol**

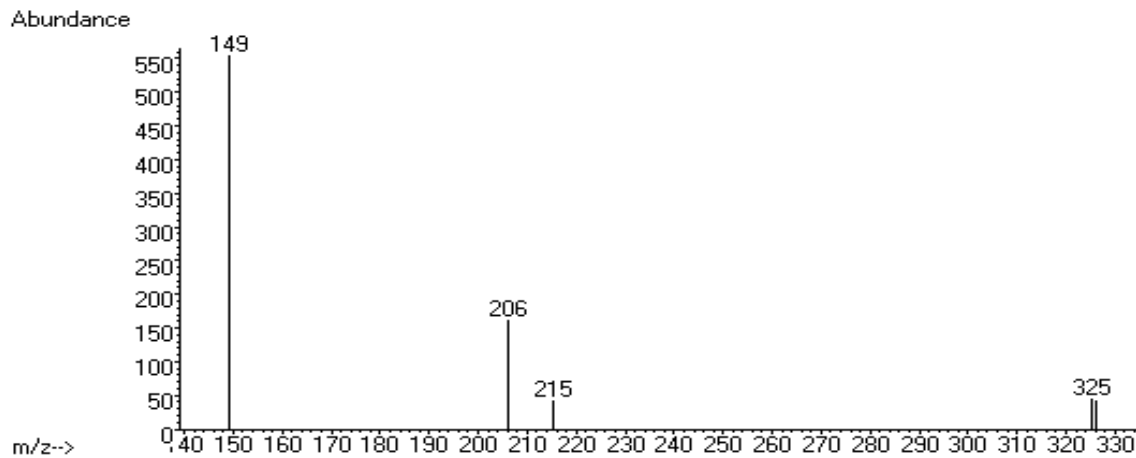


**j) Espectro de masas del Triclosán**

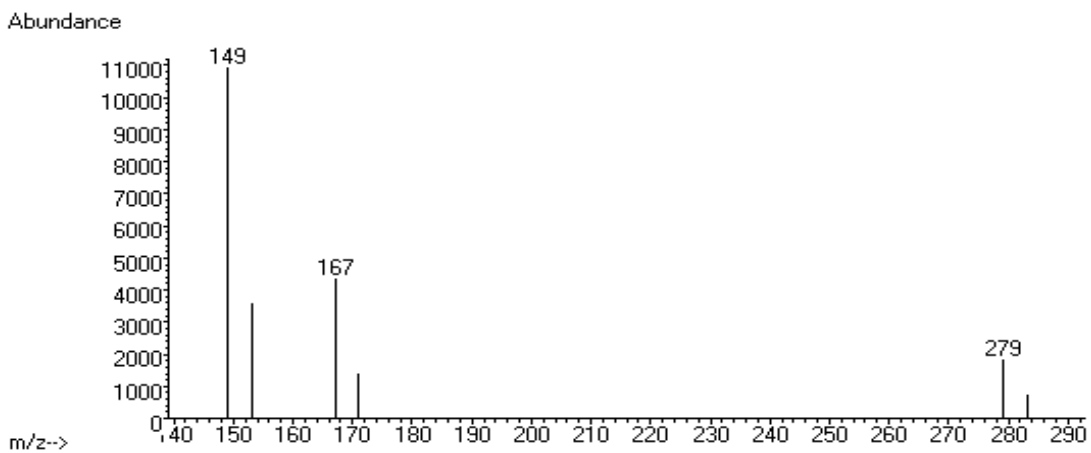




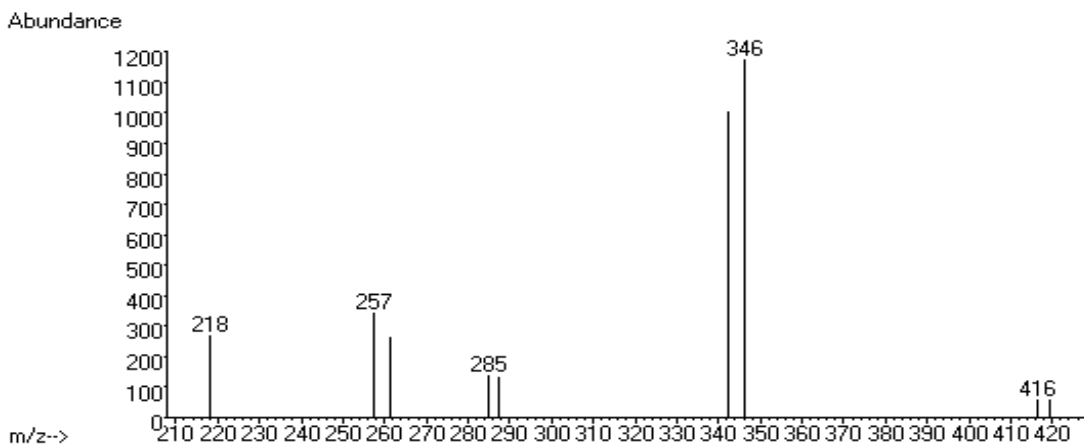
**k) Espectro de masas del Bisfenol-A**



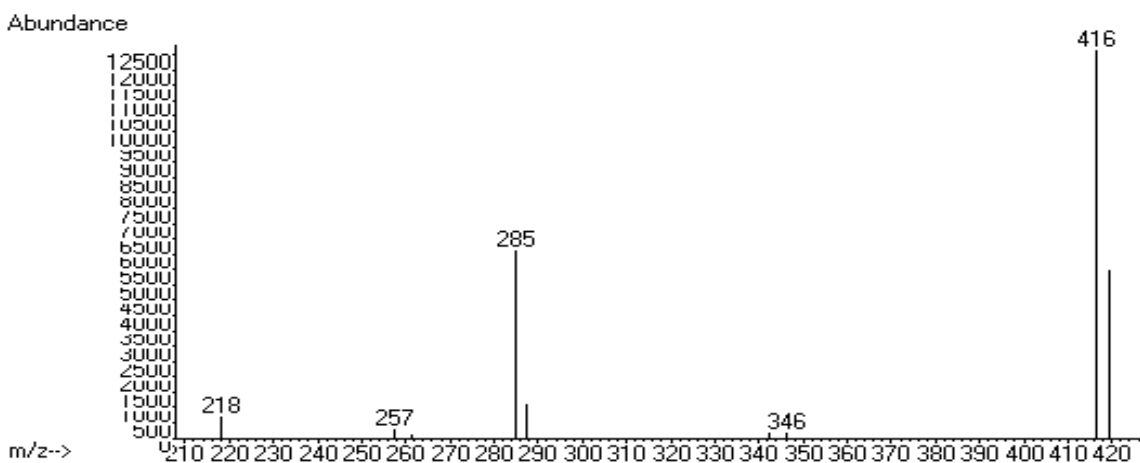
**l) Espectro de masas del BuBeF**



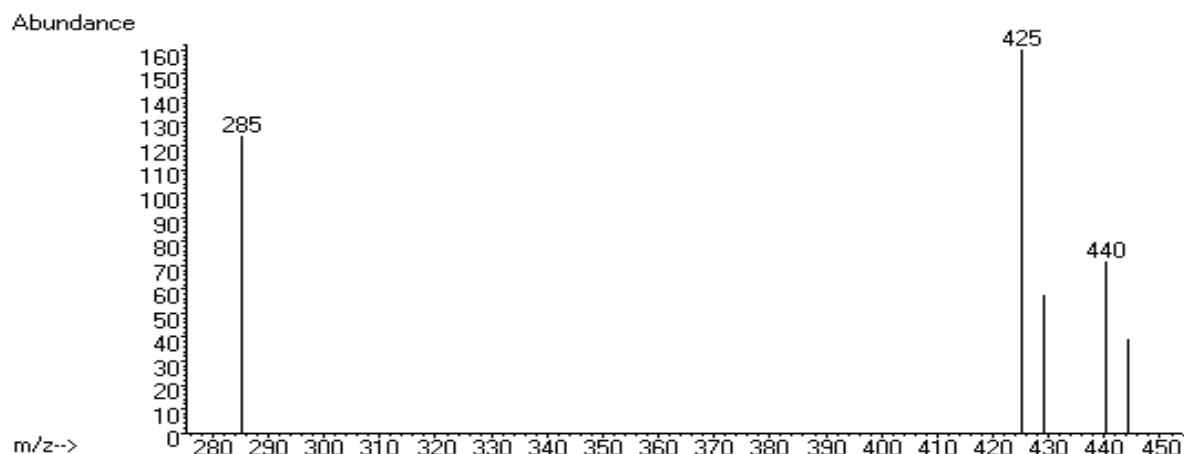
**m) Espectro de masas del DEHF**



### n) Espectro de masas de la Estrona



### o) Espectro de masas del 17β-Estradiol



### p) Espectro de masas del 17α-Ethinilestradiol

Figura Anexo I.3 cromatogramas y espectros de masas de los analitos en estudio.



## Anexo II. Descripción del método analítico para la determinación de CE en lodos (Durán-Álvarez et al., 2009)

La muestra en lodo (muestras sólidas), se procedió a secar y triturar. Después se pesó 0.5 gramos de lodo triturado y se puso, con ayuda de un embudo, dentro de las celdas de acero inoxidable mezclándolo con 1 gramos de tierra de diatomeas. Posteriormente, se adicionaron los mismos estándares de recuperación, para la muestra en fase líquida y se procedió a la extracción de los CE usando el equipo de extracción acelerada con disolventes (ASE) (Figura AII.1). Posterior al proceso anterior se introdujo el disolvente (mezcla de acetona-hexano-ácido acético con una relación de 49:49:2) el cual se trabajó bajo las siguientes condiciones: a) temperatura: 100°C, b) presión: 100 psi, c) tiempo de precalentamiento: 0 minutos, d) tiempo estático: 5 minutos, e) 2 ciclos. Una vez obtenido los extractos (15 mL) fueron evaporados hasta alcanzar un volumen de 5 mL para ello se empleó un evaporador rotatorio.

La extracción de las muestras es similar al descrito en la matriz agua y mencionado en el Anexo I.



**Figura AII.1** Equipo de extracción acelerada con disolventes (ASE)