



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL**

**OXIDACIÓN DE ANTI-INFLAMATORIOS NO ESTEROIDEOS PRESENTES EN AGUA
APLICANDO PERÓXIDO DE HIDRÓGENO, LUZ SOLAR Y NANOPARTÍCULAS DE
HIERRO SOPORTADAS EN ZEOLITAS**

**TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA**

**PRESENTA:
MIRIAM JULIA VENEGAS OROZCO**

**TUTOR PRINCIPAL:
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA
INSTITUTO DE INGENIERÍA**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DRA. BLANCA ELENA JIMÉNEZ CISNEROS
INSTITUTO DE INGENIERÍA
DRA. ALEJANDRA MARTÍN DOMÍNGUEZ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DR. JOSÉ PABLO MARAVILLA CAMPILLO
HOSPITAL GENERAL "GEA GONZÁLEZ"
DRA. SILVIA LUCILA GELOVER SANTIAGO
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA**

MÉXICO D.F., ENERO 2013



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 ASIGNADO:

Presidente: Dra. Blanca Elena Jiménez Cisneros

Secretario: Dra. Alejandra Martín Domínguez

Vocal: Dr. José Pablo Maravilla Campillo

1er suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

2do suplente: Dra. Silvia Lucila Gelover Santiago

Lugar donde se realizó la Tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

DEDICATORIA

A MI ESPOSO

Por estar siempre a mi lado, para escuchar y apoyar mis intentos.

Por su paciencia en mis largos pasos y ser mi mayor aliento.

Por ese mañana en que acompañados, alcanzaremos todos los sueños.

A MI FAMILIA

A mi Abuela, mi Hermana y mi Madre, por su apoyo, confianza, cuidados y amor.

Son mi inspiración para ser mejor cada día.

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, por darme la oportunidad de seguir siendo parte de su gran familia y crecer continuamente.

Al CONACYT, por la beca otorgada para realizar los estudios de Maestría en Ingeniería Ambiental, culminados con esta Tesis.

Al Instituto de Ingeniería por recibirme en sus instalaciones y brindarme los medios necesarios para llevar a cabo este trabajo de tesis.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, por su apoyo y consejos para la realización de esta tesis.

A la M. en C. Leticia Garcia Montes de Oca por su apoyo en el laboratorio y ayuda con los análisis de HPLC.

A la Dra. María Nefthalí Rojas Valencia por su apoyo con las pruebas ecotoxicológicas.

A las Doctoras Alejandra Martín Domínguez, Blanca E. Jiménez Cisneros y Silvia L. Gelover Santiago, así como al Dr. Pablo Maravilla Campillo, por las aportaciones, comentarios y correcciones realizados a este trabajo.

A mis compañeros y amigos Bertha, Ariadna, Myriam, Oswaldo y Fabricio por su valiosa ayuda en la realización de la tesis, gracias por compartir sus conocimientos.

A mis amigos que me acompañaron a lo largo de este viaje: Beatriz, Julio, Almen, Marisol, Candi, Flor, Rubí, Ulises, Alfredo, Raúl. Gracias por los momentos inolvidables, por su apoyo y cariño. Espero que nuestra amistad siga creciendo.

“Por mi Raza Hablara el Espíritu”

CONTENIDO

ABREVIATURAS	vi
RESUMEN.....	vii
1 INTRODUCCIÓN	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo general	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 MARCO TEÓRICO	4
3.1 Generalidades de los compuestos farmacéuticos.....	4
3.1.1 Definición, clasificación y consumo.....	4
3.1.2 Fuentes de contaminación.....	5
3.1.3 Contenidos de fármacos en diferentes tipos de agua	6
3.1.4 Impacto ambiental y a la salud por fármacos.....	9
3.1.5 Procesos de tratamiento.....	11
3.2 Generalidades del proceso Foto-Fenton en fase heterogénea	14
3.2.1 Definición y mecanismo de reacción.....	14
3.2.2 Factores de influencia.....	17
3.2.3 Catalizadores heterogéneos tipo Fenton	24
3.2.4 Parámetros fisicoquímicos indicadores de la eficiencia de los procesos de oxidación de compuestos orgánicos	27
3.2.5 Dosimetría con ácido salicílico.....	30
3.2.6 Modelos cinéticos de reacción.....	30
4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	32
4.1 Síntesis y caracterización del nanocatalizador (NanocatFeZSM5).....	33
4.1.1 Síntesis del NanocatFeZSM5	33
4.1.2 Caracterización del NanocatFeZSM5	34
4.2 Pruebas cinéticas de oxidación avanzada	40

4.2.1	Selección de tres compuestos anti-inflamatorios y sus concentraciones	41
4.2.2	Materiales y reactivos	43
4.2.3	Método experimental	44
4.2.4	Técnicas analíticas	45
4.3	Pruebas ecotoxicológicas	45
5	RESULTADOS.....	47
5.1	Caracterización del NanocatFeZSM5	47
5.1.1	Caracterización fisicoquímica y propiedades ópticas	47
5.1.2	Actividad fotocatalítica: determinación de las condiciones de máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$	49
5.2	Pruebas cinéticas de oxidación avanzada	53
5.2.1	Selección de 3 compuestos anti-inflamatorios y sus concentraciones	53
5.2.2	Influencia de la concentración inicial del fármaco	55
5.2.3	Contribución de cada componente del sistema de oxidación avanzada sobre la eficiencia global de remoción de fármacos	59
6	CONCLUSIONES	71
	REFERENCIAS	72
	ANEXOS.....	84

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Concentraciones de diferentes grupos de medicamentos encontradas en aguas residuales urbanas y hospitalarias (Verlicchi <i>et al.</i> , 2010).....	6
Tabla 3.2. Medicamentos presentes en varios cuerpos de agua del mundo.	8
Tabla 3.3. Datos ecotoxicológicos medidos a diferentes especies con contaminantes farmacéuticos.	10
Tabla 3.4. Procesos convencionales de remoción para contaminantes farmacéuticos. ...	12
Tabla 3.5. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (Domenech <i>et al.</i> , 2001).	13
Tabla 3.6. Variables e intervalos reportados para la oxidación de algunos fármacos por Foto-Feton homogéneo.	23
Tabla 3.7. Variables e intervalos reportados para oxidación de algunos fármacos por Fenton y Foto-Fenton heterogéneo.....	23
Tabla 4.1. Características a determinar del nanocatalizador sintetizado.	34
Tabla 4.2. Características del reactor utilizado.....	36
Tabla 4.3. Factores a evaluar y sus niveles codificados y valores naturales para las pruebas de producción de radicales hidroxilo.	38
Tabla 4.4. Matriz experimental con valores codificados y valores naturales.....	39
Tabla 4.5. Parámetros determinados en las muestras de agua hospitalaria.	42
Tabla 4.6. Fármacos seleccionados y sus propiedades.	44
Tabla 4.7. Valores utilizados para la degradación de contaminantes farmacéuticos.	44
Tabla 5.1. Resultados de la caracterización del nanocatalizador.	47
Tabla 5.2. Resultados obtenidos en las pruebas de producción de radicales $\cdot\text{OH}$	49
Tabla 5.3. Análisis de varianza de los resultados de las pruebas de dosimetría con ácido salicílico.	50
Tabla 5.4. Valores óptimos de las variables o factores para la máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$ utilizando el sistema evaluado de oxidación avanzada.....	52
Tabla 5.5. Promedio del caudal diario medido.	54
Tabla 5.6. Resumen de los resultados de caracterización de muestras simples.	55
Tabla 5.7. Grupos funcionales susceptibles del proceso de oxidación avanzada.....	58
Tabla 5.8. Constantes cinéticas aparentes (k_{app}) para el diclofenaco y ketorolaco.	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Clases terapéuticas detectadas en el ambiente (Santos et al., 2010).	7
Figura 3.2. Esquema del ciclo catalítico de la reacción Foto-Fenton (Cáceres, 2002).....	16
Figura 3.3. Transmitancia de materiales para reactores fotocatalíticos (Blesa y Blanco., 2005).	21
Figura 3.4. Número de publicaciones de catalizadores de óxidos de hierro soportados (Morales, 2013).....	24
Figura 3.5. Representación del mecanismo de reacción propuesto para el proceso Fenton heterogéneo con un catalizador de Fe-zeolita.....	26
Figura 3.6. Número de publicaciones de los métodos de preparación de nanocatalizadores de óxidos de hierro (Morales, 2013).....	26
Figura 3.7. Morfología de la semilla y plántula de lechuga <i>Lactuca sativa</i> (Castillo, 2004).	29
Figura 4.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental.....	32
Figura 4.2. Esquema del quipo utilizado (simulador de luz solar, agitador orbital y reactores).	35
Figura 4.3. Muestreo del agua residual en un registro de hospital.	43
Figura 4.4. Esquema de distribución de semillas.	46
Figura 5.1. Función Kubelka-Munk en función de la energía del fotocatalizador evaluado en este estudio.	48
Figura 5.2. Diagrama de Pareto de las pruebas de dosimetría con ácido salicílico.	51
Figura 5.3. Superficie de respuesta de las variables significativas intensidad de luz y dosis de H ₂ O ₂ para la producción de radicales [•] OH.	52
Figura 5.4. Curvas de degradación de fármacos anti-inflamatorios no esteroideos (Co= 30 mg/L).	56
Figura 5.5. Curvas de degradación de fármacos anti-inflamatorios no esteroideos (Co= 120 mg/L).	56
Figura 5.6. Curvas de degradación de fármacos anti-inflamatorios no esteroideos (Co= 210 mg/L).	57
Figura 5.7. Mecanismo de hidroxilación del diclofenaco (Vonga et al., 2004).	58
Figura 5.8. Cinéticas de remoción del diclofenaco (Co=30 mg/L, pH=7, dosis de H ₂ O ₂ = 180 mg/L, relación másica Fe/H ₂ O ₂ =0.055, intensidad de la luz=500 W/m ²).....	60

Figura 5.9. Cinéticas de remoción del ketorolaco ($C_0=30$ mg/L, $pH=7$, dosis de $H_2O_2 = 180$ mg/L, relación másica $Fe/H_2O_2=0.055$, intensidad de la luz= 500 W/m ²).	62
Figura 5.10. Cinéticas de remoción del naproxeno ($C_0=30$ mg/L, $pH=7$, dosis de $H_2O_2 = 180$ mg/L, relación másica $Fe/H_2O_2=0.055$, intensidad de la luz= 500 W/m ²).....	64
Figura 5.11. Fotodegradación de naproxeno (Isidori et al., 2005), diclofenaco (Perez-Estrada et al., 2005) y ketorolaco (Albini y Fasani, 1998; Hovorka y Schöneich, 2000). ..	65
Figura 5.12. Resultados de COD inicial y residual para los diferentes componentes y sus combinaciones del sistema evaluado de oxidación avanzada (diclofenaco 30 mg/L).....	66
Figura 5.13. Resultados de COD inicial y residual para los diferentes componentes y sus combinaciones del sistema evaluado de oxidación avanzada (ketorolaco 30 mg/L).	66
Figura 5.14. Resultados de COD inicial y residual para los diferentes componentes y sus combinaciones del sistema evaluado de oxidación avanzada (naproxeno 30 mg/L).	67
Figura 5.15. Porcentaje de inhibición del crecimiento de la semilla de Lactuca sativa con solución de diclofenaco (30 mg/L) y de los efluentes tratados por diferentes componentes del sistema evaluado.	68
Figura 5.16. Porcentaje de inhibición del crecimiento de la semilla de Lactuca sativa con solución de ketorolaco (30 mg/L) y de los efluentes tratados por diferentes componentes del sistema evaluado.	69
Figura 5.17. Porcentaje de inhibición del crecimiento de la semilla de Lactuca sativa con solución de naproxeno (30 mg/L) y de los efluentes tratados por diferentes componentes del sistema evaluado.	70

ABREVIATURAS

ANOVA	Análisis de varianza
COD	Carbono Orgánico Disuelto
CPC	Reactor tipo cilindro-parabólico compuesto
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EE.UU.	Estados Unidos de América
EMA	<i>European Agency for the Evaluation of Medicinal Products</i>
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogeno
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (del inglés <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
NanocatFeZSM5	Nanocatalizador de hierro soportado en zeolita ZSM5
NOM	Norma Oficial Mexicana
·OH	Radicales hidroxilo
POA	Proceso de Oxidación Avanzada
UV	Radiación Ultravioleta
UV-vis	Ultra violeta visible

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue realizar la oxidación de tres diferentes contaminantes farmacéuticos aplicando peróxido de hidrógeno, luz solar y nanopartículas de hierro soportadas en zeolitas (NanocatFeZSM5) (proceso Foto-Fenton heterogéneo con luz solar). Se propuso la utilización de nanocatalizadores de hierro soportados en zeolita ZMS-5 para mejorar su actividad catalítica y así hacer más eficiente el proceso.

Los compuestos farmacéuticos seleccionados: diclofenaco, ketorolaco y naproxeno, se encuentran dentro de los grupos terapéuticos más utilizados en el mundo, como son los anti-inflamatorios. Por tal motivo son también los que han sido mayormente encontrados en diferentes cuerpos de agua a nivel mundial. Se han identificado diferentes efectos ocasionados al ambiente por la presencia de dichos fármacos, diversos organismos de la flora y la fauna presentan toxicidad aguda o crónica cuando han sido expuestos en diferentes tiempos y concentraciones, por ejemplo, con el diclofenaco se realizaron pruebas de toxicidad crónica a truchas arcoíris, en donde se encontraron alteraciones en el hígado, riñones y branquias después de 28 días de exposición con solo 5 µg/L de diclofenaco (Cleuvers, 2003). El Naproxeno se ha investigado en pruebas de toxicidad realizadas en especies como el *calyciflorus* rotífero *brachionus*, la pulga de agua *Ceriodaphnia dubia* y el *platyurus Thamnocephalus*; estas pruebas mostraron que resulta ser tóxico en rangos de concentración de 0.3-100 mg/L (Isidori *et al.*, 2005B).

La metodología experimental utilizada se divide en diferentes etapas. En la primera etapa se llevó a cabo la síntesis y la caracterización del nanofotocatalizador; como parte de esto se realizaron pruebas de actividad fotocatalítica basadas en un diseño de experimentos y utilizando un método dosimétrico con ácido salicílico como dosímetro para determinar las condiciones experimentales de máxima producción de radicales hidroxilo. Posteriormente se realizaron pruebas cinéticas de oxidación y para esto se seleccionaron, con base en un análisis de información reportada en literatura, tres diferentes anti-inflamatorios y sus concentraciones. Se determinaron los contenidos residuales de COD y la concentración del fármaco a diferentes tiempos de reacción, al final de cada experimento también se realizaron pruebas toxicológicas para tener un elemento adicional que permitiera determinar la eficiencia de cada componente y de sus combinaciones.

Utilizando el sistema NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar, se obtuvo una remoción máxima para el diclofenaco de 99% en 150 minutos, para el ketorolaco 98% en 360 minutos y para el naproxeno > 99% en 40 minutos. El porcentaje de mayor mineralización fue de 26%, similar en los tres casos. La evaluación de toxicidad indica que al regar plántulas de *Lactuca sativa* con agua tratada por el sistema en estudio, tienen una inhibición en su crecimiento entre el 60 y 70% (con los tres fármacos estudiados), por lo tanto el agua después de ser tratada con el sistema NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar es tóxica para este tipo de especies.

1 INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de agua potable y la generación de altas cantidades de agua residual, producto del aumento de la población mundial, estresan los sistemas de abastecimiento de agua potable. Por otra parte, el desarrollo de la sociedad de consumo conlleva al aumento de la actividad industrial y, por consiguiente, a la creación de una enorme cantidad de sustancias químicas que entran al ciclo del agua a través de diferentes vías. Este hecho pone en peligro el frágil equilibrio natural del cual depende la vida en la tierra. La industria farmacéutica no es la excepción, miles de moléculas activas diferentes se usan actualmente en el mundo para combatir o prevenir enfermedades y cientos de nuevos productos se sintetizan cada año para reemplazar otros ya obsoletos (Zuccato *et al.*, 2005).

En los últimos 13 años, diversos estudios (Klavarioti *et al.*, 2009, Santos *et al.*, 2010) demuestran la presencia en el ambiente de contaminantes farmacéuticos en todo el mundo. Han sido encontrados en aguas superficiales, en aguas subterráneas e incluso en aguas de uso agrícola (como es el caso de México) (Siemens *et al.*, 2008). Estos productos incluyen antibióticos, anti-inflamatorios, analgésicos y hormonas, entre otros. La contaminación con estos productos no sólo proviene de las secreciones, donde una parte importante del fármaco es eliminado del cuerpo sin metabolizarse, sino que proviene también de la fabricación, de la disposición inadecuada de los desechos de las fábricas y de los efluentes hospitalarios.

Los estudios de investigación sobre los efectos ocasionados sobre el ambiente por la presencia de ciertos fármacos han identificado que diversos organismos de la flora y la fauna presenten toxicidad aguda o crónica cuando han sido expuestos en diferentes tiempos y concentraciones a ciertos fármacos y derivados de estos presentes en el agua (Cleuvers, 2003., Isidori *et al.*, 2005B., Pomati *et al.*, 2004., Costanzo *et al.*, 2005). Los efectos se presentan desde tiempos cortos de exposición y las concentraciones varían según el tipo de medicamento.

En México, se han detectado compuestos farmacéuticos en concentraciones de hasta 1 µg/L (límite permitido en agua por la FDA, *Food and Drug Administration*). Dentro de éstos, se ha encontrado trimetoprima, eritromicina, naproxeno, ibuprofeno y diclofenaco en aguas residuales del área metropolitana de la Ciudad de México, que son descargados en aguas sin tratamiento en los tres canales que conducen el agua hacia el Valle del Mezquital. En este lugar, el agua es utilizada para el riego de la zona agrícola (Siemens *et al.*, 2008).

Para mitigar esta problemática, los procesos de oxidación avanzada (POAs) aplicados para la degradación de estos contaminantes han sido los que presentan mejores resultados. Estos procesos tienen como principal ventaja que permiten alcanzar un elevado grado de mineralización o de transformación a compuestos fácilmente biodegradables. Además presenta la versatilidad de que existen diferentes vías o mecanismos para producir los radicales $\cdot\text{OH}$. Otra de sus ventajas es su flexibilidad frente a las variaciones de la calidad del influente y de las pequeñas dimensiones requeridas de equipamiento. Sin embargo, su principal desventaja y la causa de su limitada introducción

en la industria es su alto costo de operación debido principalmente al consumo de reactivos químicos los cuales ya no son recuperados (Sarria, 2003).

Dentro de los POAs, el proceso Fenton y el proceso Foto-Fenton presentan altas eficiencias de remoción para este tipo de compuestos. Las propiedades fotoquímicas de las sales de hierro han guiado de forma muy importante una gran cantidad de estudios en los que se ha demostrado su viabilidad y ventaja económica y ambiental. Además el empleo de radiación solar para aumentar la eficiencia, en el caso del proceso Foto-Fenton, también aumenta su sustentabilidad.

Por otra parte, el desarrollo de nuevos catalizadores soportados en materiales porosos de tamaño nanométrico (debido a que tienen una área superficial mayor, aumenta su actividad catalítica) hace que cada vez sean más económicos, eficientes y versátiles en cuanto a los diferentes tipos de contaminantes en los que pueden ser empleados. El uso de energía solar como fuente de radiación para favorecer la actividad catalítica de los óxidos de hierro, en los procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de agua, es aun un tema muy incipiente en México y con un gran potencial de aplicación real como alternativa sostenible al problema de la contaminación del agua.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo general*

Realizar la oxidación de tres anti-inflamatorios no esteroideos presentes en agua mediante la aplicación de peróxido de hidrógeno, luz solar y nanopartículas de hierro soportadas en zeolita (NanocatFeZSM5).

2.2 *Objetivos específicos*

- ✓ Identificar los factores de influencia significativa, con un nivel de confianza de 95%, para la máxima producción de radicales hidroxilo para el proceso de oxidación avanzada (POA) NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar.
- ✓ Establecer los valores óptimos de los factores de influencia significativa para la máxima producción de radicales hidroxilo para el proceso de oxidación avanzada (POA) NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar.
- ✓ Comparar el desempeño del POA NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar respecto a la oxidación de los tres anti-inflamatorios no esteroideos, con base en mediciones de la concentración residual de estos compuestos, parámetros cinéticos y del porcentaje de inhibición del crecimiento de la semilla y plántula de lechuga (*Lactuca sativa*) regadas con los efluentes producidos, aplicando los valores óptimos de los factores de influencia significativa de este proceso.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Generalidades de los compuestos farmacéuticos

3.1.1 Definición, clasificación y consumo

Los compuestos farmacéuticos, son compuestos que se caracterizan por su compleja estructura química tienen diversas funcionalidades y propiedades fisicoquímicas y biológicas, son desarrollados y utilizados debido a la actividad biológica que presentan para el tratamiento, prevención o diagnóstico de enfermedades.

Los compuestos farmacéuticos pueden ser clasificados de acuerdo a las diferentes clases terapéuticas y actividad biológica (por ejemplo, antibióticos, analgésicos, anti-inflamatorios, antihistamínicos, hormonas, beta bloqueantes, etc.), otras posibles clasificaciones tienen en cuenta el modo de acción, el origen y la naturaleza de la enfermedad que combate.

Se considera que estos compuestos representan el grupo de los contaminantes emergentes más importante de la actualidad, fundamentalmente por dos razones: el aumento del uso de estas sustancias debido al incremento de la esperanza de vida experimentado en la población mundial; y la mejora en los límites de detección de estos compuestos gracias al gran avance en las técnicas analíticas de detección en los últimos años (Sirtori, 2010). También son parte de los compuestos definidos como micro contaminantes y a bajos niveles de concentración ($\mu\text{g/L}$ a mg/L) pueden ejercer efectos negativos sobre los organismos vivos y su medio, las principales características a las que se le atribuye su nivel de peligrosidad en el ambiente es su persistencia en el medio y su poder de acumulación a lo largo de la cadena trófica (Kummerer, 2009).

Este tipo de contaminantes tienen además la característica de que no necesitan ser muy persistentes en el medio ambiente para causar un efecto negativo, ya que su grado de transformación y/o eliminación es compensado por su constante ingreso en el medio debido a su utilización masiva. Los fármacos que pueden ser comercializados sin preinscripción médica, como los antiinflamatorios, son los que se detectan frecuentemente y a concentraciones más altas (Sim *et al.*, 2011).

Hay que destacar la contribución de los metabolitos de los fármacos como una parte muy importante de la contaminación farmacológica de los recursos hídricos. Se conocen como metabolitos los compuestos derivados de la bio-transformación orgánica, es decir, todos los compuestos producto de un cambio estructural del fármaco en el cuerpo (metabolismo) de seres humanos y de animales. Además de estos cambios que producen los metabolitos, una sustancia química puede experimentar diversos cambios estructurales por una variedad de procesos después de su introducción al medio ambiente. En este caso las transformaciones estructurales pueden ser el resultado de distintos procesos tales como la oxidación, hidrólisis y fotodegradación (Sirtori, 2010).

Se estima que el consumo mundial de los fármacos producidos y utilizados por los seres humanos es de 100,000 ton/año (esta cifra corresponde al consumo promedio per cápita mundial de 15 g/per cápita año) (Ternes y Joss, 2006). De acuerdo a estadísticas en E.U. y Suecia, en los países industrializados el consumo de fármacos (ingredientes activos) es entre 50 y 150 g/per cápita año. Ternes y Joss (2006), realizaron encuestas sobre el

consumo de 130 compuestos farmacéuticos; en este estudio se observó que menos de 50 compuestos representan el 95% del consumo total de los compuestos (ingredientes activos), entre estos se encuentran (consumidos en un rango de entre 0.1 y 70 g/per cápita año):

- **Anti-inflamatorios/analgésicos:** aspirina, paracetamol, nabumetona, oxaprozina, ipratropio, ramadol, propoxifeno, naproxeno, ibuprofeno.
- **Antibióticos:** metronidazol, amoxicilina, cefalexina, azitromicina, penicilina, sulfametoxazol, ciprofloxacino, mupirocina, claritromicina, trimetoprima, ácido clavulánico, cefprozil, eritromicina, tetraciclina.
- **Antidiabéticos:** metformina, troglitazona.
- **Antiepilepticos:** carbamazepina, valproato, gabapentina, fenitoína.
- **Beta bloqueantes:** metoprolol, atenolol.

3.1.2 Fuentes de contaminación

La ruta más obvia para la contaminación del ambiente por los compuestos farmacéuticos es a través de la excreción inalterada en la orina y las heces. Después de su administración al organismo, estos medicamentos se absorben y metabolizan para después ser excretados. Una vez que llegan al ambiente, los productos farmacéuticos pueden ser transportados y distribuidos en el agua, aire o suelo dependiendo de diferentes factores tales como las propiedades fisicoquímicas del producto y las características del medio receptor.

Los medicamentos (utilizados en humanos y/o en la medicina veterinaria) y sus metabolitos se distribuyen en el ambiente principalmente a través de las aguas residuales sin tratar (desechos domésticos y pluvial) y a través de los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas. Algunos de ellos llegan a las aguas superficiales (ríos, lagos y estuarios, entre otros) y, finalmente, a las aguas subterráneas después de resistir a la degradación biológica (Santos *et al.*, 2010).

Las aguas residuales urbanas, los efluentes de las plantas de tratamiento, las aguas residuales hospitalarias y de la industria farmacéutica son las fuentes fundamentales de contaminación por medicamentos del ambiente. En la Tabla 3.1 se muestra una comparación de las concentraciones de fármacos encontrados en influentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, tanto urbanas como hospitalarias en diferentes partes del mundo. Como se puede observar las aguas residuales hospitalarias presentan una mayor concentración de contaminantes farmacéuticos. Estos compuestos se han encontrado en el ambiente acuático de diferentes países a pesar de contar con plantas de tratamiento de aguas hospitalarias (Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Concentraciones de diferentes grupos de medicamentos encontradas en aguas residuales urbanas y hospitalarias (Verlicchi *et al.*, 2010).

Grupo Terapéutico	Hospitalaria (promedio µg/L)	Urbana (promedio µg/L)
Anti-inflamatorios/ Analgésicos	100	11.9
Antibióticos	11	1.17
Citostáticos	24	2.97
β-bloqueantes	5.9	3.21
Hormonas	0.16	0.1

En México, los procesos de tratamiento de aguas residuales urbanas son principalmente de tipo convencional y en los hospitales al agua residual no se le da ningún tratamiento, lo cual provoca que el agua residual urbana concentre una mayor proporción de estos contaminantes y lleguen a los diferentes cuerpos de agua en mayor concentración.

3.1.3 Contenidos de fármacos en diferentes tipos de agua

Diferentes trabajos reportan la presencia en el medio ambiente de un gran número de productos farmacéuticos pertenecientes a diferentes clases terapéuticas. Santos *et al.*, (2010) realizaron un estudio en el cual destacan las clases terapéuticas más relevantes en términos de contaminación ambiental, de acuerdo a 134 artículos publicados entre los años 1997 y 2009. La comunidad científica puso atención principalmente en las clases terapéuticas presentes en la Figura 3.1, en la que se muestra el porcentaje de los artículos publicados para cada clase.

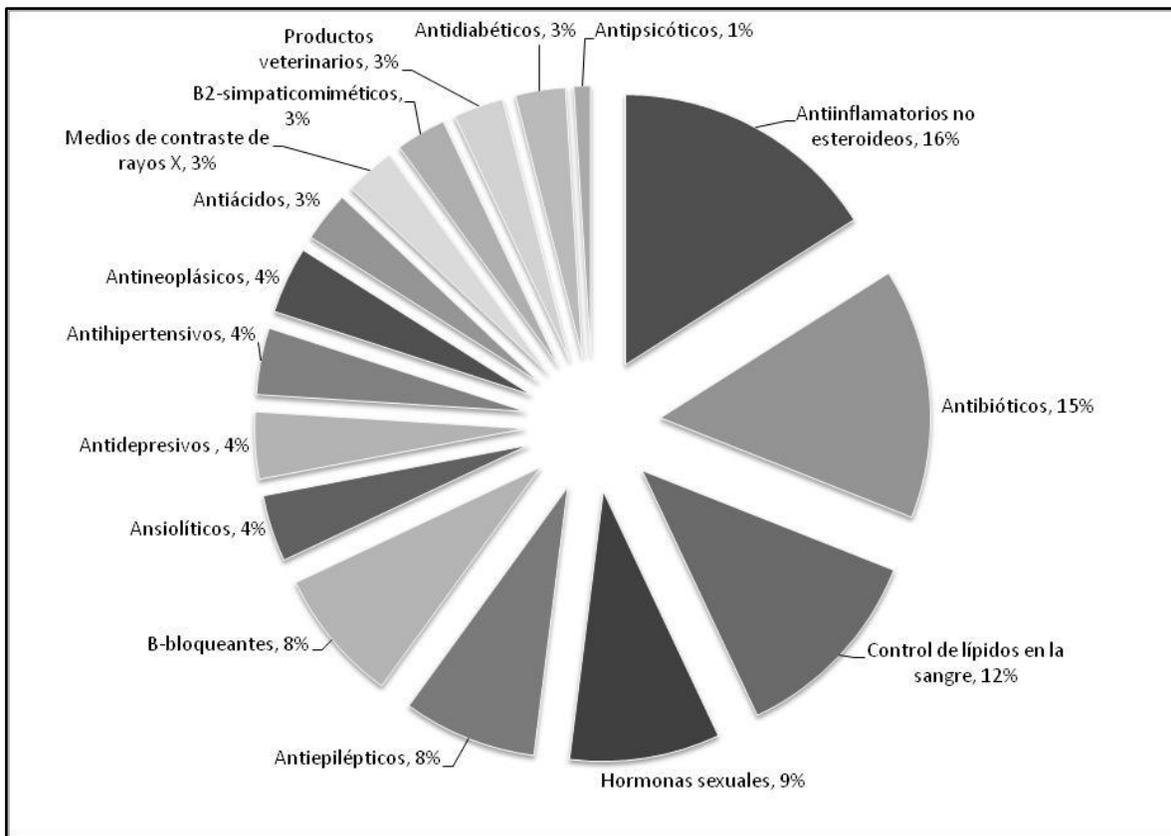


Figura 3.1. Clases terapéuticas detectadas en el ambiente (Santos et al., 2010).

En la Tabla 3.2 se presentan ejemplos de las dos clases terapéuticas mayormente encontradas en el medio acuático y las concentraciones de fármacos más utilizados en el mundo. Los datos presentados evidencian la presencia de estos compuestos en el ambiente, en actualidad representan un problema tanto en países desarrollados como también en los países en vías de desarrollo.

Tabla 3.2. Medicamentos presentes en varios cuerpos de agua del mundo.

Grupo Terapéutico	Fármaco	Concentración (ng/L)	Fuente y localización	Referencia
Antiinflamatorios/Analgésicos	Acetaminofén	110	Corrientes, E.U.	Kolpin <i>et al.</i> , 2002
		250	Río, España	Gros <i>et al.</i> , 2006
		73	Lagos, ríos, Corea del Sur	Kim <i>et al.</i> , 2007A
	Diclofenaco	308	Pozos, Berlín	Heberer <i>et al.</i> , 2001
		590	Agua subterránea, Alemania	Sacher <i>et al.</i> , 2001
		195	Estuarios, R. Unido	Thomas <i>et al.</i> , 2004
		1000	Canales de riego, México	Siemens <i>et al.</i> , 2008
		150	Río, China	Zhao <i>et al.</i> , 2009
	Ibuprofeno	674	Canales agua residual, E.U.	Boyd <i>et al.</i> , 2004
		1417	Río, China	Peng <i>et al.</i> , 2008
		3500	Canales de riego, México	Siemens <i>et al.</i> , 2008
		295	Río, Luxemburgo	Pailler <i>et al.</i> , 2009
		2784	Río, España	Fernández <i>et al.</i> , 2010
	Ketoprofeno	70	Río, Suecia	Bendz <i>et al.</i> , 2005
		26	Río, Alemania	Hernando <i>et al.</i> , 2006
	Naproxeno	380	Ríos, Suiza	Tixier <i>et al.</i> , 2003
		145	Canales agua residual, E.U.	Boyd <i>et al.</i> , 2004
		250	Río, Suecia	Bendz <i>et al.</i> , 2005
		8100	Canales de riego, México	Siemens <i>et al.</i> , 2008
		118	Río, China	Zhao <i>et al.</i> , 2009
Paracetamol	640.4	Río, España	Fernández <i>et al.</i> , 2010	
	380	Agua superficial, E.U.	Barnes <i>et al.</i> , 2008	
	127	Río, Corea	Choi <i>et al.</i> , 2008	
	610	Río, Serbia	Grujic <i>et al.</i> , 2009	
	26	Río, Italia	Calamari <i>et al.</i> , 2003	
Antibióticos	Ciprofloxacino	119	Río, Portugal	Pena <i>et al.</i> , 2007
		16	Río, Italia	Zuccato <i>et al.</i> , 2005
	Eritromicina	30	Río, España	Gros <i>et al.</i> , 2006
		17	Lagos, ríos, Corea del Sur	Kim <i>et al.</i> , 2007A
		1300	Canales de riego, México	Siemens <i>et al.</i> , 2008
	Lincomicina	249	Río, Italia	Calamari <i>et al.</i> , 2003
		320	Agua subterránea, E.U.	Barnes <i>et al.</i> , 2008
	Sulfametoxazol	150	Agua superficial, E.U.	Kolpin <i>et al.</i> , 2002
		402	Río, Italia	Perret <i>et al.</i> , 2006
		134	Río, China	Xu <i>et al.</i> , 2007
		1110	Agua subterránea, E.U.	Barnes <i>et al.</i> , 2008
		82	Río, Corea	Choi <i>et al.</i> , 2008
	Trimetroprima	569	Estuarios, R. Unido	Thomas <i>et al.</i> , 2004
		27	Ríos, Francia	Tamtam <i>et al.</i> , 2008
		120	Aguas superficiales, R. Unido	Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> , 2008
		1200	Canales de riego, México	Siemens <i>et al.</i> , 2008

Es importante mencionar que en los canales de riego de México en los que se han encontrado estos compuestos y en los cuales se descargan aguas residuales sin ningún tratamiento, tienen acceso libre tanto para humanos como para animales; esta agua se utiliza en el riego de tierras agrícolas, afectando principalmente los productos cultivados (lechuga, alfalfa, maíz, frijol, chile, entre otros), los suelos y por consecuencia pueden infiltrarse hacia los acuíferos de los cuales se extrae agua potable, generando así un riesgo para la salud humana (Siemens *et al.*, 2008, Chávez *et al.*, 2011).

3.1.4 Impacto ambiental y a la salud por fármacos

Los medicamentos están diseñados para tener una ruta y una acción específica tanto en seres humanos como en animales, sin embargo, poseen efectos secundarios indeseables. El consumo continuo de medicamentos representa un riesgo potencial para la salud pública y como se ha señalado anteriormente también para el ambiente.

Una vez que estos productos llegan al ambiente pueden afectar a los animales con órganos, tejidos o células similares. Diversos estudios reportan la concentración de los fármacos en diferentes especies, la cual es utilizada para indicar el comienzo del daño en cada una de ellas (Fent *et al.*, 2006).

Se han evaluado los efectos de toxicidad sobre organismos con pruebas específicas que abarcan tanto efectos agudos (en donde se registran tasas de mortalidad) como efectos crónicos (a través de la exposición a diferentes concentraciones de un compuesto durante un prolongado periodo de tiempo). Por lo anterior, los principales parámetros usados para reportar los estudios ecotoxicológicos son el índice de crecimiento, las tasas de reproducción, mortalidad, inmovilización, alteraciones histopatológicas, alteraciones morfológicas y respuestas psicológicas.

Ejemplos específicos de las diferentes afectaciones que presentan distintas especies al estar en contacto con este tipo de contaminantes se muestra a continuación para algunos de los fármacos mayormente encontrados en el ambiente, anti-inflamatorios no-esteroides. Con diclofenaco se realizaron pruebas de toxicidad crónica a truchas arcoíris, en donde se encontraron alteraciones en el hígado, riñones y branquias después de 28 días de exposición con solo 5 µg/L de diclofenaco (Cleuvers, 2003). El Naproxeno se ha investigado en pruebas de toxicidad realizadas en especies como el *calyciflorus* rotífero *brachionus*, la pulga de agua *Ceriodaphnia dubia* y el *platyurus* *Thamnocephalus*; estas pruebas mostraron que resulta ser tóxico en rangos de concentración de 0.3-100 mg/L (Isidori *et al.*, 2005B). Con ibuprofeno se encontraron efectos tóxicos en *Lemna minor* y cianobacterias *Synechocystis sp*, la primera con tiempo de exposición de 7 días y la segunda con 5 días de exposición a concentraciones de 1-1000 µg/L (Pomati *et al.*, 2004).

La Tabla 3.3 muestra los datos ecotoxicológicos más generalizados que se han medido con diferentes especies al estar en contacto con alguno de los fármacos encontrados en el ambiente acuático y el parámetro toxicológico medido.

Tabla 3.3. Datos ecotoxicológicos medidos a diferentes especies con contaminantes farmacéuticos.

Grupo Terapéutico	Fármaco	Grupo y Especie	Parámetro toxicológico	Dato ecotoxicológico (mg/L)	Referencia	
Antiinflamatorios/Analgésicos	Ácido acetilsalicílico	Alga, <i>D. subspicatus</i>	EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	106.7	Cleuvers, 2004	
	Diclofenaco	Alga, <i>D. subspicatus</i>	EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	72	Cleuvers, 2003	
		Crustáceo, <i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀ (24 h) (inmovilización)	68	Cleuvers, 2003	
		Pez, <i>Oncorhynchus mykiss</i>	LOEC (alteraciones histopatológicas)	0.005	Triebekom <i>et al.</i> , 2007	
	Ibuprofeno	Alga, <i>D. subspicatus</i>	EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	315	Cleuvers, 2003	
		Crustáceo, <i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀ (48 h) (inmovilización)	108	Cleuvers, 2003	
		Molusco, <i>P. carinatus</i>	LC ₅₀ (72 h) (supervivencia)	17.1	Pounds <i>et al.</i> , 2008	
	Indometacina	Crustáceo, <i>T. platyurus</i>	LC ₅₀ (24 h) (mortalidad)	16.14	Kim <i>et al.</i> , 2009	
		Pez, <i>O latipes</i>	LC ₅₀ (96 h) (mortalidad)	81	Kim <i>et al.</i> , 2009	
	Naproxen	Alga, <i>D. subcapitata</i>	EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	31.82	Isidori <i>et al.</i> , 2005B	
		Crustáceo, <i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀ (48 h) (inmovilización)	166	Cleuvers, 2004	
		Crustáceo, <i>D. dubia</i>	EC ₅₀ (7 d) (inhibición del crecimiento)	0.33	Isidori <i>et al.</i> , 2005B	
		Rotífero, <i>B. calyciflorus</i>	EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	0.56	Isidori <i>et al.</i> , 2005B	
	Paracetamol	Bacteria, <i>V. fisheri</i>	EC ₅₀ (15 min)	567	Kim <i>et al.</i> , 2007B	
		Crustáceo, <i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀ (48 h) (inmovilización)	30	Kim <i>et al.</i> , 2007B	
		Pez, <i>O latipes</i>	LC ₅₀ (48 h)	160	Kim <i>et al.</i> , 2007B	
	Antibióticos	Lincomicina	Crustáceo, <i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀ (24 h) (inmovilización)	23.18	Isidori <i>et al.</i> , 2005A
			Crustáceo, <i>C. dubia</i>	EC ₅₀ (24 h) (inmovilización)	13.98	Isidori <i>et al.</i> , 2005A
Rotífero, <i>B. calyciflorus</i>			EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	0.68	Isidori <i>et al.</i> , 2005A	
Eritromicina		Alga, <i>C. vulgaris</i>	EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	33.8	Eguchi <i>et al.</i> , 2004	
		Crustáceo, <i>C. dubia</i>	EC ₅₀ (7 d) (inhibición del crecimiento)	0.22	Isidori <i>et al.</i> , 2005A	
		Lengua de agua, <i>Lemna minor</i>	EC ₅₀ (7 d) (inhibición del crecimiento)	5.26	Pomati <i>et al.</i> , 2004	
		Rotífero, <i>B. calyciflorus</i>	EC ₅₀ (48 h) (inhibición del crecimiento)	0.94	Isidori <i>et al.</i> , 2005A	
Sulfametoxazol		Alga, <i>S. capricornutum</i>	EC ₅₀ (48 h) (inhibición del crecimiento)	1.53	Eguchi <i>et al.</i> , 2004	
		Bacteria, <i>V. fisheri</i>	EC ₅₀ (15 min)	78.1	Kim <i>et al.</i> , 2007A	
		Crustáceo, <i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀ (24 h) (inmovilización)	25.2	Isidori <i>et al.</i> , 2005A	
		Rotífero, <i>B. calyciflorus</i>	EC ₅₀ (48 h) (inhibición del crecimiento)	9.63	Isidori <i>et al.</i> , 2005A	
Trimetoprima		Alga, <i>S. capricornutum</i>	EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	80.3	Eguchi <i>et al.</i> , 2004	
		Bacteria, <i>V. fisheri</i>	EC ₅₀ (15 min)	176.7	Kim <i>et al.</i> , 2007A	
		Crustáceo, <i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀ (48 h) (inmovilización)	92	De Liguoro <i>et al.</i> , 2009	
	Pez, <i>O. latipes</i>	LC ₅₀ (48 h)	100	Kim <i>et al.</i> , 2007A		

3.1.5 Procesos de tratamiento

3.1.5.1 Procesos convencionales

El objetivo del tratamiento de agua residual es eliminar ciertos contaminantes, normalmente mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en un efluente, de tal manera que cumpla con las especificaciones determinadas por organismos competentes. Los procesos de tratamiento se dividen en tres grandes grupos: tratamientos físicos, químicos y biológicos. Los procesos que utilizan las plantas de tratamiento de aguas residuales disponen de distintas etapas de tratamiento, comenzando con la separación de los sólidos de mayor tamaño; posteriormente se instalan los tratamientos primarios, que se basan en eliminar la materia en suspensión; seguido de los tratamientos biológicos o secundarios, donde se engloban todos los procesos de digestión aerobia o anaerobia de la materia orgánica del efluente y, por último, en determinadas ocasiones tratamientos terciarios, los cuales tienen como objetivo la eliminación de otros microcontaminantes que permanecen en el agua residual, los cuales no fueron eliminados mediante los procesos convencionales para conseguir una calidad superior del efluente (Metcalf y Eddy, 2003; Verlicchi *et al.*, 2010).

La presencia de los contaminantes farmacéuticos en el ambiente y en los sistemas acuáticos en particular constituye un serio problema para su eliminación ya que son resistentes a los procesos de degradación biológica. Por otra parte, la mayoría de éstos se presentan en pequeñas concentraciones y requieren sofisticadas y laboriosas herramientas analíticas para su precisa determinación.

Las aguas residuales hospitalarias son generalmente tratadas junto con las aguas residuales domésticas aunque muchos fármacos son resistentes a los tratamientos convencionales de las plantas de tratamiento. Sin embargo, la mayoría de estas últimas se liberan al medio ambiente. La eficiencia de la eliminación de estos compuestos en las plantas de tratamiento ha sido investigada por diversos autores (Carballa *et al.*, 2004; Boyd *et al.*, 2005, Vieno *et al.*, 2007, Verlicchi *et al.*, 2010). Teniendo en cuenta todos los productos farmacéuticos investigados, las tasas promedio de remoción se encuentran entre el 10% y 90% (Pauwels *et al.*, 2006).

El tratamiento combinado de las aguas residuales hospitalarias con las domésticas es una práctica común en nuestro país pero tiene varios inconvenientes. Algunas sustancias presentes en los efluentes hospitalarios da lugar a la inhibición de la biomasa y así se reduce la eficiencia de remoción de los sistemas biológicos.

Diferentes tratamientos para aguas residuales pueden resultar apropiados sólo para algunos grupos de compuestos, dependiendo de sus propiedades físico-químicas. En la Tabla 3.4 se presentan ejemplos de procesos convencionales, los tipos de farmacéuticos removidos y sus porcentajes de remoción.

Tabla 3.4. Procesos convencionales de remoción para contaminantes farmacéuticos.

TIPOS DE PROCESOS		CONTAMINANTES	% REMOCIÓN	REFERENCIAS
Procesos biológicos	Tratamiento primario (lodos activados)	Diclofenaco, ibuprofeno y naproxeno	40-65	Carballa <i>et al.</i> , 2004
	Reactores de biopelícula	Diclofenaco e ibuprofeno	30-38	Zweiner <i>et al.</i> , 2003
	SBR*	Diclofenaco	20	Strenn <i>et al.</i> , 2004
Ibuprofeno		90		
Procesos fisicoquímicos	Coagulación-floculación	Naproxeno	25	Carballa <i>et al.</i> , 2005
	Flotación	Diclofenaco, ibuprofeno y naproxeno	20-45	
	Carbón activado	Ibuprofeno	90	POSEIDON, 2004
	Membranas de filtración (Nanofiltración, ósmosis inversa)	Ibuprofeno	>90	POSEIDON, 2004

**Sequential Batch Reactor*

Las principales limitaciones que presentan los procesos antes mencionados son:

1. Este tipo de contaminantes pueden ocasionar daño a la biomasa cuando son tratados por procesos biológicos.
2. Los contaminantes no son removidos, solamente cambian de fase, por ejemplo en los procesos biológicos estos contaminantes quedan presentes en los lodos producidos y en cuanto a las membranas de filtración requieren de retrolavados, por lo que el contaminante permanece en el agua de rechazo.
3. En el caso de los procesos químicos, los subproductos resultantes de las reacciones que se llevan a cabo en la degradación de los compuestos suelen ser mayores, además de que estos subproductos resultan ser dañinos en el ambiente.

Por lo anterior, se han investigado diversos procesos avanzados para remover este tipo de contaminantes o para alcanzar un grado elevado de mineralización y/o transformación a compuestos fácilmente biodegradables y no tóxicos. Procesos como los de Oxidación Avanzada se han desarrollado en los últimos años para poder lograr que los compuestos farmacéuticos, en este caso, puedan alcanzar sus máximos niveles de oxidación para transformarlos en CO₂ y en compuestos inorgánicos inocuos.

3.1.5.2 Procesos de Oxidación Avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) se definen como “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio” (Glaze *et al.*, 1987). Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales OH^\cdot y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan.



La eficiencia de estos procesos se basa en que los radicales $\cdot\text{OH}$ son los oxidantes más fuertes después del flúor ($E^0=2.8 \text{ V}$), poseen un elevado potencial de reducción y presentan una baja selectividad, es decir, presenta una elevada reactividad frente a la materia orgánica e inorgánica (Kasiri *et al.*, 2008).

Los POAs se clasifican en dos grandes grupos, los procesos fotoquímicos, que emplean la radiación luminosa para generar los radicales $\cdot\text{OH}$, y no fotoquímicos, donde los radicales $\cdot\text{OH}$ se generan a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de otras fuentes de energía distintas de la luz. En la Tabla 3.5 se presenta su clasificación y ejemplos.

Tabla 3.5. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (Domenech *et al.*, 2001).

No Fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis con radiación ultravioleta (UV)
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
Ozonización catalítica ($\text{O}_3/\text{catalizador}$)	Ozono y radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$)
Procesos Fenton y relacionados ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) o ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{catalizador sólido}$)	Peróxido de hidrógeno, ozono y radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$)
Oxidación electroquímica / electrocatalítica	Foto-Fenton y relacionados ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) o (catalizador/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea (catalizadores/ O_2/UV)
Plasma no Térmico	
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido	

Algunas ventajas de los POAs respecto a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas (Pérez-Estrada *et al.*, 2005), son:

- Generalmente se consigue la oxidación del contaminante, en algunos casos oxidación parcial y en otros se mineralizan para producir dióxido de carbono y agua.
- En algunos casos no se generan sedimentos o lodos que requieran tratamientos posteriores.
- Son muy útiles para transformar contaminantes recalcitrantes a compuestos biodegradables que puedan ser tratados biológicamente.
- En muchos casos consumen menos energía que otros métodos de tratamiento.
- Son sistemas de tratamiento que pueden ser modulares, compactos y automatizables, permitiendo la posibilidad de operar tanto en continuo como en lotes.
- Operan en rangos de concentraciones donde los sistemas convencionales no son factibles.

La desventaja de los POAs es que suelen ser un tratamiento caro frente a los tratamientos convencionales, por el uso de las fuentes de radiación y/o de reactivos caros. La integración de POAs con los tratamientos biológicos pudiera presentar una solución viable para el caso de contaminantes tóxicos o recalcitrantes.

Un estudio realizado por Klavarioti *et al.*, (2009), indica que en los últimos años se han estudiado diferentes procesos de oxidación avanzada para la eliminación de compuestos farmacéuticos, entre los más utilizados sobresalen la Fotocatálisis heterogénea, la Ozonización y los procesos Fenton y Foto-Fenton. En este estudio se trabajó con un proceso fotocatalítico, ya que son los más utilizados debido a sus altos porcentajes de degradación (85-100%) y reducidos tiempos de reacción, además de la ventaja de que en este tipo de procesos que requieren energía se puede utilizar la radiación solar para minimizar costos. En específico el proceso Foto-Fenton en fase heterogénea presenta mejores ventajas ante los otros procesos, debido a que es tecnológicamente más sencillo, menores costos y las especies utilizadas como peróxido de hidrogeno y hierro son menos toxicas.

3.2 Generalidades del proceso Foto-Fenton en fase heterogénea

3.2.1 Definición y mecanismo de reacción

3.2.1.1 Proceso Fenton

El proceso Fenton tiene su origen en 1894 cuando H. J. H. Fenton (Fenton, 1894) observó que las sales de Fe^{2+}/Fe^{3+} catalizaban la oxidación de ácido málico en presencia de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Su aplicación en un tratamiento real de oxidación de compuestos orgánicos comenzó hasta la década de los 60 (Goi *et al.*, 2002).

El proceso Fenton consiste en la adición de la sal de un metal de transición, comúnmente iones de hierro (ion ferroso Fe^{2+} o férrico Fe^{3+}), en medio ácido para promover la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en radicales $\cdot\text{OH}$, el cual se forma de acuerdo a las siguientes reacciones:



El Fe^{3+} formado puede reaccionar con el H_2O_2 para dar Fe^{2+} , aunque la velocidad con la que se produce esta reacción es significativamente inferior a la de la Ecuación 3.2. A $\text{pH} < 3$, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe^{3+} descompone H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena a partir de la Ecuación 3.3. La concentración de Fe^{2+} en el medio es uno de los factores que controlan el rendimiento del proceso Fenton debido a que, en general, determina la velocidad de la reacción de la oxidación. Por lo anterior, la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} es vital en el proceso global (Pignatello *et al.*, 2006).

Los radicales hidroxilo oxidan a las sustancias orgánicas principalmente por la sustracción de hidrógeno. La reacción genera radicales orgánicos que, mediante la adición de oxígeno, producen radicales intermedios que terminan, por sucesivos pasos oxidativos, en dióxido de carbono, agua y sales orgánicas.

El sistema $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ presenta su máxima actividad catalítica a un pH óptimo alrededor de 3, que corresponde a la máxima concentración de especies activas de Fe en el medio. Un incremento o disminución de este valor del pH reduce bruscamente la actividad catalítica. Para valores más altos de pH , el Fe^{3+} precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que descompone el peróxido de hidrógeno a H_2O y O_2 , mientras que para valores más ácidos, la regeneración del Fe^{3+} por el H_2O_2 se ve inhibida (Al-Hayek *et al.*, 1985).

La concentración de H_2O_2 inicial determina la extensión final de la mineralización. Se suelen emplear cantidades superiores a la relación estequiométrica, entendida como tal, la cantidad teórica de H_2O_2 necesaria para oxidar el contaminante orgánico totalmente a CO_2 y H_2O (Lücking *et al.*, 1998). Sin embargo, un aumento de la misma provoca un aumento de la velocidad de reacción hasta un punto, a partir del cual, puede incluso llegar a inhibir la oxidación de la materia orgánica debido a la recombinación de los radicales formados.

El proceso de Fenton clásico (en fase homogénea) presenta una serie de ventajas frente a otro tipo de procesos, debido a la abundancia y bajo costo del hierro, la facilidad de manejo del H₂O₂ y la descomposición de éste último en productos inocuos para el ambiente. No obstante, uno de los principales inconvenientes del empleo del reactivo Fenton es que el efluente mantiene pH ácido. Por otro lado las sales de hierro no se recuperan y forman lodos.

3.2.1.2 Proceso Foto-Fenton

Es posible aumentar la cinética y cantidad de radicales hidroxilo del proceso Fenton realizando algunas modificaciones como la incorporación de luz UV durante la reacción, la electrogeneración de uno o ambos reactivos, la presencia de los reactivos en fase heterogénea o la combinación entre ellas.

El proceso Foto-Fenton se basa en la aplicación de radiación UV/visible al proceso de Fenton clásico. Se lleva a cabo la reacción de foto-óxidoreducción de iones Fe³⁺ a Fe²⁺ por la acción de la combinación de H₂O₂ y luz, descrita en la ecuación 3.7 (Figura 3.2). La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos en los procesos de Fenton resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz UV/Visible (longitudes de onda mayores de 300 nm).

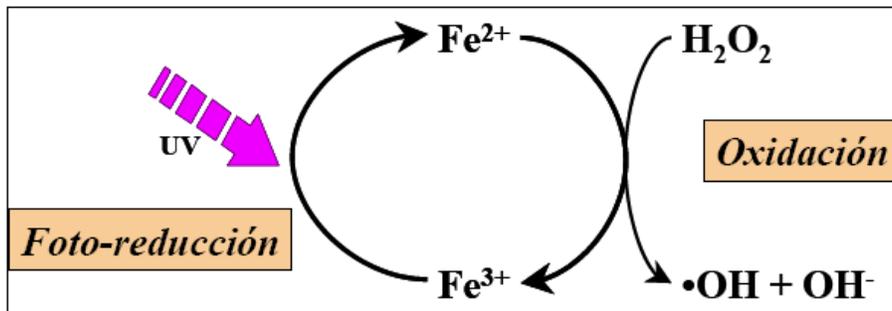


Figura 3.2. Esquema del ciclo catalítico de la reacción Foto-Fenton (Cáceres, 2002).

El efecto catalítico de la luz UV se atribuye a la formación directa del radical •OH en contacto con el H₂O₂ (Ecuación 3.8) y a la regeneración de Fe²⁺ de la fotólisis del complejo [Fe(OH)]²⁺ en solución.



En este tipo de procesos, la potencia de la irradiación de luz es uno de los principales parámetros a considerar debido a su importancia económica. En estudios realizados con irradiación UV_{254nm} (Kasiri *et al.*, 2008), los equipos de radiación UV artificial normalmente consumen grandes cantidades de energía eléctrica, lo que limita su aplicación industrial (Chen y Zhu *et al.*, 2007).

Actualmente esta irradiación está siendo sustituida por la radiación solar (rayos UV) con un intervalo de longitud de onda comprendido entre 300 a 400 nm (Tomašević *et al.*, 2010). Esta opción representa una ventaja significativa para la aplicación en procesos de foto degradación solar principalmente en la reducción de costos. Sin embargo, la banda ultravioleta representa sólo del 3 al 5% de la energía de luz solar que llega a la tierra.

En el caso de los fármacos, en general, están diseñados para su ingesta oral y suelen ser resistentes a la hidrólisis, por lo que la fotólisis puede considerarse como la principal ruta de degradación de estos compuestos presentes en agua. Una vez que los fármacos alcanzan el medio ambiente acuático, son susceptibles a sufrir procesos bióticos o abióticos de degradación y pueden tener lugar transformaciones mediante hidrólisis o fotólisis.

Ya que el proceso de Foto-Fenton involucra la formación de lodos ácidos debido a la precipitación del exceso de catalizador al término del tratamiento, los catalizadores tipo Fenton heterogéneo surgen como una alternativa para evitar la formación de estos lodos. Estos catalizadores están constituidos por un sólido poroso sobre el que se introduce o deposita la fase activa que promueve la descomposición de H₂O₂ en radicales [•]OH. Entre las ventajas más importantes del uso del proceso Foto-Fenton en fase heterogénea, además de las ya mencionadas en cuanto al uso de energía solar, se encuentran:

- Casi nula pérdida de reactivo, y por tanto, casi nula generación de lodos. Debido a que el hierro se encuentra soportado en los materiales catalíticos, los efluentes generados no sobrepasan la concentración máxima permisible de hierro en aguas residuales tratadas.
- Se puede aplicar en un amplio intervalo de pH (3-9) (Kasiri *et al.*, 2008).

3.2.2 Factores de influencia

3.2.2.1 Características del fotocatalizador

La elección del fotocatalizador depende de la combinación con otros factores como es el tipo de contaminante, el pH, entre otros. Un aumento de la cantidad de hierro contenida en el catalizador incrementa significativamente la velocidad de degradación, hasta un punto en el cual la adición de hierro comienza a ser ineficiente (Rivas *et al.*, 2001); por lo que se define un rango de dosis de catalizador (en función de la dosis de hierro contenida) óptimo para la reacción.

La relación másica entre el hierro y los sustratos presentes en el agua en estudio por encima del mínimo (1:10-50, Fe: sustratos) genera los productos finales deseados. La mejor dosis del reactivo Fenton (Fe/H₂O₂), es variable y se encuentra limitada por la

formación de radicales hidroxilo y por tipo del agua a tratar. Generalmente se reporta en un rango de 1 parte de hierro por 5-50 partes de H_2O_2 , peso/peso (Medina 2011, Kusic *et al.*, 2007).

3.2.2.2 Características del medio de reacción

- **pH**

El valor del pH influye en la generación de radicales $\cdot OH$ y por lo tanto la eficiencia de la oxidación. Al utilizar el proceso heterogéneo, los catalizadores muestran una menor sensibilidad al pH, lo que permite que se pueda manejar un pH cercano al neutro. En la literatura se reportan intervalos de 4 a 7 para una máxima descomposición del H_2O_2 por fotocatalizadores en fase heterogénea (Kasiri *et al.*, 2008); además del pH y una distribución adecuada de la carga negativa de la zeolita para controlar la actividades de las especies de hierro presentes en la reacción en función de un pH neutro (Aleksic *et al.*, 2010). También es muy importante conocer las características y condiciones del contaminante que se busca degradar ya que algunos reaccionan con solo cambiar el pH del medio en donde se encuentran.

- **Temperatura**

La velocidad del proceso foto-Fenton se incrementa con la temperatura, diferentes estudios reportan la utilización de temperaturas comprendidas entre 20 y 55°C. A temperaturas mayores, reportan que la eficiencia decrece, debido a que a mayor temperatura se acelera la descomposición del peróxido de hidrogeno en oxígeno y agua (Malato *et al.*, 2009), esto ocasiona que se tenga una producción menor de radicales $\cdot OH$.

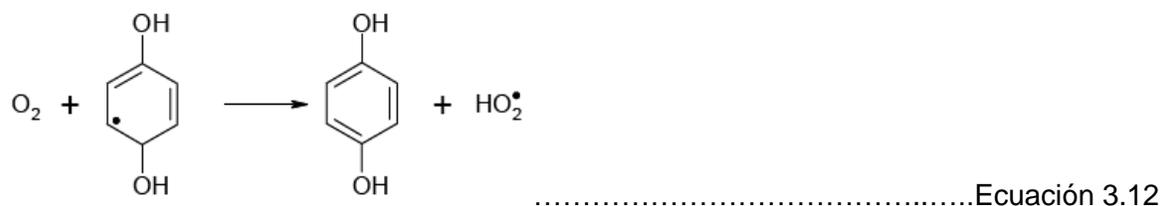
- **Atrapadores (scavengers, Blesa y Blanco 2005)**

La presencia de diferentes iones, en el medio de reacción, tales como carbonato (CO_3^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}), sulfato (SO_4^{2-}) y cloruro (Cl) afectan el equilibrio de hierro en el agua. Estos iones tienen el potencial de aumentar el pH del agua, precipitar el hierro y reducir la efectividad de la reacción debido a que actúan como atrapadores de radicales $\cdot OH$ (Chong *et al.*, 2010).

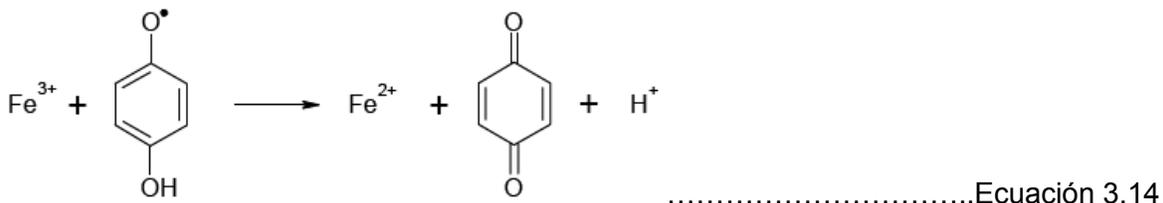
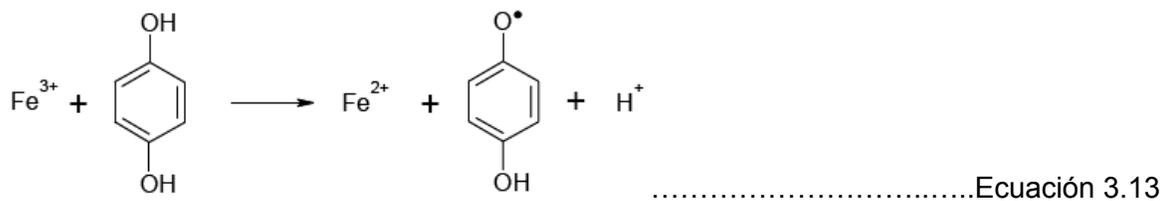
3.2.2.3 Características fisicoquímicas del fármaco

Las características fisicoquímicas y la estructura de los fármacos juegan un papel muy importante en la reacción. Por ejemplo mientras más solubles sean, será más fácil su disociación y por lo tanto favorece su reacción. Mientras más grandes y complejas sean las moléculas se dificulta su remoción y se obtendrán más subproductos.

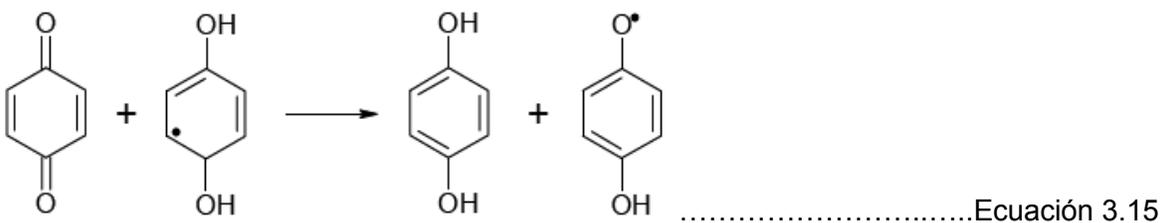
Para estructuras con compuestos aromáticos, el anillo normalmente es hidroxilado antes de su ruptura durante el proceso de oxidación. Las sustancias que contienen estructuras del tipo quinona e hidroquinona son típicamente productos intermedios de degradación (Pérez, 2008). Este tipo de estructuras se producen por reacciones como:



Estas especies proporcionan una ruta más rápida para la regeneración del hierro ferroso, por lo tanto el proceso se acelera, tal como se muestra en las ecuaciones 3.13 y 3.14:



Las estructuras benzoquinónicas resultantes pueden a su vez reducirse (Ecuación 3.15). Por tanto cada molécula puede reducir varios iones Fe^{3+} en un ciclo catalítico. Sin embargo este ciclo catalítico llega a su fin cuando se abre el anillo de las especies quinónicas, lo que conduce a la mineralización de la molécula (Pérez, 2008).



3.2.2.4 Características y condiciones de operación del sistema de oxidación

- **Dosis de peróxido de hidrógeno**

En el sistema foto-Fenton, la concentración de peróxido de hidrógeno es un factor clave que influye significativamente en la degradación de los compuestos orgánicos. La concentración de H_2O_2 está directamente relacionada con el número de radicales $\cdot OH$ generados, y por lo tanto para poder tener un buen rendimiento en la reacción (Herney-Ramirez *et al.*, 2010), se debe tener especial cuidado en estimar adecuadamente la dosis a adicionar de H_2O_2 .

Un aumento de la dosis mejora significativamente la conversión de la demanda química de oxígeno (DQO) e incrementa el porcentaje de degradación. Sin embargo, se debe de tomar en cuenta que el H_2O_2 residual, también puede contribuir al valor de DQO, además su presencia perjudica a un gran número de microorganismos afectando la eficiencia global del proceso cuando se usa como pre-tratamiento previo a la oxidación biológica (Medina, 2011). Por otra parte, se debe de tomar en cuenta que los radicales $\cdot OH$ reaccionan con el H_2O_2 . Un exceso de éste presenta un efecto negativo en la reacción, ya que actúa como atrapador de los radicales $\cdot OH$ generados, reduciendo la eficiencia de degradación de los contaminantes orgánicos (Kasiri *et al.*, 2008).

- **Fuente de luz**

Se ha encontrado como una fuente de radiación adecuada a la luz solar (UV-Vis >313 nm) con ventaja sobre las fuentes de luz con longitudes de onda más cortas (lámparas UV_{254nm}). Esto es debido a que la fotólisis de los complejos férricos se lleva a cabo a longitudes de onda mayores (600 nm) (Malato *et al.*, 2009). Además de que se reducen los costos de operación y es una fuente renovable de energía.

Para pruebas a nivel de planta piloto se utilizan fotorreactores solares con energía solar natural, para pruebas a nivel laboratorio la luz es proporcionada por equipos simuladores de luz solar. Los equipos de simulación utilizados tienen un espectro de luz similar a la del sol (290-800 nm) con intensidades de luz que van de 250 a 765 W/m^2 (Mosteo *et al.*, 2006; Yuranova *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2011; Caupos *et al.*, 2011).

- **Tipo de Reactor**

Diferentes factores se deben de tener en cuenta para determinar el tipo de reactor a utilizar, en el reactor debe existir buen contacto entre el medio, los reactivos y el catalizador, lograr una exposición eficiente de todos los componentes del sistema a la luz (distribución óptima de luz dentro del reactor), además de garantizar parámetros convencionales como la distribución de flujo, buena interacción entre todos los componentes del sistema, transferencia de masa, etc., (Ventura, 2010).

Recientemente los reactores más utilizados son los de tipo cilindro-parabólico compuestos (CPCs), son sistemas estáticos con una superficie reflectante, este tipo de reactores han sido probados con éxito en la Plataforma Solar de Almería en España, degradando diversos contaminantes orgánicos (Pérez, 2008).

La mayoría de los componentes de un reactor fotocatalítico solar están hechos de materiales estándares, sin requerimientos especiales, excepto para el reactor y la superficie reflectiva. En la construcción del reactor se deben elegir materiales transparentes a la luz UV resistentes a su efecto destructivo, deben ser inertes y resistentes a los cambios de pH. Los materiales que cumplen estos requisitos son algunos materiales plásticos, el cuarzo y varios tipos de vidrio (Figura 3.3). El cuarzo tiene una transmisión UV excelente así como buena resistencia química, pero sus altos costos lo hacen poco factible en sistemas fotocatalíticos. Algunos materiales plásticos como los fluoropolímeros o el politetrafluoretileno (PTFE) o materiales acrílicos presentan buena transmitancia, resistencia térmica y son buenos difusores de luz. Sin embargo presentan la desventaja de no soportar altas presiones de operación. El vidrio estándar no se puede utilizar porque absorbe parte de la radiación UV debido a su alto contenido de hierro. Un vidrio con bajo contenido de hierro parece ser la opción más adecuada. Por otro lado, el vidrio borosilicato (marcas de materiales como Pyrex, Duran y Kimax) tiene muy buenas propiedades transmitivas del espectro solar y buena resistencia mecánica, siendo un material aceptable para la construcción de un fotorreactor eficiente (Malato *et al.*, 2002, Blanco *et al.*, 2003).

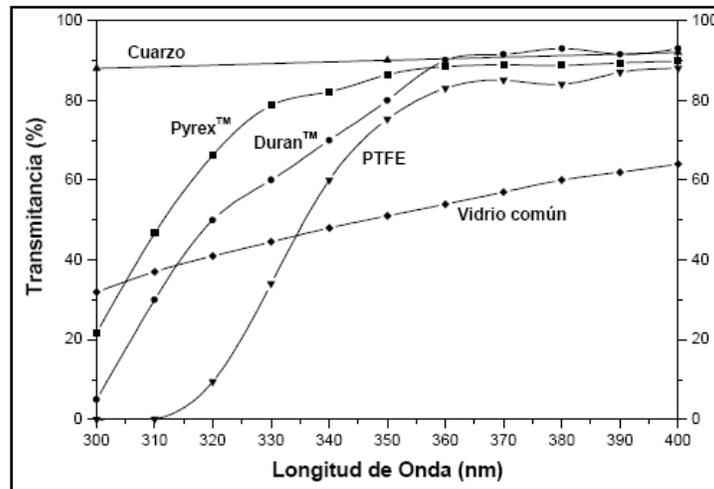


Figura 3.3. Transmitancia de materiales para reactores fotocatalíticos (Blesa y Blanco., 2005).

Para el caso de la fotodegradación a nivel laboratorio se utilizan pequeños reactores que cumplan con características similares a las de los fotorreactores de las plantas piloto, en cuanto a los materiales de construcción. Los reactores se fabrican ya sea de vidrio borosilicato o cuarzo de tal manera que puedan ser introducidos en los simuladores solares y se acopla un sistema de agitación magnética u orbital (Doll y Frimmel, 2003; Mosteo *et al.*, 2006; Ventura, 2010; Prieto-Rodríguez *et al.*, 2012).

- **Tiempo de reacción**

El tiempo necesario para poder tener una buena eficiencia del proceso depende de los factores anteriormente mencionados, de los contaminantes presentes en el agua a tratar y de sus concentraciones. Por ejemplo para aguas con alta concentración de contaminantes orgánicos, los tiempos de reacción pueden alcanzar valores de varias horas.

3.2.2.5 Intervalos de los factores de influencia reportados

Se realizó un análisis de la información reportada sobre el proceso Fenton asistido por luz UV, luz solar y el uso de catalizadores sólidos, para poder establecer las variables que se utilizaron y sus valores con los cuales se encuentran los mejores resultados de degradación.

En la Tabla 3.6 se muestran las variables reportadas utilizando el proceso Foto-Fenton homogéneo para remoción de diferentes compuestos farmacéuticos, se presentan los valores con los cuales se obtuvieron los mejores resultados.

En la Tabla 3.7 se presentan las variables e intervalos reportados utilizando el proceso Fenton y Foto-Fenton heterogéneo para la remoción de otro tipo de contaminantes orgánicos. Las remociones obtenidas fueron del 80 al 98% tanto para remoción de color, COD o degradación de los contaminantes estudiados.

Tabla 3.6. Variables e intervalos reportados para la oxidación de algunos fármacos por Foto-Fenton homogéneo.

Contaminante y concentración	Dosis Catalizador (FeSO ₄ · 7H ₂ O) (mg/L)	Dosis H ₂ O ₂ (mg/L)	Fuente de luz	pH	Tiempo (min)	Observaciones	Referencia
Diclofenaco (50 mg/L)	13.89	200-400	Solar UV planta piloto (30 w/m ²)	5	100	Agua destilada, degradación del diclofenaco (60 min), remoción COD (100 min).	Pérez estrada <i>et al.</i> , 2005
Sulfametazol (200 mg/L)	10	300	Lámpara luz UV	2.8	-	Agua residual, remoción completa del sulfametazol.	González <i>et al.</i> , 2007
Amoxicilina (0.1 mg/L)	255	528	Lámpara luz UV	4	60	Agua residual, degradación de amoxicilina en 85% , remoción de DQO en 65.6%.	Martins <i>et al.</i> , 2009
Sulfametazol (50 mg/L)	10.4	120	Solar UV planta piloto (30 w/m ²)	2.8	60	Degradación completa del Sulfametazol. Remoción DOC en 80%.	Trovo <i>et al.</i> , 2009
Mezcla de fármacos (0.1 mg/L cada uno)	5	50	Solar UV planta piloto (30 w/m ²)	3.8	90	Agua destilada, remoción general del 94% (acetaminofen, cafeína, carbamacepina, diclofenaco, ibuprofeno, ketorolaco, oxofloxacina, progesterona, sulfametazole).	Klamerth <i>et al.</i> , 2010

Tabla 3.7. Variables e intervalos reportados para oxidación de algunos fármacos por Fenton y Foto-Fenton heterogéneo.

Contaminante y concentración	Dosis Catalizador (mg/L)	Soporte	Dosis H ₂ O ₂ (mg/L)	Fuente de luz	pH	Tiempo (min)	Observaciones	Referencia
R-Black 5 (100 mg/L)	200	Alumina-Silica	170	-	4.1	600	Remoción completa del colorante.	Lim <i>et al.</i> , 2006
Fenol (100mg/L)	500	Carbón activado	500	-	3	240	Temperatura 50°C, degradación de fenol al 100%, remoción de COT 85%.	Zazo <i>et al.</i> , 2006
RB137 y RB49	200	Zeolita ZSM5	837	Lámpara UV	3	120	Remoción de color en 98% ambos casos.	Kusic <i>et al.</i> , 2007
RBB KN-R (250 mg/L)	4000	Zeolita ZSM5	1020	-	2.5	20	Remoción del colorante al 90%.	Chen <i>et al.</i> , 2008
Atrazina (1 mg/L)	10	Zeolita ZSM5	500	Lámpara UV	3	30	Degradación de atrazina al 99%.	Grcic <i>et al.</i> , 2009
RB137 (20 mg/L)	1490	Zeolita ZSM5	340	Lámpara UV	6	60	Remoción del colorante al 100%, remoción de COT al 81.1%.	Aleksic <i>et al.</i> , 2010

3.2.3 Catalizadores heterogéneos tipo Fenton

Se han llevado a cabo diversos estudios dirigidos a elaborar y evaluar el desempeño de catalizadores heterogéneos en procesos tipo Fenton. Como se mencionó anteriormente, estos catalizadores están constituidos por un sólido poroso sobre el que se introduce o deposita la fase activa que promueve la descomposición de H_2O_2 en radicales $\cdot OH$. Dicha fase activa, está constituida por metales de transición y distintas especies de hierro (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^0 , Fe_2O_3 , $FeOOH$). Habitualmente se trata de óxidos de hierro, ya que diversos autores han determinado que el óxido de hierro presenta actividad catalítica en su superficie (Giordano *et al.*, 2007; Xue *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010; Navalon *et al.*, 2010).

Los sólidos porosos en los que generalmente están soportados pueden ser carbón activado, alúmina, sílice, tamices moleculares mesoporosos, zeolitas, arcillas o resinas de intercambio iónico (Moura *et al.*, 2005; Navalon *et al.*, 2010). El uso de tamices moleculares porosos como soportes para los iones de hierro (como la zeolita) brinda como principales ventajas su alta área superficial, alta uniformidad y fácil control de distribución de tamaño de poros.

Morales (2013), realizó una investigación del número de publicaciones en las que utilizan catalizadores de óxidos de hierro soportados, como se puede observar en la Figura 3.4 el soporte más utilizado es la zeolita ZSM-5.

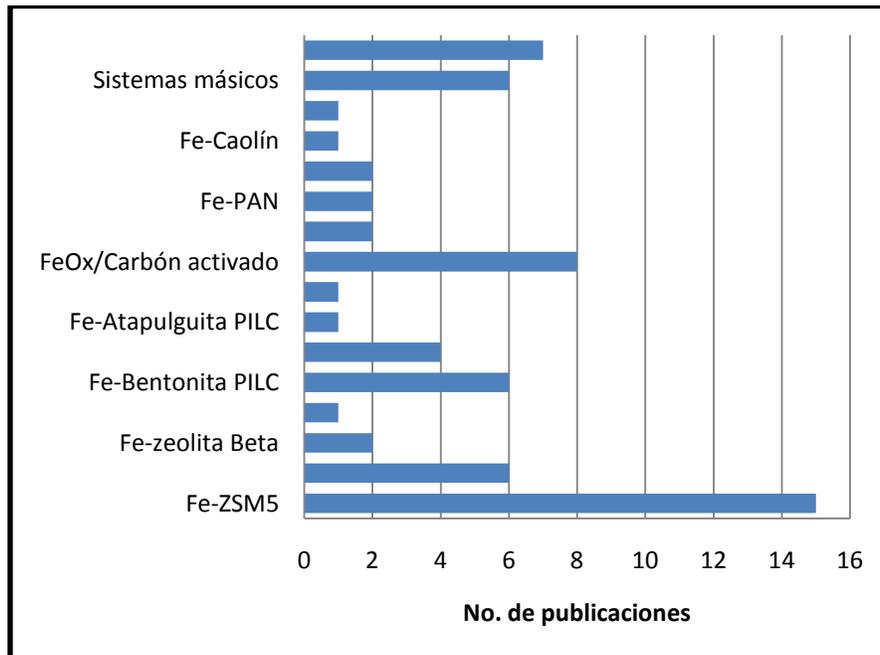


Figura 3.4. Número de publicaciones de catalizadores de óxidos de hierro soportados (Morales, 2013).

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de gran importancia en la industria química por sus múltiples aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Una de las zeolitas más utilizadas en el tratamiento de aguas ha sido la ZSM-5, principalmente con Fe como fase activa. Esta zeolita presenta un tamaño de poro intermedio (0.5 nm) y se caracteriza por su contenido relativamente bajo de Al.

Las zeolitas son capaces de realizar intercambio selectivo de iones, pueden adsorber una gran cantidad de moléculas gracias a su extensa área interna viéndose limitada únicamente por el tamaño de poro, pueden ser utilizadas como catalizadores ácidos sólidos, y como tamices moleculares debido a que tienen un tamaño de poro uniforme y son estables siempre y cuando se mantengan a una temperatura y pH adecuados (metaestables). El uso de zeolitas como soporte de los catalizadores tipo Fenton es muy prometedor, ya que reúne una serie de características, como su habilidad para adsorber pequeñas moléculas orgánicas que las colocan por encima de los demás materiales de soporte (Medina, 2010).

Con el fin de mejorar la actividad catalítica de los catalizadores sólidos, considerando el incremento de algunas propiedades de este tipo de materiales, se ha disminuido su tamaño a escala nanométrica. Las nanopartículas, nanoestructuras y *nanoclusters* se han convertido en un tema de creciente interés debido a las diferentes propiedades que presentan en comparación con su contraparte microscópica. En lo que respecta a las nanopartículas de metales, han demostrado tener utilidad como catalizadores las dimensiones nanométricas de los metales afectan la actividad catalítica. Se consideran nanopartículas a estructuras con un tamaño < 100 nm y menos de 900 átomos (Medina, 2011). Se ha propuesto el uso de este tipo de catalizadores para dar solución a las desventajas que tiene el proceso clásico (Kuznetsova *et al.*, 2004).

En un estudio realizado por Milojevic *et al.*, (2007) compararon diferentes materiales zeolíticos para la oxidación del colorante azul de metileno (FeAPO, FeBEA, FeY, FeZSM-5) y observaron un mejor comportamiento utilizando el catalizador FeZSM-5 preparado por intercambio iónico. Atribuyen este comportamiento debido a que la actividad de la especie activa en la zeolita depende de su posición y coordinación en la estructura.

Por otra parte, Chen *et al.*, (2008) reportaron eficiencias catalíticas similares o mayores en comparación con el reactivo de Fenton homogéneo al utilizar zeolita ZSM-5 como soporte de las especies de hierro en la decoloración de reactivo Azul brillante KN-R. Lo anterior lo atribuyeron a la casi nula pérdida del catalizador estabilizado por el campo electrostático de la estructura de la zeolita.

Un estudio previo realizado por Morales (2013), muestra que para la inactivación de huevos de *Ascaris suum* se tiene una eficiencia del 85% utilizando el proceso Fenton heterogéneo en el cual se sintetizó un nanocatalizador de Fe-ZSM5 por el método de intercambio iónico. También en dicho estudio se observó que la lixiviación de Fe en el efluente tratado es casi nula. Por tal motivo en este trabajo se utilizaron nanopartículas de óxidos de hierro soportadas en zeolita ZSM-5 para su aplicación como catalizadores.

Gonzalez-Olmos *et al.*, (2011), establecieron un posible mecanismo de reacción del proceso Fenton heterogéneo utilizando un catalizador de Fe-zeolita. La Figura 3.5 muestra la representación del mecanismo, en donde átomos aislados de Fe(III) enlazados a la superficie de la zeolita serán reducidos a Fe(II) por acción del H_2O_2 y/o HOO^{\bullet} formado previamente por la reacción del H_2O_2 con el Fe(III). Después, el Fe(II) enlazado a la

superficie puede, por una parte, reaccionar con el H_2O_2 para formar Fe(III) enlazado a la superficie y liberar $\cdot\text{OH}$ como especies reactivas. Por otra parte, esta reacción puede dar lugar a la formación de especies Fe(IV) en la superficie, que directamente pueden oxidar sustratos orgánicos, por lo cual el hierro es reciclado a Fe(II) enlazado a la superficie.

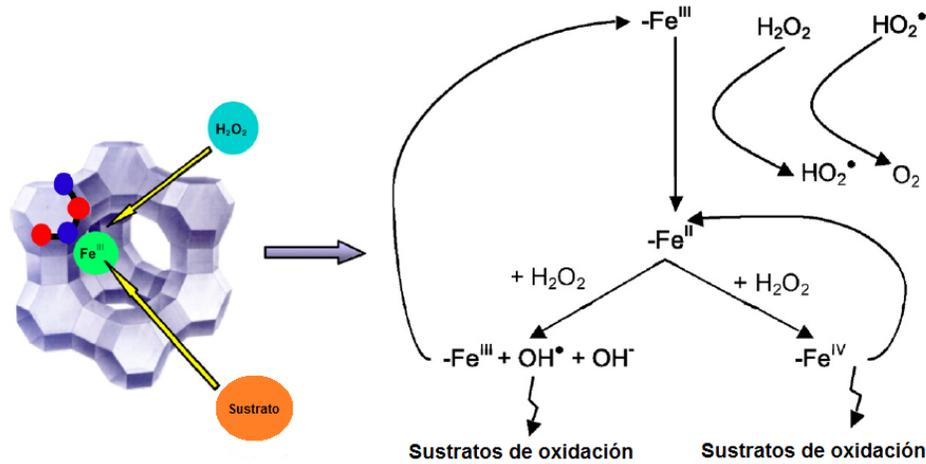


Figura 3.5. Representación del mecanismo de reacción propuesto para el proceso Fenton heterogéneo con un catalizador de Fe-zeolita.

3.2.3.1 Síntesis de nanocatalizadores de Fe-ZSM5

Se ha reportado una amplia variedad de métodos de síntesis para los sistemas hierro-zeolita, en la Figura 3.6 se muestra el número de publicaciones de los principales métodos utilizados para la preparación de nanocatalizadores de óxidos de hierro (Morales, 2013).

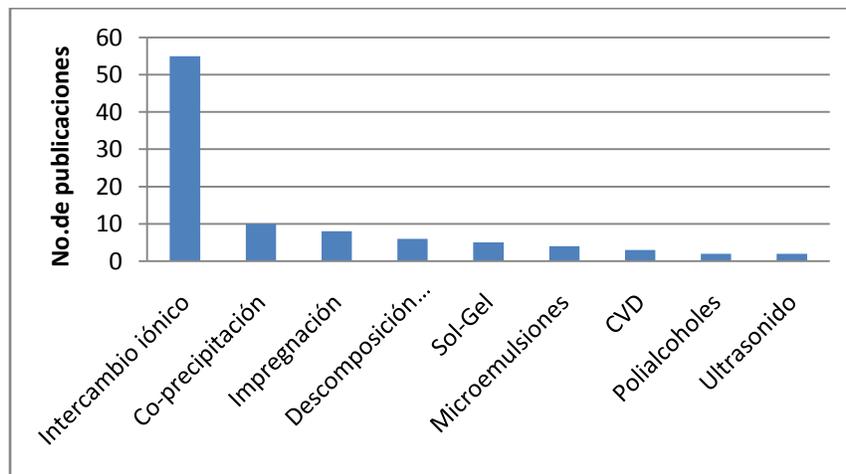


Figura 3.6. Número de publicaciones de los métodos de preparación de nanocatalizadores de óxidos de hierro (Morales, 2013).

Las principales características de los tres métodos más reportados son:

- Intercambio iónico: permite tener un mayor control en la distribución de especies de hierro. También aprovecha las propiedades de las zeolitas en cuanto a intercambio iónico (Medina, 2010).
- Co-precipitación: presenta una amplia distribución de tamaño en las partículas metálicas con relativamente baja estabilidad (García Ferreas *et al.*, 2005).
- Impregnación: económico y rápido, pero sin control del tamaño ni de la dispersión de partículas (Nagao *et al.*, 2007; Hao *et al.*, 2006).

Como se puede observar, entre estos métodos el más destacado es la síntesis mediante intercambio iónico, este método puede ser llevado a cabo en estado sólido, medio acuoso o por sublimación, de los cuales el utilizado en este trabajo es en medio acuoso debido a que permite un adecuado control en la distribución de especies de hierro a diferencia de los otros procesos (Medina, 2010).

3.2.4 Parámetros fisicoquímicos indicadores de la eficiencia de los procesos de oxidación de compuestos orgánicos

Una serie de parámetros analíticos fundamentales a lo largo de todo el proceso global de tratamiento deben ser medidos. Las variables que se emplean comúnmente para describir la eficiencia de la oxidación es la reducción del valor de parámetros globales como la concentración de Carbono Orgánico Disuelto (COD) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Métodos como la cromatografía líquida de alta resolución con detector ultravioleta (HPLC-UV) se utilizan para cuantificar los contaminantes de interés y otros parámetros relacionados con el proceso de oxidación química (concentración de hierro, la concentración de H_2O_2 y pruebas de biodegradabilidad).

3.2.4.1 Carbono Orgánico Disuelto (COD)

El COD representa el contenido de compuestos orgánicos disueltos en una muestra acuosa. El seguimiento del COD es una práctica habitual en los procesos de degradación, ya que es una medida del grado de mineralización alcanzado en cada momento del proceso, el valor medido de COD permite informar acerca de la formación de productos de transformación (Oller, 2008). También cuando se tiene una mezcla compleja, como el agua en estudio, se puede disponer de este parámetro que engloba todos los compuestos orgánicos presentes en la muestra. Por tal motivo, este parámetro fue elegido para medir los compuestos oxidables de las muestras obtenidas.

3.2.4.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO determina la cantidad de oxígeno requerida para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. La medida de la DQO da una idea de la evolución del grado de oxidación de los compuestos de la muestra (Oller, 2008). Pero para muestras como las que se tienen es este estudio, la DQO no es buena referencia debido a que sufre

interferencias por la presencia de sustancias inorgánicas susceptibles a ser oxidadas, estas interferencias también son medidas y se reflejan en el valor final.

3.2.4.3 Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)

La cromatografía líquida de alta resolución con detector ultravioleta (HPLC-UV) es una técnica ampliamente utilizada para el seguimiento de procesos de degradación de contaminantes orgánicos. Esto se debe a su gran sensibilidad en determinaciones cuantitativas y a su especial capacidad para la separación de compuestos polares y no volátiles (Oller, 2008). Es aplicable para la determinación de diversos contaminantes ambientales. Permite un fácil seguimiento de la cinética de degradación de uno o varios compuestos. Las muestras pueden ser inyectadas sin necesidad de utilizar complejos procesos de pre-tratamiento que puedan alterar su composición.

3.2.4.4 Evaluación Ecotoxicológica

Otro parámetro con el cual se puede medir la eficiencia de los procesos de oxidación avanzada son las pruebas de toxicidad realizadas al efluente del proceso aplicado (Rizzo, 2011). Un ensayo o prueba de toxicidad es una prueba para establecer la naturaleza y la magnitud del efecto que producirá un agente dado cuando los organismos o sistemas biológicos son expuestos a él (INE, 2009).

Se han evaluado los efectos de toxicidad sobre organismos con pruebas específicas que abarcan tanto efectos agudos como efectos crónicos. Los grupos de organismos típicamente utilizados en pruebas de toxicidad incluyen invertebrados, microorganismos, peces, plantas y algas (Rizzo, 2011). Los principales parámetros usados para reportar los estudios ecotoxicológicos son el índice de crecimiento, las tasas de reproducción, mortalidad, inmovilización, alteraciones histopatológicas, alteraciones morfológicas y respuestas psicológicas.

Se han realizado diversas pruebas de toxicidad para aguas con contaminantes emergentes tratadas por diferentes procesos de oxidación avanzada, organismos como *V. fischeri*, *D. magna* y alga *P. subcapitata* han sido utilizados en pruebas de toxicidad para agua contaminada con fármacos y tratada por POA's, entre estos se encuentran: diclofenaco, ibuprofeno y naproxeno en concentraciones que van de 0.8 hasta 200 mg/L (Mendez-Arriaga et al., 2008; Coelho et al., 2009; Rizzo et al., 2009; Rizzo, 2011). El organismo objetivo para aplicar en las pruebas de toxicidad debe ser elegido de acuerdo a la utilización final del agua tratada.

En este trabajo se realizaron pruebas de toxicidad con plantas, este tipo de pruebas basadas en plantas han sido utilizadas para evaluar la toxicidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Wieczorek y Wieczorek 2007; Di Salvatore et al., 2008; Rizzo, 2011), nanopartículas (Lin y Xing, 2007), así como suelos contaminados (Zorring et al., 2010). También se han realizado estas pruebas después del tratamiento de agua residual urbana e industrial (Hernando et al., 2005; Palácio et al., 2009).

En específico, se realizaron las pruebas de toxicidad con semillas de lechuga (*Lactuca Sativa*). Esta es una prueba estática de toxicidad aguda (120 horas de exposición) en el

que se pueden evaluar los efectos fitotóxicos de compuestos puros o de mezclas complejas en el proceso de germinación de las semillas y en el desarrollo de las plántulas durante los primeros días de crecimiento. Esta prueba puede ser aplicada para la evaluación de la toxicidad de compuestos puros solubles, de aguas superficiales (lagos, ríos, etc.), aguas subterráneas, aguas para consumo humano, aguas residuales domésticas e industriales además de lixiviados de suelos, sedimentos, lodos u otras matrices sólidas (Castillo, 2004). Sus principales ventajas son:

- Es fácil de manipular y almacenar, tiene bajo costo y no requiere equipamiento sofisticado.
- Permite evaluar la fitotoxicidad de muestras coloreadas o con elevada turbiedad de manera directa y sin necesidad de filtración previa, reduciéndose así las interferencias debidas al pretratamiento y simplificando el procedimiento de prueba.

La información generada a partir de esta prueba de toxicidad proporciona datos acerca del posible efecto de los contaminantes en las comunidades vegetales cercanas a las márgenes de cuerpos de agua contaminados o regados con aguas residuales (esto es una práctica común en México).

Este ensayo de toxicidad ha sido recomendado y aplicado por diferentes organismos de protección ambiental para la evaluación ecotoxicológica de muestras ambientales y compuestos puros (US EPA, 1989; Castillo, 2004).

El punto final para la evaluación de los efectos fitotóxicos es determinar la inhibición en la germinación y la inhibición en la elongación de la radícula y del hipocotilo (Figura 3.7).

Los efectos cuantificados sobre la elongación de la radícula y del hipocotilo son efectos subletales, por lo que se pueden observar los efectos biológicos de las sustancias químicas presentes en el agua. La inhibición en la germinación puede considerarse como un efecto letal (siempre y cuando se tenga la viabilidad de la semilla).

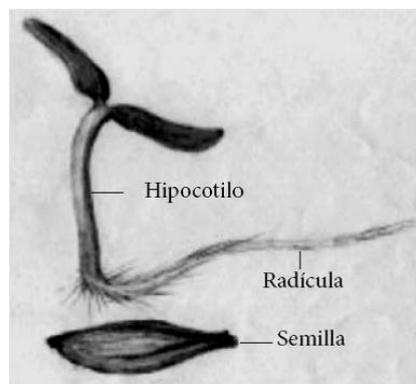


Figura 3.7. Morfología de la semilla y plántula de lechuga *Lactuca sativa* (Castillo, 2004).

3.2.5 Dosimetría con ácido salicílico

Para poder medir la producción de radicales $\cdot\text{OH}$, recientemente se han desarrollado técnicas en las que se emplean compuestos orgánicos como trampas (dosímetros) de radicales $\cdot\text{OH}$ formando aductos para su posterior determinación y cuantificación. La principal dificultad de detección de los radicales libres es su tiempo de vida media (10^{-9} s en el caso de los radicales $\cdot\text{OH}$). Prácticamente impiden su medición directa (Mezyk *et al.*, 2009; Hu *et al.*, 2008). Por tanto, es necesario introducir al sistema en estudio un compuesto específico que reaccione con los radicales para que consuma o atrape y forme un compuesto más estable y pueda ser detectado por técnicas convencionales (Bačić *et al.*, 2008). Los métodos de detección incluyen cromatografía líquida con detección electroquímica y espectroscopia de masas, cromatografía de gases con espectrometría de masas, electroforesis capilar, resonancia electrónica y quimioluminiscencia (Cheng *et al.*, 2002).

En este estudio se utilizó la técnica dosimétrica con ácido salicílico ya que ofrece las siguientes ventajas (Martínez-Tarifa *et al.*, 2010):

- Los dosímetros orgánicos son específicos. Así, los productos hidroxilados medidos son productos exclusivamente de la acción de radicales $\cdot\text{OH}$.
- Los productos obtenidos con la dosimetría de ácido salicílico pueden ser fácilmente separados por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y detectados por una red de diodos o un detector de fluorescencia inducida.
- La débil acidez del ácido salicílico puede utilizarse para controlar la concentración relativa de neutro/iónico ácido salicílico por ajuste del pH.
- El ácido salicílico es una sustancia no polar y soluble ligeramente. Por tanto es posible llegar a una concentración relativamente alta de dosímetro, con la subsecuente protonización de la forma iónica (por disminución de pH).

La constante de velocidad de reacción del ácido salicílico con radicales $\cdot\text{OH}$ en medio acuoso es de $2.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. El ácido salicílico reacciona con los radicales $\cdot\text{OH}$ produciendo derivados hidroxilados (ácido 2,5 dihidroxibenzoico y el 2,3 dihidroxibenzoico) y otros productos tales como la fisión del anillo y productos de descarboxilación (por ejemplo, ácido oxálico y maleico, catecol e hidroquinona). De la concentración total de los derivados hidroxilados, se pueden calcular las moles de los radicales $\cdot\text{OH}$ usados para la hidroxilación y así estimar su concentración.

3.2.6 Modelos cinéticos de reacción

Las reacciones fotocatalíticas generalmente obedecen al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood el cual es reducido a cinéticas de pseudo-primer orden o de orden cero dependiendo de las condiciones de la reacción (Klavarioti *et al.*, 2009).

La ecuación 3.16 muestra el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Martínez *et al.*, 2011):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{LH} \theta = k_{LH} \frac{K_{LH} C}{1 + K_{LH} C} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.16}$$

Donde C es la concentración del fármaco en el equilibrio, k_{LH} ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) es la constante cinética de velocidad por unidad de área de la superficie y θ (cm^2) representa la superficie del fotocatalizador cubierta por el contaminante. K_{LH} es la constante de Langmuir-Hinshelwood. A concentraciones bajas, $K_{LH}C$ puede despreciarse dado que $K_{LH}C \leq 1$ y la ecuación se puede simplificar:

$$r = k_{app}C \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.17}$$

En donde $k_{app} = k_{LH}K_{LH}$ es la constante cinética aparente de pseudo-primer orden.

Por otra parte, Chan y Chu (2003), reportan un modelo cinético de reacción para el proceso Fenton clásico en la remoción de atrazina. El modelo derivado de este estudio se muestra en la ecuación 3.18:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.18}$$

Donde:

- C= Concentración remanente del contaminante (mg/L).
- t= tiempo de reacción (min)
- C₀= Concentración inicial del contaminante (mg/L).
- ρ= velocidad de oxidación (mg/L min)
- σ= capacidad máxima de oxidación (adimensional)

Para resolver las constantes, se puede linealizar a:

$$\frac{t}{1-C/C_0} = \rho + \sigma t \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.19}$$

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental del presente trabajo se dividió en cuatro etapas principales, las cuales se ilustran en la Figura 4.1. Las pruebas de síntesis del nanocatalizador y de oxidación se realizaron a nivel laboratorio. El reactor de oxidación fue operado a régimen discontinuo.

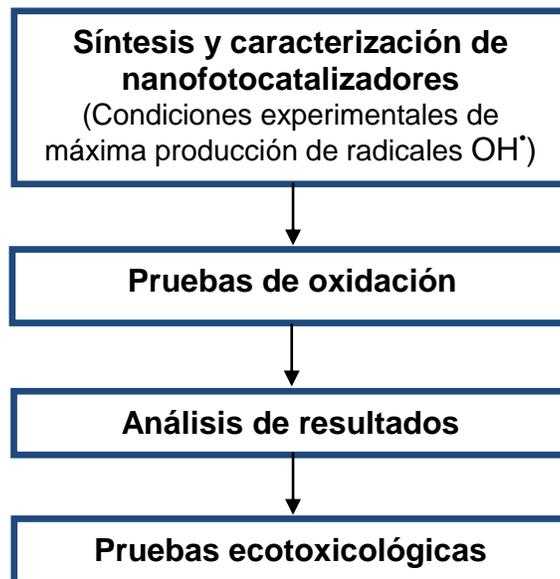


Figura 4.1. Diagrama de flujo de la metodología experimental.

4.1 Síntesis y caracterización del nanocatalizador (NanocatFeZSM5)

En esta etapa se llevó a cabo la síntesis y caracterización fisicoquímica y de propiedades fotocatalíticas del nanofotocatalizador. Como parte de esto se realizaron pruebas de actividad fotocatalítica basadas en un diseño de experimentos y utilizando un método dosimétrico con ácido salicílico como dosímetro para determinar las condiciones experimentales de máxima producción de radicales hidroxilo.

4.1.1 Síntesis del NanocatFeZSM5

La síntesis del nanocatalizador se realizó mediante el método de intercambio iónico en medio acuoso, ya que permite tener un mejor control de la distribución de especies.

4.1.1.1 Materiales y reactivos

Se empleó una zeolita sódica comercial ZEOcat PZ-2/25 de la marca ZEOCHEM y cristales de cloruro de hierro tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) grado analítico de J.T. Baker. Para ajustar pH de los sistemas se utilizó ácido clorhídrico (HCl) 2 N e hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 N. La agitación se realizó en un termo orbital Barnstead Lab-Line Max Q 4000. La calcinación se llevó a cabo en una mufla marca Thermoscientific.

4.1.1.2 Método experimental

El método utilizado para la síntesis del nanocatalizador Fe-ZSM5 es reportado Morales (2013) y se describe a continuación:

- En 200 mL de agua bidestilada a pH 2.2, se adicionaron 2 g de zeolita sódica (Na-ZSM5, Si/Al = 12) y se colocaron en matraces Erlenmeyer; estos matraces fueron forrados con aluminio debido a que el hierro es un compuesto fotosensible.
- Se colocaron en agitación a 250 rpm y en calentamiento a 80°C.
- Por separado, se preparó una solución de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a concentración de 0.2 M utilizando agua bidestilada (solución madre), de la cual se tomaron los volúmenes correspondientes a adicionar a los matraces para obtener la relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Al} = 0.279$.
- Después de 44.8 min de intercambio se recuperó la zeolita mediante filtración al vacío. La torta resultante se re-suspendió en 500 mL de agua bidestilada y se colocó en agitación (250 rpm) durante 1 hora para retirar cualquier exceso de iones de hierro no intercambiados.
- La mezcla se filtró nuevamente y el sólido resultante se secó a temperatura ambiente durante 24 h.
- Finalmente, el sólido recuperado se calcinó a una temperatura de 320°C por 2.8 h en atmosfera de aire estático.

4.1.2 Caracterización del NanocatFeZSM5

Con el fin de mejorar la eficiencia de producción de radicales $\cdot\text{OH}$ del nanocatalizador sintetizado por Morales (2013), en este estudio se evaluaron sus propiedades fotocatalíticas. Para ello se realizó una caracterización óptica (determinación de la energía de fotoexcitación) y se midió su actividad fotocatalítica (producción de radicales $\cdot\text{OH}$).

4.1.2.1 Caracterización fisicoquímica y óptica

La caracterización del nanocatalizador sintetizado se llevó a cabo midiendo las siguientes características:

Tabla 4.1. Características a determinar del nanocatalizador sintetizado.

Características	Técnica analítica
Contenido de hierro	Absorción Atómica (AA)
Propiedades texturales (área específica superficial y volumen poroso)	Adsorción física de N_2
Energía de fotoexcitación (<i>Band gap</i>)	Espectroscopia de reflectancia difusa UV/Vis

El contenido de hierro del nanocatalizador se midió con un espectrofotómetro Spectra AA (Varian), modelo 220 FS, equipado con flama de aire/acetileno. Las propiedades texturales de las partículas se midieron en un equipo Bel-Sorp mini II, Bel-Japan Inc.

Se determinó el espectro de absorción del NanocatFeZSM5 en un intervalo de 200 a 2500 nm con un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 500 scan, con el fin de determinar el *band gap* (ancho de banda de energía prohibida o energía de fotoexcitación, E_g) utilizando la ecuación de Kubelka-Munk.

Las propiedades ópticas de varios materiales se determinan a partir de las reflectancias difusas y la ecuación de Kubelka-Munk (Rincon *et al.*, 2005):

$$\frac{\alpha}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R} \dots\dots\dots \text{Ecuación 4.1}$$

En donde, α y s son los coeficientes de absorción y de dispersión, respectivamente y R la reflectancia difusa. Asumiendo que los materiales en estudio son semiconductores indirectos, como el dióxido de titanio (TiO_2 , el fotocatalizador con mayor número de aplicaciones en tratamiento de aguas), su *band gap* (E_g) se obtiene por medio de la siguiente ecuación:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^2 \dots\dots\dots \text{Ecuación 4.2}$$

En donde A es la absorbancia, h es la constante de plank y v es frecuencia. Entonces, una grafica modificada de la función Kubelka-Munk $(\alpha E/s)^{1/2}$ frente a la energía de excitación (E) proporciona la determinación del band gap.

4.1.2.2 Actividad fotocatalítica: determinación de las condiciones de máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$

Se llevó a cabo la determinación de las condiciones de máxima producción global de radicales $\cdot\text{OH}$ para el proceso Foto-Fenton heterogéneo utilizando la técnica de dosimetría con ácido salicílico. Con los resultados de los valores óptimos obtenidos, se realizaron las pruebas de oxidación de los contaminantes farmacéuticos.

4.1.2.2.1 Materiales y reactivos

Para llevar a cabo las pruebas de generación de radicales hidroxilo se utilizó un equipo de simulación solar SUNTEST CPS+ ATLAS (figura 4.2) con luz de arco de Xe filtrada. Este equipo cuenta con control de temperatura en la cámara de irradiación y control de potencia irradiada en un intervalo de 250 a 750 W/m^2 . Para mantener la homogeneidad de la reacción, en la parte de abajo del simulador se colocó un agitador orbital Barnstead Lab-Line SHKE 2000 (Figura 4.2).

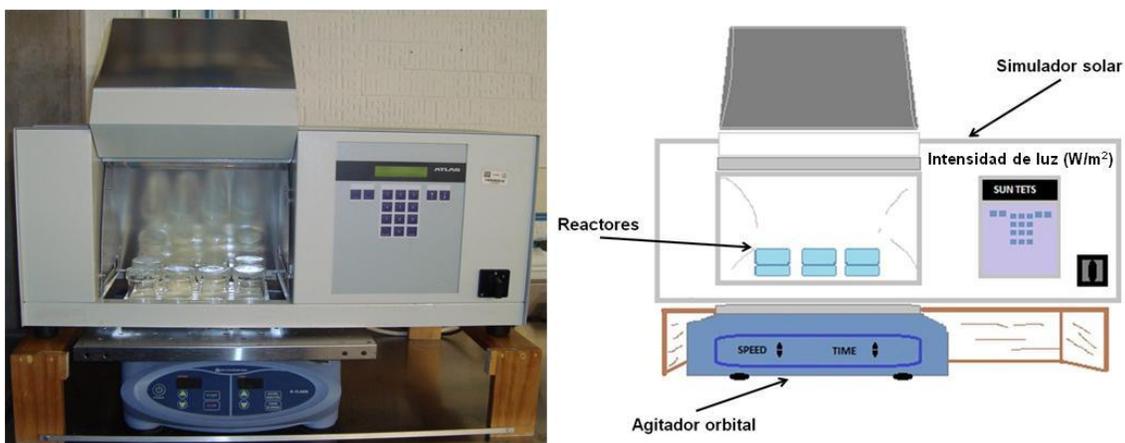


Figura 4.2. Esquema del equipo utilizado (simulador de luz solar, agitador orbital y reactores).

El reactor utilizado fue un vaso de precipitados de vidrio borosilicato (100 mL), con tapa del mismo material. Las características de este reactor se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Características del reactor utilizado.

Parámetro	Valor	Unidades
Volumen	80	mL
Área irradiada	0.027	m ²
Profundidad	3.5	cm
Volumen de Reacción	50	mL

El peróxido de hidrógeno utilizado (~30% en peso, J. T. Baker) fue estandarizado empleando el método iodométrico (Anexo A). El ácido salicílico (99 % de pureza), el 2,3 ácido dihidroxibenzoico (99 %) y el 2,5 ácido dihidroxibenzoico (98 %) se adquirieron de Sigma-Aldrich. El Metanol, acetonitrilo, ácido fosfórico y el agua fueron grado HPLC, marca Sigma-Aldrich. Para el ajuste de pH se empleó ácido clorhídrico (37% v/v, J. T. Baker) e hidróxido de sodio (> 99% Sigma Aldrich).

4.1.2.2.2 Selección de variables y sus intervalos

La selección de variables y sus intervalos se realizó tomando en cuenta los resultados de algunos parámetros obtenidos del muestreo y caracterización de agua residual producida en un hospital general de la Ciudad de México. También estas variables e intervalos se eligieron de acuerdo con la información para la oxidación de fármacos de la revisión bibliográfica presentada anteriormente. Los valores seleccionados se aplicaran tanto para el estudio de máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$ como para la oxidación de fármacos.

- **pH**

El valor inicial de este factor se mantuvo fijo y se seleccionó de acuerdo a los resultados del muestreo realizado del agua residual hospitalaria. El pH medido se encuentra entre 7 y 9. La información reportada en literatura indica un intervalo de 4 a 7 para la máxima descomposición del H_2O_2 (Kasiri *et al.*, 2008). De acuerdo a la investigación bibliográfica realizada en estudios en los cuales utilizan catalizadores soportados en zeolita ZSM5 el pH es 6 (Aleksic *et al.*, 2010), por otra parte, Morales (2013) utiliza pH 7 utilizando el nanocatalizador de Fe soportado en zeolita ZSM5. Una de las ventajas del proceso foto-Fenton heterogéneo es que opera a pH neutro de tal manera que el valor fijo seleccionado fue 7.

- **Dosis de H_2O_2**

La cantidad de H_2O_2 a adicionar se determinó a partir del cálculo estequiométrico de las moles de H_2O_2 necesarias para realizar la mineralización de los contaminantes seleccionados (tres anti-inflmatorios no esteroideos). Se tomaron en cuenta los mecanismos de foto-transformación de los contaminantes (Anexo B) y se consideró un exceso del 30% por el consumo de H_2O_2 en reacciones no productivas (Pimentel *et al.*, 2008). De los resultados de dichos cálculos (Anexo D) se tomaron como límites generales un máximo de 180 mg/L y un mínimo de 26 mg/L.

- **Relación másica Fe/H₂O₂**

Con base en el análisis de información reportada en literatura se utilizan diferentes relaciones Fe/H₂O₂, tanto másicas como molares. Kusic *et al.*, (2007) estudiaron diferentes relaciones molares (1:5 a 1:50), en este estudio encontraron que los mejores resultados se obtuvieron con la relación 1:50; otros autores como Aleksic *et al.*, (2010) estudian relaciones similares (1:10 a 1:40). Para este estudio se tomaron relaciones másicas de 1:50 como máximo y de 1:10 como mínimo.

- **Intensidad de la Luz**

El intervalo de la irradiación luz se definió a partir del análisis de información de los estudios realizados con sistemas heterogéneos tipo Foto-Fenton empleando equipos simuladores de luz solar. Diferentes autores reportan utilizar una irradiación promedio de 500 W/m² que corresponde al 50% de AM1 (intensidad de luz al mediodía de la radiación solar ecuatorial) (Mosteo *et al.*, 2006; Yuranova *et al.*, 2006; Tong *et al.*, 2011). Para el diseño experimental se seleccionó como valor máximo 500 W/m². Un valor de 0 W/m² fue considerado como mínimo con el fin de analizar el sistema en fase oscura.

- **Tiempo**

En el análisis de información reportada en literatura se pudo determinar que los tiempos en los que se obtiene la máxima degradación de fármacos oscilan entre 60 y 200 minutos, dependiendo de las diferentes condiciones aplicadas. Para la determinación de la máxima producción de radicales [•]OH, se utilizó como mínimo 60 minutos y se tomó como máximo 120 minutos. Para la oxidación de contaminantes farmacéuticos se realizaron cinéticas.

- **Dosis de ácido salicílico**

La selección de la concentración de ácido salicílico a utilizar para medir la producción de radicales [•]OH se basó en diferentes datos reportados en la literatura, en dichos estudios se utilizaron diferentes concentraciones de ácido salicílico (en solución con agua destilada) que van desde 250 µg/mL (Jen *et al.*, 1998) hasta 750 mg/L (Amin *et al.*, 2010). Martínez-Tarifa *et al.*, (2010), estudiaron concentraciones, en solución con agua destilada, a partir de 50 hasta 200 mg/L, demostraron que si todos los radicales [•]OH generados en el sistema reaccionan con el dosímetro, no se observarán cambios a la cuantificación de radicales [•]OH utilizando diferentes concentraciones del mismo. En otro estudio realizado por Arrojo *et al.*, (2007), utilizaron como concentración óptima 250 mg/L de ácido salicílico y mencionan que tener un exceso de este compuesto garantiza el efecto de la trampa (consumo de radicales [•]OH para su determinación y cuantificación) y minimiza la recombinación de los radicales [•]OH. Con base en esos resultados, para este sistema en estudio, se eligió trabajar con una concentración de 200 mg/L de ácido salicílico.

4.1.2.2.3 Diseño experimental

Se utilizó un diseño central compuesto para las pruebas de producción de radicales, el cual permite optimizar las variables de respuesta con un número mínimo de experimentos así como analizar la interacción entre parámetros. El diseño central compuesto es una variante del diseño 2^k el cual está compuesto por una sección fraccionada del 2^k y un $2k$ axial (puntos estrella o puntos alfa) y un punto central. Por ello el número total de experimentos se estima a partir de la ecuación 4.3:

$$N = 2^k + 2k + n_c \dots \dots \dots \text{Ecuación 4.3}$$

Siendo:

- k : Número de factores en el diseño
- N: Número de observaciones experimentales
- n_c : Número de repeticiones del punto central

En la Tabla 4.3 se muestran cada una de las variables a evaluar y sus niveles. El factor de repuesta determinado en este caso fue la producción de los radicales $\cdot\text{OH}$.

Tabla 4.3. Factores a evaluar y sus niveles codificados y valores naturales para las pruebas de producción de radicales hidroxilo.

Factores	Nivel		
	-1	0	1
A: Dosis H_2O_2 (mg/L)	26	103	180
B: Fe/ H_2O_2 (másica)	1:10	1:30	1:50
C: Intensidad de luz (W/m^2)	0	250	500
D: Tiempo (min)	60	90	120

Por medio del programa *Statgraphics Centurion XV* se calcularon las combinaciones del diseño central compuesto centrado en las caras con 5 repeticiones en el punto central, el total de experimentos fue 29. En la Tabla 4.4 se presenta la matriz con valores codificados y valores naturales.

Tabla 4.4. Matriz experimental con valores codificados y valores naturales.

Exp	VALORES CODIFICADOS				VALORES NATURALES			
	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D
	H ₂ O ₂	Fe/H ₂ O ₂	Luz	Tiempo	H ₂ O ₂	Fe/H ₂ O ₂	Luz	Tiempo
1	1	1	-1	-1	180	01:50	0	60
2	-1	1	1	1	26	01:50	500	120
3	0	0	0	1	103	01:30	250	120
4	0	0	0	0	103	01:30	250	90
5	0	0	1	0	103	01:30	500	90
6	1	1	1	-1	180	01:50	500	60
7	-1	1	-1	-1	26	01:50	0	60
8	1	1	-1	1	180	01:50	0	120
9	-1	0	0	0	26	01:30	250	90
10	0	1	0	0	103	01:50	250	90
11	1	-1	-1	1	180	01:10	0	120
12	-1	1	-1	1	26	01:50	0	120
13	-1	-1	1	1	26	01:10	500	120
14	-1	1	1	-1	26	01:50	500	60
15	1	1	1	1	180	01:50	500	120
16	0	-1	0	0	103	01:10	250	90
17	0	0	0	0	103	01:30	250	90
18	1	-1	-1	-1	180	01:10	0	60
19	1	-1	1	1	180	01:10	500	120
20	-1	-1	1	-1	26	01:10	500	60
21	1	0	0	0	180	01:30	250	90
22	-1	-1	-1	-1	26	01:10	0	60
23	0	0	0	0	103	01:30	250	90
24	0	0	-1	0	103	01:30	0	90
25	0	0	0	0	103	01:30	250	90
26	-1	-1	-1	1	26	01:10	0	120
27	0	0	0	-1	103	01:30	250	60
28	0	0	0	0	103	01:30	250	90
29	1	-1	1	-1	180	01:10	500	60

4.1.2.2.4 Método experimental

Procedimiento:

- En el quipo de simulación solar se colocaron 8 reactores.
- En cada uno se adicionaron 50 mL de una solución de ácido salicílico (200 mg/L) a pH 7.
- Posteriormente, a estas soluciones se les agregó el NanocatFeZSM5 y el H₂O₂ de acuerdo a las dosis establecidas en el diseño experimental.
- El sistema se mantuvo en agitación a 200 rpm durante el tiempo establecido para cada experimento.

Al final de cada reacción se determinó el hierro residual por el método de tioglicolato de amonio y el peróxido de hidrógeno residual mediante el método colorimétrico de sulfato de titanio (Anexo A).

4.1.2.2.5 Técnica de cuantificación de derivados hidroxilados del ácido salicílico

Los derivados hidroxilados se cuantificaron por HPLC; λ_1 : 236 nm para el ácido salicílico y para el 2,5-dHBA y λ_2 : 246 nm para detectar el 2,3 d-HBA. La fase móvil para eluir estos compuestos fue MeOH:CH₃CN:Ac. Fosfórico (0.1%) 10:8:82. Con un volumen de inyección de 30 μ L y una velocidad de flujo programada. El equipo utilizado fue Agilent 1100 equipado con una columna ACE 5 C18-Ar (fenil) de 150 x 4.6 mm o equivalente y acoplado a un detector de arreglo de fotodiodos.

4.2 Pruebas cinéticas de oxidación avanzada

Las pruebas de oxidación avanzada realizadas fueron cinéticas en las que se utilizaron los valores óptimos de las variables del proceso (dosis de H₂O₂, relación másica de Fe/H₂O₂, intensidad de la luz y tiempo de reacción). En estas pruebas se evaluó la influencia de: 1) la concentración inicial del fármaco (de acuerdo a resultados del muestreo y caracterización del agua residual hospitalaria se eligieron tres concentraciones a estudiar 30, 120 y 210 mg/L) y 2) la contribución de cada componente del sistema de oxidación avanzada propuesto (peróxido de hidrógeno, nanopartículas de hierro y luz solar) a la eficiencia global de remoción de los fármacos. En este último caso se realizaron pruebas con cada componente por separado (peróxido de hidrógeno, nanopartículas de hierro y luz solar) y las combinaciones de dos y tres de los componentes, utilizando una concentración inicial de 30 mg/L (de acuerdo a los resultados de la influencia de la concentración inicial del fármaco) para cada fármaco seleccionado. Además de determinar COD y la concentración residual del fármaco a diferentes tiempos de reacción, al final de cada experimento, también se realizaron pruebas toxicológicas para tener un elemento adicional que permitiera determinar la eficiencia de cada componente y de sus combinaciones.

4.2.1 Selección de tres compuestos anti-inflamatorios y sus concentraciones

4.2.1.1 Criterios de selección de fármacos modelo

Para poder llevar a cabo la selección del contaminante a estudiar se plantearon diferentes criterios. Para este estudio se tomó como base la información proporcionada por el hospital en estudio sobre el consumo de medicamentos, partiendo de la hipótesis que los medicamentos más utilizados serán los que se encuentren en mayor proporción en el agua residual y datos de la revisión bibliográfica realizada. Los criterios fueron los siguientes:

- Con base en la información proporcionada por el hospital en estudio de los medicamentos consumidos en ese establecimiento se identificaron los mayormente consumidos.
- De acuerdo a una revisión de información, se determinó si los medicamentos mayormente consumidos se han identificado en aguas residuales urbanas y hospitalarias. Lo anterior para saber si representa un riesgo a la salud y al ambiente, tanto en México como en el mundo.
- También se revisó el grado de remoción del contaminante por procesos convencionales de tratamiento de aguas. Ya que si se degrada fácilmente con los procesos convencionales no sería necesario ni costeable utilizar un proceso de oxidación avanzada.
- De manera adicional se revisó si se ha estudiado su remoción por procesos de oxidación avanzada, cuáles procesos y su porcentaje de remoción. Lo anterior para determinar si el proceso propuesto en este trabajo presenta mayores ventajas y eficiencias.
- Se investigó para los medicamentos mayormente consumidos en el hospital en estudio, la existencia de un método de cuantificación por HPLC acoplada a detección con fotodiodos, equipo existente en el grupo de investigación en el que se realizó este estudio. La anterior es una técnica ampliamente utilizada para el seguimiento de los procesos de degradación de contaminantes orgánicos.
- Se determinó la facilidad para obtener los estándares cromatográficos. Es importante poder obtener los estándares de los contaminantes seleccionados para trabajar experimentalmente con ellos y medirlos por HPLC debido a que es un método de gran sensibilidad y exactitud.

4.2.1.2 Muestreo y caracterización de agua residual hospitalaria: determinación de los niveles de contenido orgánico a utilizar en las pruebas de oxidación

Con el fin de establecer las concentraciones a estudiar de los compuestos farmacéuticos, se realizó un muestreo y caracterización de agua hospitalaria, ya que como fue señalado anteriormente, este tipo de aguas contiene mayor concentración de contaminantes farmacéuticos. También se midió el caudal producido para estimar los costos de tratamiento utilizando el sistema de oxidación avanzada que se evaluó en este trabajo de tesis. El muestreo se realizó en un hospital general de la Ciudad de México.

En México el agua residual hospitalaria es vertida al alcantarillado sin ningún tratamiento y no se identificó información sobre sus características. En general, las aguas residuales hospitalarias son descargadas directamente al sistema de alcantarillado; en el muestreo de este estudio se siguió la metodología descrita en la NOM-002-SEMARNAT-1996. Se tomaron seis muestras simples durante una jornada de trabajo del hospital cada 2.5 horas por duplicado. En cada toma de muestra se midió el caudal del agua residual.

- La caracterización de las muestras consistió en la medición de diferentes parámetros fisicoquímicos y biológicos (Tabla 4.5). Los parámetros como la temperatura, pH y conductividad se midieron *in situ*. Los demás parámetros fueron medidos en el laboratorio de la Coordinación de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería, UNAM.

Tabla 4.5. Parámetros determinados en las muestras de agua hospitalaria.

Parámetro	Técnica o Método	Información obtenida
Temperatura	Medición directa con termómetro de mercurio	Temperatura de salida del efluente
pH	APHA 4500 HB (multiparametro)	Índice de acidez o alcalinidad
Conductividad	APHA 4500 HB (multiparametro)	Cantidad de especies iónicas en medio
Turbiedad	APHA 2130 B (turbidímetro)	Índice de sólidos suspendidos no sedimentados
Color	Method 8025 HACH	Índice de materia orgánica disuelta o metales que dan color a la muestra
COD	Standard Method 5220 D	Índice de materia orgánica disuelta e índice de nivel de mineralización
Absorbancia UV _{254 nm}	Standard Method 5910 D	Monitoreo de compuestos aromáticos presentes
ST, SST y SDT	Standard Method 2540 A, B, C	Medida indirecta de la cantidad de sólidos totales, suspendidos y disueltos
DQO	Standard Method 5220 D	Índice de materia orgánica e inorgánica capaz de oxidarse

El muestreo se realizó en un registro ubicado en el patio de servicio del hospital (coordenadas N 19° 17.432' W 099° 0.9589' Elevación 2296.7 m). En dicho registro se concentra el agua residual de las principales áreas del hospital. El agua fue sacada del registro con un dispositivo elaborado con materiales reciclados para sacar de una sola toma un litro de agua (Figura 4.3), estas muestras fueron colectadas en botellas ámbar de 1L (conservadas a 4°C) y posteriormente se determinó el caudal de descarga en el momento de la toma por el método de sección-velocidad.



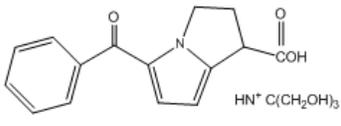
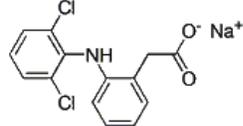
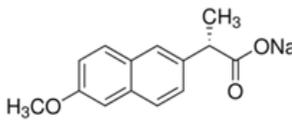
Figura 4.3. Muestreo del agua residual en un registro de hospital.

Se realizaron muestreos durante una semana completa (lunes-domingo) para poder determinar los cambios de las características del agua residual. Las muestras fueron colectadas cada 2.5 horas, desde las 7:00 y hasta las 19:30 horas. Se tomaron seis muestras simples y una compuesta por día. De igual manera se midieron los parámetros ya mencionados y el caudal en cada toma.

4.2.2 Materiales y reactivos

Los materiales y reactivos utilizados para las pruebas cinéticas de oxidación de contaminantes farmacéuticos, fueron los mismos descritos anteriormente para la dosimetría con ácido salicílico. Se utilizó el mismo volumen de reacción de 50 mL. Los fármacos utilizados fueron: diclofenaco sódico, ketorolaco trometamina (para fines prácticos se abreviara como ketorolaco) y naproxeno sódico (Sigma-Aldrich $\geq 99\%$). Las características de estos compuestos farmacéuticos se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Fármacos seleccionados y sus propiedades.

Nombre/Estructura química	Ketorolaco (trometamina)	Diclofenaco	Naproxeno
			
Nombre IUPAC	(±)-5-Bencil-2,3-dihidro-1H-pirrolizina-1-carboxílico ácido tris salt	Sal monosódica de 2-[(2,6-diclorofenil) amino] ácido benenoacético	(S) -6-Metoxi-alfa-metil-2-Naftalenacetato(-)-Sódico
Fórmula	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₆	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ Na
Masa molecular	255.27 g/mol	318.13 g/mol	252.27 g/mol
Punto de fusión	-	283-285 °C	153-154 °C
Solubilidad en agua	25 mg/mL	2.43 mg/mL	0.159 mg/mL
pKa	3.5	4.2	4.15
Toxicidad	Oral-rata LD50 189 mg/kg Oral-ratón LD50 293 mg/kg	Oral-rata LD50 53 mg/kg Oral-ratón LD50 95 mg/kg Oral-conejo LD50 157 mg/kg	Oral-rata LD50 248 mg/kg Oral-ratón LD50 360 mg/kg
Efectos secundarios	Efectos adversos reportados en los diferentes estudios clínicos realizados: Hemorragia gastrointestinal, recto-rragia, melena, náusea, úlcera péptica, dispepsia, diarrea, dolor gastrointestinal, Asma, disnea, palidez e hipertensión.	Dolor epigástrico, otros trastornos gastro-intestinales como náusea, vómito, diarrea. En ocasiones: cefalea, mareo o vértigo. Puede provocar abortos espontáneos.	Con la administración prolongada en animales ha resultado en necrosis papilar renal y otras patologías renales -anormales. En humanos se han presentado reportes de nefritis intersticial, hematuria, proteinuria, y ocasionalmente, síndrome nefrótico.

4.2.3 Método experimental

La metodología experimental fue la misma seguida anteriormente para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ y se utilizaron los valores óptimos obtenidos en las pruebas de dosimetría para la máxima producción de estos radicales (Tabla 4.7). Para poder establecer los mejores tiempos de oxidación de los contaminantes, se realizaron cinéticas a 20, 40, 60, 90, 120 y 150 minutos. Se utilizaron tres diferentes concentraciones, establecidas en cuanto a los resultados del muestreo y caracterización del agua residual hospitalaria (30, 120 y 210 mg/L), para cada uno de los fármacos.

Tabla 4.7. Valores utilizados para la degradación de contaminantes farmacéuticos.

Factores	Valores
Dosis H ₂ O ₂ (mg/L)	180
Fe/H ₂ O ₂ (máscica)	1:18
Intensidad de luz (W/m ²)	500

Procedimiento:

- Se prepararon soluciones de cada uno de los fármacos seleccionados a tres diferentes concentraciones (agregando 30, 120 y 210 mg del fármaco en 1 litro de agua destilada respectivamente) y se ajustaron a pH 7.
- En ocho fotoreactores se adicionaron 50 mL de la solución del fármaco (cada fármaco y cada concentración se realizó por separado).
- Éstos fueron colocados en el equipo de simulación solar.
- Posteriormente, a las soluciones se les agregaron las dosis de NanocatFeZSM5 y H₂O₂ establecidas en la Tabla 4.7.
- Finalmente se inició y se mantuvo la agitación a 200 rpm durante el tiempo establecido para cada reacción.

Los parámetros medidos al finalizar cada reacción fueron: pH, color, COD y concentración residual del contaminante por HPLC. También se tomaron en cuenta parámetros cinéticos; con los resultados obtenidos se aplicaron los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (Langmuir-Hinshelwood) y el modelo propuesto por Chan y Chu (2003), con el fin de determinar qué modelo describe mejor los valores obtenidos experimentalmente con el sistema en estudio (NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar).

4.2.4 Técnicas analíticas

4.2.4.1 Cuantificación de compuestos anti-inflamatorios

Para determinar la concentración del fármaco en el agua antes y después del tratamiento, se utilizó el método de cuantificación cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un detector de fotodiodos, equipo Agilent 1100 equipado con una columna C₁₈-Ar ACE 150 x 4.5 mm, utilizando las siguientes longitudes de onda para la detección de cada fármaco, λ : 275 nm para el diclofenaco, λ : 310 para el ketorolaco y λ : 230 nm para detectar el naproxeno. La fase móvil es CH₃CN-Ac. Fosfórico (0.1%). Con un volumen de inyección de 50 μ L y velocidad de flujo de 1.0 mL/min.

4.3 Pruebas ecotoxicológicas

Se utilizó una incubadora de temperatura controlada ($24 \pm 2^\circ\text{C}$), cajas petri de 60 mm, cartones adsorbentes Millipore de 45 mm y agua destilada.

Para este ensayo se utilizaron semillas de lechuga de la especie *Lactuca sativa*. Estas semillas fueron cultivadas en huertos orgánicos para garantizar que estuvieran libres de fungicidas o plaguicidas, los cuales afectarían el desarrollo de la plántula.

La técnica consistió en colocar cinco semillas en el medio absorbente previamente colocado en una caja petri y saturado con 2 mL de la solución en estudio evitando que se formen bolsas de aire y dejando espacio suficiente para su germinación, se realizó por triplicado para cada solución. En la Figura 4.4 se muestra un esquema de distribución de las semillas.

Las semillas se dejaron germinar en una incubadora a una temperatura de 24 ± 2 °C, por un periodo de 7 días, para este estudio fue el necesario aumentar el tiempo para poder observar el crecimiento en las semillas, ya que los parámetros a medir fueron la germinación de las semillas y la elongación de la radícula e hipocotilo de manera conjunta (medido en milímetros). La solución control utilizada fue agua destilada ya que es la que se utiliza en la preparación de las soluciones de fármacos en estudio.

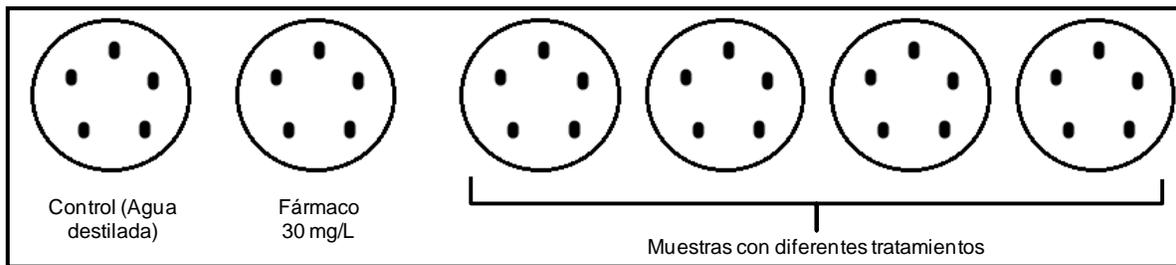


Figura 4.4. Esquema de distribución de semillas.

Se requiere hacer una prueba de viabilidad de las semillas para verificar que cada lote nuevo de semillas que se utilice tenga un porcentaje de germinación superior al 90%, sincronización en la germinación y baja variabilidad de la elongación de la radícula e hipocotilo ($CV < 30\%$).

Para poder realizar de la prueba, se debe de garantizar el poder germinativo \geq a 90%, de lo contrario, se debe aumentar el número de semillas por caja para obtener un número mínimo de 18 semillas germinadas.

Con los resultados obtenidos en las pruebas de germinación y elongación se llevó a cabo un análisis estadístico de los datos arrojados en cada caso, conjuntamente se utilizaron las siguientes ecuaciones (Sahagún, 2011):

$$TPG = \frac{NSG}{\text{No. total de semillas}} \times 100 \% \dots \dots \dots \text{Ecuación 4.4}$$

$$IC = \frac{EP_{\text{control}} - EP_{\text{muestra}}}{EP_{\text{control}}} \times 100 \% \dots \dots \dots \text{Ecuación 4.5}$$

Donde: TPG: Tasa promedio de germinación. NSG: Número de semillas germinadas.
IC: Inhibición del crecimiento. EP: Elongación promedio de la radícula e hipocotilo.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterización del NanocatFeZSM5

5.1.1 Caracterización fisicoquímica y propiedades ópticas

Las características fisicoquímicas del nanocatalizador se presentan en la Tabla 5.1. El contenido de hierro se midió para establecer la cantidad de catalizador a adicionar en las pruebas de oxidación y el área superficial para compararlo con el material sin tratamiento.

Tabla 5.1. Resultados de la caracterización del nanocatalizador.

CARACTERÍSTICA	RESULTADO
Contenido de hierro (% Fe m/m)	0.368 ± 0.032
Área superficial (m ² /g)	306.65 ± 41.92

Estudios anteriores reportan haber obtenido partículas de tamaño nanométrico utilizando el mismo método de síntesis (Medina, 2010; Morales, 2013) En el estudio realizado por Morales (2013), se obtuvieron resultados similares (porcentaje de contenido de hierro de 0.327 y un área de 363.5 m²/g) al del presente trabajo. Por otra parte, Medina (2010) obtuvo un porcentaje de hierro de 0.17, significativamente menor al obtenido en este estudio y un área similar (324.27 m²/g). El porcentaje de hierro obtenido es similar al valor reportado en otros estudios que utilizaron el mismo método de síntesis, Hartmann *et al.*, (2010) obtuvieron un porcentaje en peso de hierro de 0.33.

Comparando los resultados en cuanto al área superficial obtenida con la del material de soporte sin ningún tratamiento (400 m²/g), se puede observar que no disminuye de manera significativa, analizando los resultados obtenidos por los otros autores, el área está relacionada con el contenido de Fe y se puede decir que el método de síntesis utilizado no bloquea los poros de la zeolita. Como se había mencionado anteriormente, un área superficial mayor aumenta la actividad catalítica y por lo tanto la velocidad de oxidación.

Con los datos del espectro de absorción de luz de la muestra, se calculó la función de Kubelka-Munk y se trazó la gráfica en función de la energía de la luz incidente (Figura 5.1).

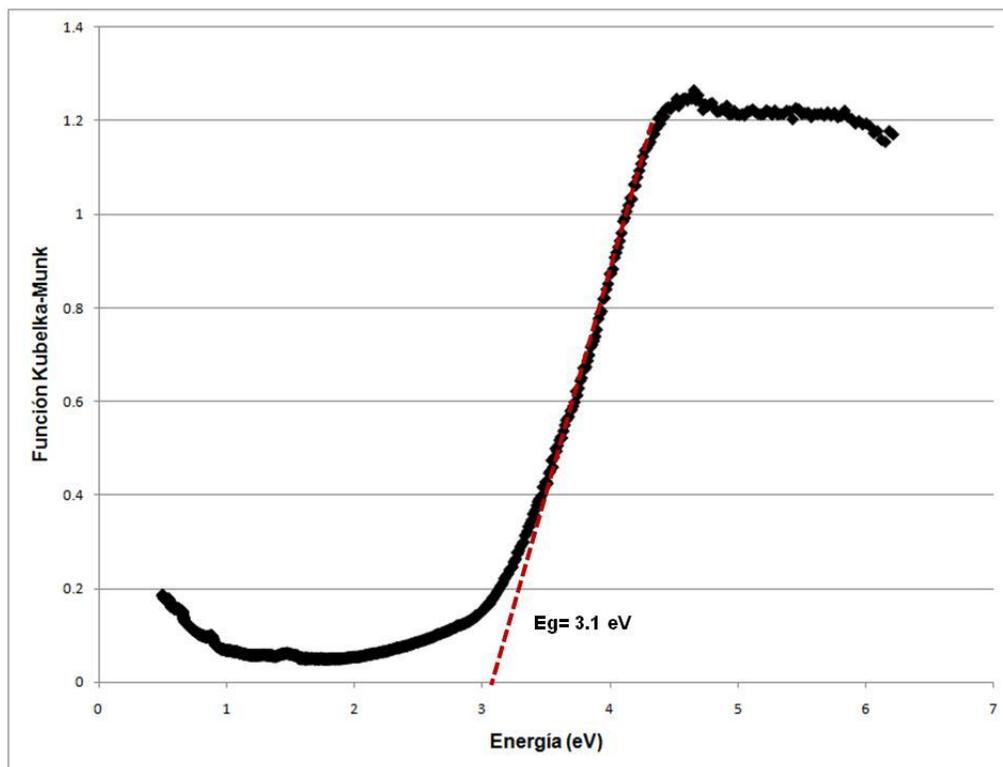


Figura 5.1. Función Kubelka-Munk en función de la energía del fotocatalizador evaluado en este estudio.

El valor del *band gap* o energía de fotoexcitación (E_g) se obtuvo extrapolando la parte lineal de la gráfica al eje de abscisas. La energía de fotoexcitación calculada para el NanocatFeZSM5 fue de 3.1 eV, este valor indica que este material tiene propiedades semiconductoras (con un valor mayor a 4 eV el material es denominado dieléctrico, si es cercano o igual a cero se denomina metal, en cualquier otra circunstancia es semiconductor) (Blesa y Blanco, 2005). El valor calculado es muy similar al reportado para el TiO_2 , $E_g = 3.2$ (Rincon *et al.*, 2005). Una característica importante de los fotocatalizadores es que la energía de fotoactivación del catalizador debe estar dentro del intervalo luz visible-UV cercano, necesariamente menor a 4.1 eV para poder aprovechar la luz solar; esto se debe a que cuando se irradia el material con fotones de energía igual o mayor a la de su ancho de banda es posible promover electrones de la banda de valencia hasta la banda de conducción generándose los pares electrón/hueco así, un material que posee un *band gap* pequeño se activa con una de longitud de onda mayor que un material que posee un *band gap* mayor (Li *et al.*, 2007).

5.1.2 Actividad fotocatalítica: determinación de las condiciones de máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos en cada una de las pruebas experimentales.

Tabla 5.2. Resultados obtenidos en las pruebas de producción de radicales $\cdot\text{OH}$.

Experimento	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D	Respuesta
	H_2O_2 (mg/L)	Fe/ H_2O_2 (mg/mg)	Luz (W/m^2)	Tiempo (minutos)	$\cdot\text{OH}$ (micromoles/L)
1	180	01:50	0	60	0.057
2	26	01:50	500	120	41.125
3	103	01:30	250	120	30.802
4	103	01:30	250	90	23.695
5	103	01:30	500	90	43.692
6	180	01:50	500	60	53.510
7	26	01:50	0	60	0
8	180	01:50	0	120	2.617
9	26	01:30	250	90	10.536
10	103	01:50	250	90	26.714
11	180	01:10	0	120	0.986
12	26	01:50	0	120	0
13	26	01:10	500	120	25.738
14	26	01:50	500	60	21.146
15	180	01:50	500	120	91.181
16	103	01:10	250	90	0
17	103	01:30	250	90	18.736
18	180	01:10	0	60	0
19	180	01:10	500	120	121.599
20	26	01:10	500	60	11.130
21	180	01:30	250	90	31.106
22	26	01:10	0	60	0
23	103	01:30	250	90	22.309
24	103	01:30	0	90	0
25	103	01:30	250	90	26.079
26	26	01:10	0	120	0
27	103	01:30	250	60	15.624
28	103	01:30	250	90	21.305
29	180	01:10	500	60	46.186

Para determinar si los datos obtenidos en la experimentación son válidos e identificar los factores que afectan significativamente al proceso se realizó un análisis de varianza (ANOVA). La Tabla 5.3 muestra los resultados, en la cual se compara el valor de p general con el valor p de cada factor y de las interacciones de los factores. Estos valores permiten observar los efectos que pueden tener los factores individuales o sus interacciones sobre la variable de respuesta (producción de OHs). Un valor p considerado estadísticamente significativo es el menor a 0.05 con un intervalo de confianza del 95%.

El valor de R^2 señala la variación en la variable respuesta atribuida a los factores de optimización, siendo mejor conforme el valor se acerca a la unidad. Para este estudio la R^2 fue de 0.944.

Tabla 5.3. Análisis de varianza de los resultados de las pruebas de dosimetría con ácido salicílico.

Factor/ combinación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Cociente F	Valor P
A: Dosis H ₂ O ₂	3135.47	1	3135.47	35.17	0
B: Fe/H ₂ O ₂	52.3969	1	52.3969	0.59	0.456
C: Intensidad de Luz	11332.4	1	11332.4	127.12	0
D: Tiempo	1538.18	1	1538.18	17.25	0.001
AA	14.6582	1	14.6582	0.16	0.6912
AB	136.949	1	136.949	1.54	0.2356
AC	2747.79	1	2747.79	30.82	0.0001
AD	420.681	1	420.681	4.72	0.0475
BB	66.8025	1	66.8025	0.75	0.4013
BC	0.0240648	1	0.0240648	0	0.9871
BD	59.2792	1	59.2792	0.66	0.4285
CC	29.9959	1	29.9959	0.34	0.5711
CD	1298.26	1	1298.26	14.56	0.0019
DD	58.9093	1	58.9093	0.66	0.4299
Error total	1248.1	14	89.15		
Total	22243.2	28			

En la Figura 5.2 se presenta el diagrama de Pareto donde se puede observar la influencia (positiva o negativa) de cada variable individual y sus interacciones. Un incremento de las variables con efecto positivo en la respuesta genera un incremento en la producción de radicales \cdot OH.

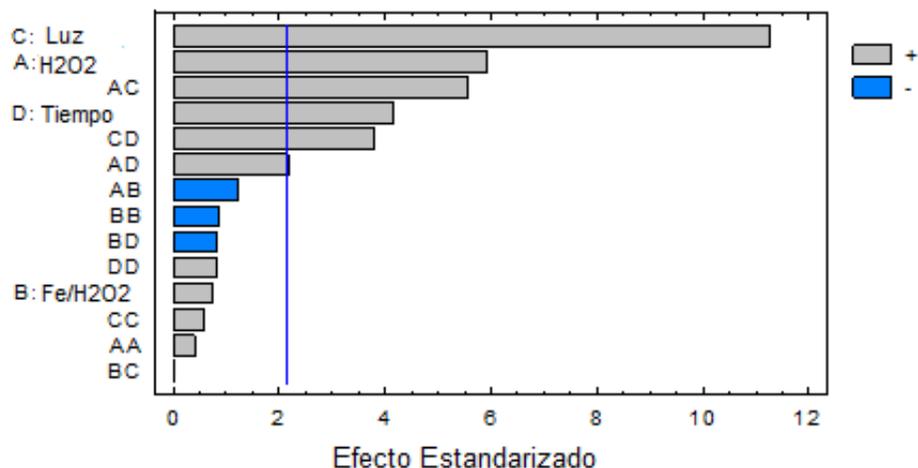


Figura 5.2. Diagrama de Pareto de las pruebas de dosimetría con ácido salicílico.

De acuerdo a lo anterior, las variables significativas, de mayor a menor influencia son:

- ✓ Factor C: Intensidad de luz
- ✓ Factor A: Dosis H₂O₂
- ✓ Interacción entre la dosis de H₂O₂ y la intensidad de luz
- ✓ Factor D: Tiempo
- ✓ Interacción entre la intensidad de luz y el tiempo

Como se puede observar, el factor de mayor influencia significativa es la intensidad de luz para la formación de radicales $\cdot\text{OH}$. Se puede ver que la relación Fe/H₂O₂ no tiene ninguna influencia en la producción de radicales; de acuerdo a las reacciones que se llevan a cabo en el proceso Foto-Fenton, la interacción de los tres componentes Fe, H₂O₂ y luz generan mayor cantidad de radicales, pero en este caso la generación de radicales depende más de la intensidad de luz aplicada, su reacción con el H₂O₂ adicionado y el tiempo en el cual se lleva la reacción. Jen *et al.*, (1998) encontraron que utilizando el proceso Fenton, lo más importante es mantener una relación de ácido salicílico/H₂O₂ de 5.0, ya que el H₂O₂ es el que juega el papel más importante para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$. Por otra parte, en este estudio se determinó que de igual manera el H₂O₂ tiene influencia, pero utilizando el proceso Foto-Fenton la luz tiene más. Así que combinando estos dos parámetros en la reacción, se puede obtener una mayor producción de radicales $\cdot\text{OH}$.

La ecuación o modelo matemático (obtenida con el mismo software) del modelo ajustado es la siguiente:

Producción de radicales $\cdot\text{OH}$ = 20.2511 + 13.1982 *Dosis H₂O₂ + 25.0914*Intensidad de luz + 9.24417*Tiempo + 13.1048*Dosis H₂O₂*Intensidad de luz + 5.12763*Dosis H₂O₂*Tiempo + 9.00784*Intensidad de luz*Tiempo.

Variando la dosis de H_2O_2 y la intensidad de la luz, que son los principales factores de influencia significativa sobre la producción de radicales $\cdot OH$, sin incluir a los otros factores y aplicando el modelo matemático obtenido se genera la superficie de respuesta estimada para la producción de radicales $\cdot OH$ (Figura 5.3).

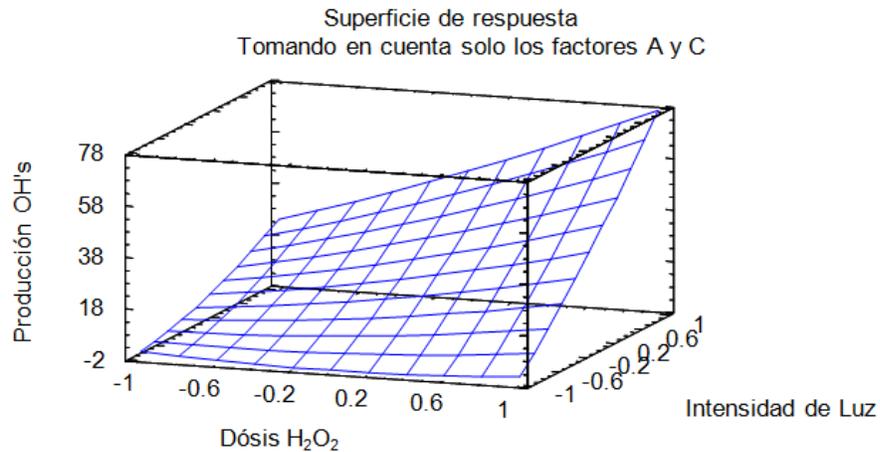


Figura 5.3. Superficie de respuesta de las variables significativas intensidad de luz y dosis de H_2O_2 para la producción de radicales $\cdot OH$.

De acuerdo a los resultados arrojados por el software, los valores óptimos estimados de los factores evaluados para una máxima producción de radicales $\cdot OH$ se muestran en la Tabla 5.4. Estos valores óptimos se encuentran entre los valores mínimos y máximos establecidos en los niveles, -1 y 1 respectivamente.

Tabla 5.4. Valores óptimos de las variables o factores para la máxima producción de radicales $\cdot OH$ utilizando el sistema evaluado de oxidación avanzada.

Factores	Valores	
	Codificado	Natural
Dosis H_2O_2 (mg/L)	1	180
Fe/ H_2O_2 (másica)	-0.307	1:18
Intensidad de luz (W/m^2)	0.999	500
Tiempo (minutos)	1	120

5.2 Pruebas cinéticas de oxidación avanzada

5.2.1 Selección de 3 compuestos anti-inflamatorios y sus concentraciones

5.2.1.1 Selección de fármacos modelo

De acuerdo con la información proporcionada por el hospital, los grupos de fármacos más utilizados son: antibióticos, hormonas, anti-inflamatorios y vasodilatadores. Se tomó como hipótesis que los compuestos más utilizados son los que se encontrarán en las aguas residuales. Como se mencionó en el marco teórico, dos de los principales grupos de fármacos encontrados en el ambiente son los antibióticos y los anti-inflamatorios. Se decidió estudiar tres diferentes fármacos de un solo grupo para poder establecer si el proceso a estudiar puede ser aplicable a un grupo farmacéutico en general a pesar de que las moléculas de cada compuesto sean muy diferentes entre sí. Se descartó el estudio de los antibióticos en este estudio ya que en México, a partir del año 2010, fue restringida la venta libre de antibióticos, por lo cual se pueden adquirir solamente con receta médica, generando un consumo moderado de dichos medicamentos. En cuanto a los anti-inflamatorios no esteroideos no existe aún alguna regulación.

Por tal motivo, el grupo farmacéutico seleccionado fue el de los anti-inflamatorios no esteroideos y en específico tres fármacos que son: diclofenaco, ketorolaco y naproxeno. Este tipo de medicamentos se ha encontrado en cuerpos de agua naturales, aguas residuales municipales y hospitalarias en todo el mundo. En México, se han encontrado en los sistemas de riego de campos agrícolas (Siemens *et al.*, 2008), además de que ha sido reportado que su presencia en el agua causa daño a diferentes especies.

Para fármacos como el diclofenaco y naproxeno existe información reportada sobre su remoción con diferentes procesos de oxidación avanzada, el objetivo de estudiar estos medicamentos es que se pueden comparar las diferentes técnicas estudiadas. Esta comparación puede realizarse con base en los valores de los tiempos de reacción, porcentaje de remoción y generación de subproductos o residuos generados. Por otra parte, el ketorolaco forma parte del mismo grupo de medicamentos, pero no ha sido estudiada su remoción por un proceso similar y la información de su presencia en el ambiente es limitada. En este estudio es de especial interés ya que es el medicamento dentro del grupo de los anti-inflamatorios más utilizado por el hospital de referencia, que como se mencionó, es un hospital general ubicado en la ciudad de México. Finalmente, los tres fármacos seleccionados pueden ser cuantificados por HPLC acoplada a detección UV y están comercialmente disponibles sus estándares cromatográficos.

5.2.1.2 Muestreo y caracterización de agua residual hospitalaria: determinación de los niveles de contenido orgánico a utilizar en las pruebas de oxidación

La Tabla 5.5 muestra el caudal promedio obtenido para cada día de muestreo. Como se puede observar, el caudal cambia con respecto a la afluencia de pacientes en el hospital y también con la cantidad de personal, la cual es mayor de lunes a viernes. El promedio general del caudal de agua residual producida por el hospital es una semana es 0.30 L/s. El hospital cuenta con 212 camas y el caudal producido por día es de 26.4 m³. Verlicchi *et al.*, (2010) realizaron un estudio en donde concluyen que el consumo de agua en los hospitales depende del tipo de país, industrializado o en desarrollo, mencionan que un hospital que tiene 200 camas consumirá (como mínimo) 70 m³/día y por consecuencia el mismo efluente de agua residual. Por otra parte, Martins *et al.*, (2009) encontraron en su estudio que un hospital de 270 camas tiene un flujo de agua residual aproximado de 190 m³/día, sólo para una cierta área del hospital. Debido a esto, se puede decir que los flujos de agua residual en los hospitales son variables y dependen de diversos factores para su cuantificación.

Tabla 5.5. Promedio del caudal diario medido.

Día de muestreo	Caudal (L/s)
Lunes	0.216
Martes	0.640
Miércoles	0.273
Jueves	0.416
Viernes	0.229
Sábado	0.163
Domingo	0.173

En la Tabla 5.6 se muestran los valores resumidos de los resultados de la caracterización de las muestras simples. De acuerdo a los resultados obtenidos en cuanto a las concentraciones de los parámetros medidos al agua residual hospitalaria, se puede clasificar como agua residual de tipo media (Metcalf y Eddy, 2003).

Tabla 5.6. Resumen de los resultados de caracterización de muestras simples.

PARÁMETRO	MIN	MAX	PROMEDIO
T (°C)	21	36	30.071
pH	7.63	9.34	8.157
Conductividad (μS/cm)	301	1040	651.167
Turbiedad (NTU)	29.54	243.6	112.388
Color (UPt-Co)	160	1130	454.524
Absorbancia 254 (nm)	0.588	1.833	1.225
COD (mg/L)	37.5	209.05	86.2
ST (mg/L)	284	1068	586.952
SST (mg/L)	40	634	139.238
SDT (mg/L)	76	872	447.714
DQO (mg/L)	123	816	433

Una comparación de los resultados obtenidos de las muestras simples por día y hora se presentan de manera gráfica en el Anexo C.

Para este caso la concentración de los compuestos farmacéuticos utilizados se determinó mediante los resultados obtenidos de esta caracterización, como se explicó anteriormente, parámetros globales como COD y DQO que se utilizan para medir la eficiencia de oxidación de este tipo de compuestos. Se realizaron curvas de medición de estos parámetros para cada fármaco a diferentes concentraciones (Anexo D) relacionando valores teóricos con valores medidos y los mejores resultados se observaron en la medición del COD; por tal motivo dicho parámetro fue tomado para evaluar las concentraciones de los fármacos a estudiar y sus subproductos de oxidación. Los contenidos mínimo y máximo de COD cuantificados en el agua residual hospitalaria fue de 37.5 mg/L y 209.5 mg/L respectivamente. Por lo tanto, se evaluaron para cada contaminante tres diferentes concentraciones 30, 120 y 210 mg/L, comprendidas en este intervalo.

5.2.2 Influencia de la concentración inicial del fármaco

Las pruebas de remoción de contaminantes farmacéuticos se llevaron a cabo aplicando los valores óptimos de los factores evaluados, calculados para la máxima producción de radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales fueron los siguientes: dosis de H_2O_2 (mg/L)= 180, relación $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ (mg/mg) = 1:18 e intensidad de luz (W/m^2) = 500.

A continuación se muestran las curvas cinéticas que ilustran los resultados de porcentaje de degradación y concentración residual, obtenidos para cada contaminante. La Figura 5.4 muestra la degradación de los fármacos anti-inflamatorios estudiados. Con una concentración inicial de 30 mg/L, la degradación más rápida se da a los 40 minutos y corresponde al naproxeno, en ese tiempo podemos observar que se presenta la máxima degradación y posteriormente es constante. Para el diclofenaco se observa a que a los 90 minutos se tiene una degradación de 98% y se tiene una máxima remoción a los 120 minutos y se observa que llega al equilibrio. Para el caso del ketorolaco la máxima degradación obtenida con una concentración de 30 mg/L es del 57% al tiempo máximo medido de 150 minutos.

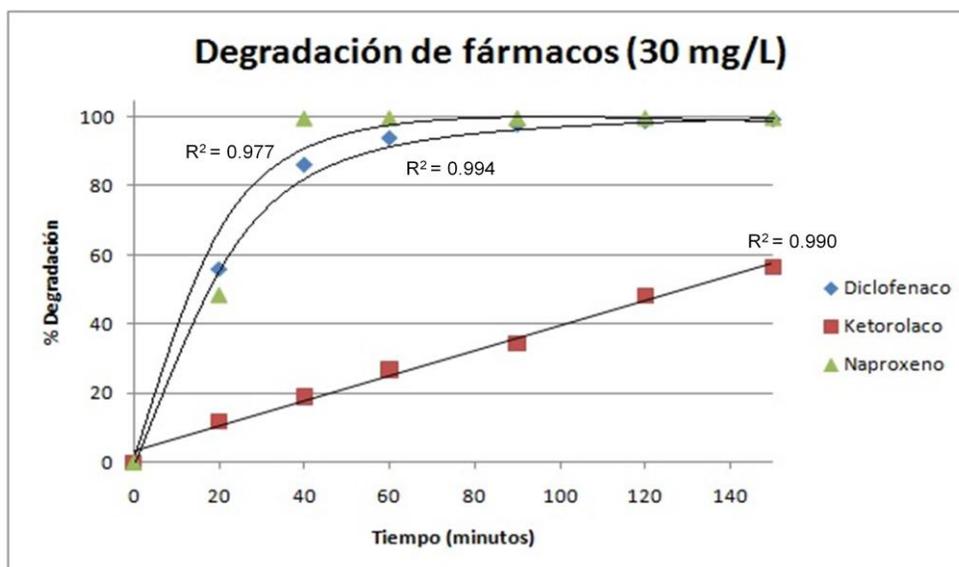


Figura 5.4. Curvas de degradación de fármacos anti-inflamatorios no esteroideos ($C_0 = 30$ mg/L).

Para la concentración de 120 mg/L (Figura 5.5), el naproxeno mostró un comportamiento similar respecto al de la concentración menor (30 mg/L), sólo observamos que a los 20 minutos la degradación es siete veces menor, pero de igual manera su máxima degradación se presenta a los 40 minutos de tiempo de reacción. Para el diclofenaco la degradación es más lenta y a los 150 minutos se obtiene el máximo de 94 %. El ketorolaco presenta la más baja degradación, 19% en 150 minutos, lo que indica que para obtener una degradación del 100% con una concentración de 120 mg/L, se requiere un tiempo significativamente superior al estudiado en este grupo de pruebas.

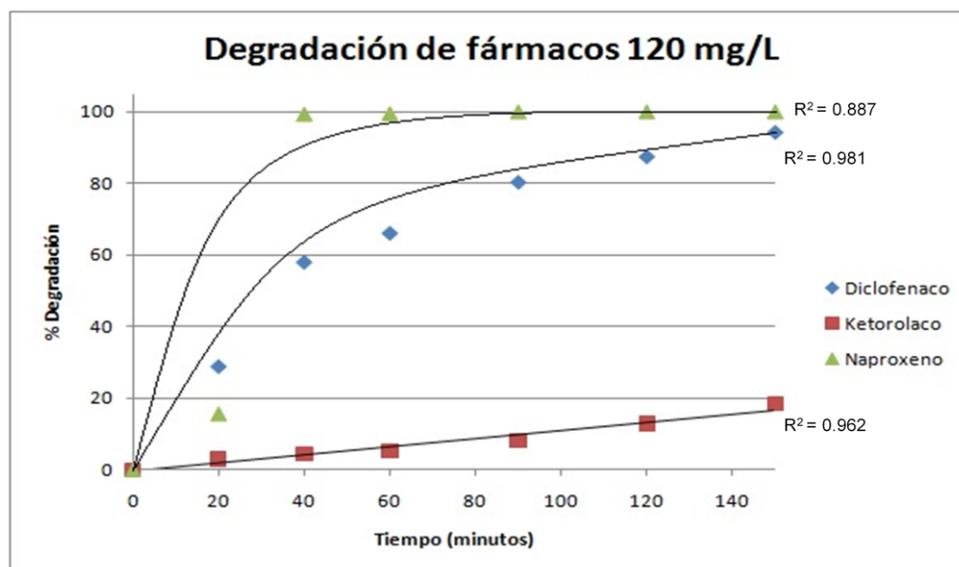


Figura 5.5. Curvas de degradación de fármacos anti-inflamatorios no esteroideos ($C_0 = 120$ mg/L).

Finalmente, para la concentración de 210 mg/L (Figura 5.6), con el naproxeno se observa que su nivel de degradación es ligeramente inferior y se requieren 60 minutos para alcanzar su máxima degradación. Para el diclofenaco, la máxima degradación obtenida fue de 87% en 150 minutos y para el ketorolaco a ese mismo tiempo la degradación fue de tan sólo 14%; para que haya una degradación de 99% en los casos de mayor concentración se requiere de mayor tiempo de reacción. Como se puede observar la eficiencia de remoción disminuye de manera directa con el aumento en la concentración.

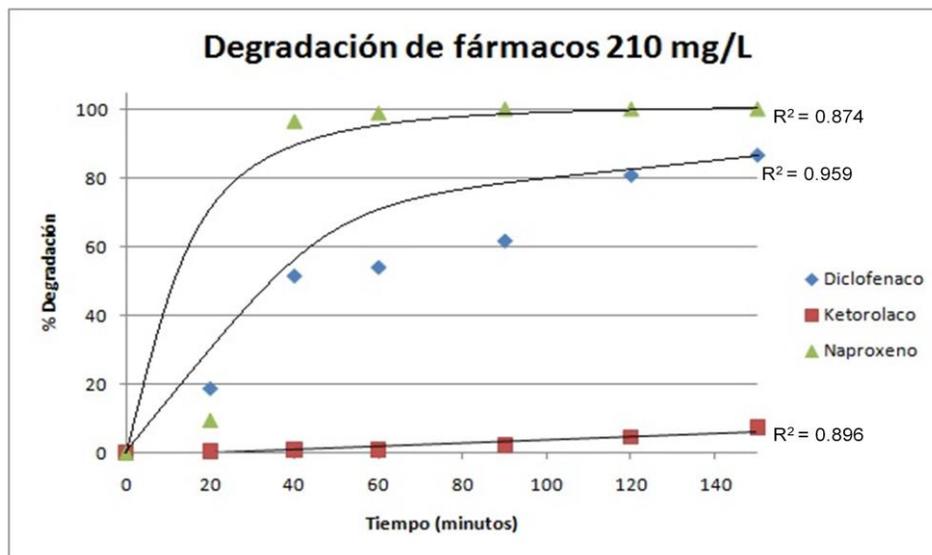
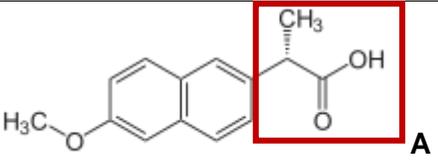
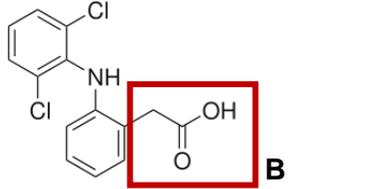
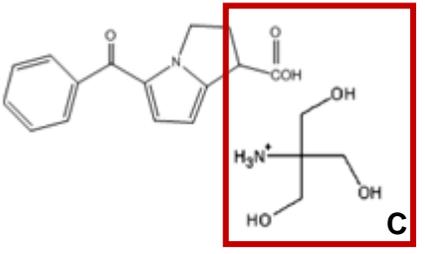


Figura 5.6. Curvas de degradación de fármacos anti-inflamatorios no esteroideos ($C_0 = 210$ mg/L).

En la Tabla 5.7 se marca el grupo donde atacan los radicales $\cdot OH$ y la luz, para cada fármaco. La reacción de oxidación en los tres fármacos, conforme a lo establecido en literatura, se presentará: en el grupo funcional propiónico en el caso del naproxeno (Tabla 5.3 A), el acético para el diclofenaco (Tabla 5.3 B) y finalmente en la sal de trometamina para el ketorolaco (Tabla 5.3 C).

Tabla 5.7. Grupos funcionales susceptibles del proceso de oxidación avanzada.

Naproxeno	(±)-5-Bencil-2,3-dihidro-1H-pirrolizina-1-carboxílico ácido tris salt	
Diclofenaco	Sal monosódica de 2-[(2,6-diclorofenil) amino] ácido bencenoacético	
Ketorolaco	(S) -6-Metoxi-alfa-metil-2-Naftalenacetato(-)-Sódico	

Observando sólo los grupos susceptibles a oxidarse para los tres fármacos, sería de esperar que dada su menor cadena alifática el diclofenaco se removiera más fácil que el naproxeno, pero la primera reacción que ocurre para el caso del diclofenaco es el mecanismo de hidroxilación (Figura 5.7).

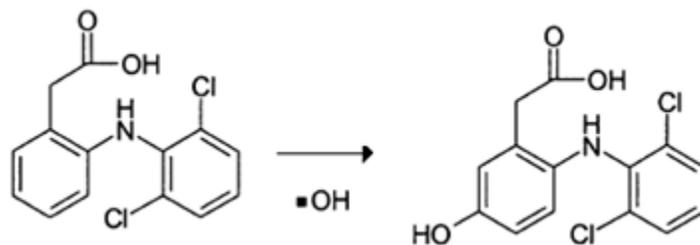


Figura 5.7. Mecanismo de hidroxilación del diclofenaco (Vonga et al., 2004).

Dado lo anterior, los tres fármacos presentan diferentes grados de reactividad: naproxeno > diclofenaco > ketorolaco.

Los contenidos residuales de H_2O_2 y el hierro residual no pudieron medirse, debido a que los tres fármacos al ser tratados con energía solar y al adicionar nanocatalizador presentaron coloración, lo que ocasiona que las mediciones por colorimetría de dichos parámetros sean erróneas o muy variables ya que el color de las muestras causa interferencia. Por tal motivo dichos resultados no se presentan y tampoco se pudo saber si se utilizó todo el reactivo o hizo falta.

La influencia de la concentración inicial de cada fármaco se puede determinar con base en los valores de las constantes cinéticas de oxidación que se presentan en la Tabla 5.4. Las constantes cinéticas aparentes se calcularon de acuerdo al modelo cinético de pseudo-primer orden de Langmuir-Hinshelwood presentado en el capítulo anterior.

Para el caso del naproxeno no se pudo establecer un ajuste de los datos obtenidos ya que su degradación se presenta en tiempos menores a los otros fármacos. En la tabla siguiente se observa, para los casos del diclofenaco y ketorolaco, que la oxidación se lleva a cabo más rápido a menores concentraciones, tal como se observó en las curvas de degradación.

Tabla 5.8. Constantes cinéticas aparentes (k_{app}) para el diclofenaco y ketorolaco.

Concentración (mg/L)	DICLOFENACO		KETOROLACO	
	k_{app} (min-1)	R	k_{app} (min-1)	R
30	0.032	0.983	0.0055	0.993
120	0.018	0.995	0.0013	0.970
210	0.013	0.977	0.0005	0.952

Debido a la baja degradación del ketorolaco, se utilizó solamente la concentración de 30 mg/L para poder hacer la comparación entre los tres fármacos en la medición de la eficiencia global de remoción con cada componente del sistema de oxidación avanzada en estudio. También se eligieron diferentes tiempos de reacción hasta alcanzar una remoción mayor de 99% para cada fármaco.

5.2.3 Contribución de cada componente del sistema de oxidación avanzada sobre la eficiencia global de remoción de fármacos

En estas pruebas se evaluaron cada uno de los componentes de manera individual y combinaciones por parejas del sistema de oxidación avanzada evaluado por el proceso Foto-Fenton heterogéneo (NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar): luz solar, NanocatFeZSM5, H₂O₂, luz- NanocatFeZSM5, luz-H₂O₂ y NanocatFeZSM5-H₂O₂. Para abreviar se utilizó la palabra "sistema" para referirnos a todos los componentes proceso utilizado: NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar.

5.2.3.1 Cinéticas de oxidación

La Figura 5.8 muestra la cinética de degradación del diclofenaco, en la que se puede observar que utilizando solamente NanocatFeZSM5 su remoción es de tan sólo 7%, por lo que puede decirse que la remoción de este contaminante por el proceso de adsorción sobre este material, no es significativo. En presencia de H₂O₂ se tiene una degradación de 14% y combinando los dos se obtuvo 20% de remoción. Los procesos en los que se involucra la presencia de luz, como se puede observar, se llevan a cabo a una mayor

velocidad y se tienen mayores remociones, el proceso luz-H₂O₂ y el sistema NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar presentan un proceso de remoción casi igual, pero utilizando solamente luz la eficiencia es alrededor de 5% menor en cuanto a la remoción obtenida y en un tiempo de 150 minutos los cuatro procesos en presencia de luz llegan a la máxima remoción.

Por lo anterior, las mediciones de COD y toxicidad se realizaron solamente a las muestras en las cuales se involucra la presencia de luz, también se eligieron dos tiempos para poder observar el grado de mineralización y los efectos ecotoxicológicos. Para este caso se tomaron las muestras a 20 minutos ya que a ese tiempo se observa una remoción del 50% en la concentración y a 120 minutos donde se observa una remoción mayor del 90%. En casi todos los casos con luz se observa que después de ese tiempo la remoción ya es constante.

Utilizando el sistema NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar se obtiene una remoción del 98% de diclofenaco en 120 minutos.

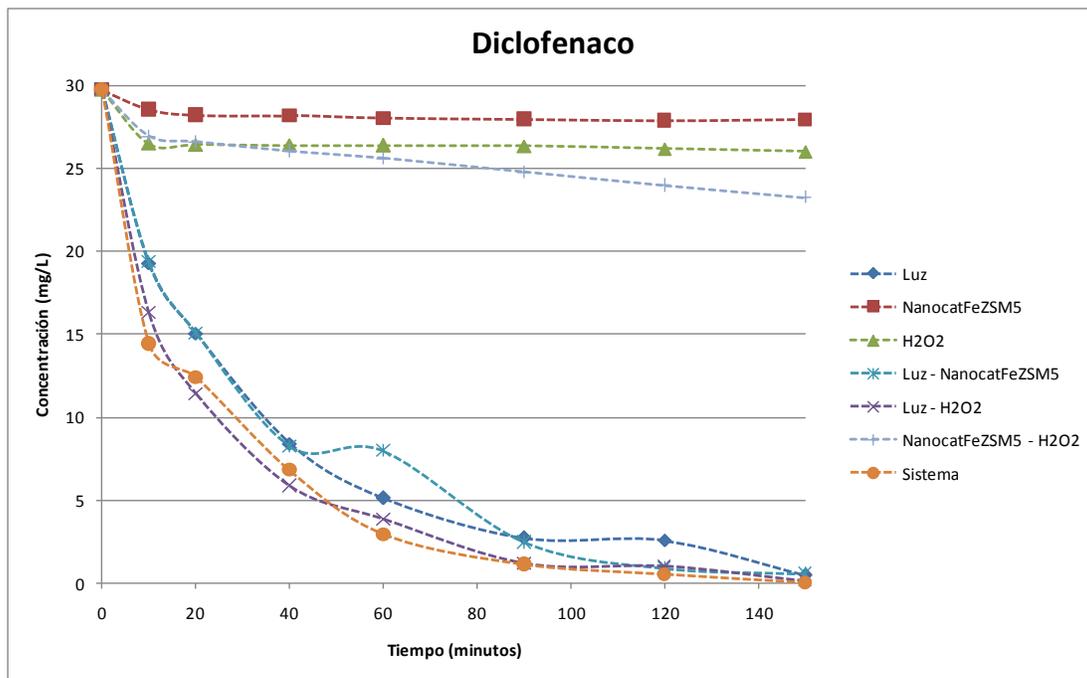


Figura 5.8. Cinéticas de remoción del diclofenaco ($C_0=30$ mg/L, $pH=7$, dosis de $H_2O_2 = 180$ mg/L, relación másica $Fe/H_2O_2=0.055$, intensidad de la luz= 500 W/m²).

Como era de esperarse, los resultados siguen un modelo cinético de pseudo-primer orden (Langmuir-Hinshelwood), ya que las reacciones de fotólisis son las principales para el proceso evaluado y no se observó un buen ajuste con el modelo propuesto por Chan y Chu (2003). La comparación de los resultados de ambos modelos se muestra en el Anexo E.

Los valores de las constantes cinéticas aparentes calculadas se muestran en la Tabla 5.9, junto con los valores del coeficiente de correlación (R) obtenido, con el cual podemos ver el ajuste y los resultados obtenidos por otros autores utilizando procesos similares a los utilizados en este estudio.

Podemos ver que el ajuste en casi todos los casos fue aceptable, excepto con el NanocatFeZSM5 fue más bajo. Lo observado en las gráficas de remoción se confirma con los resultados de las k_{app} calculadas, se demuestra que los procesos en los que se remueve más rápidamente el diclofenaco son luz- H_2O_2 y el sistema (NanocatFeZSM5- H_2O_2 -luz solar). Se identificaron pocos resultados en la literatura para poder compararlos con los de este estudio. Martínez *et al.*, (2011) encontraron valores de k del proceso luz-catalizador, en este caso utilizando TiO_2 , en donde la constante de oxidación es mucho menor que la obtenida con el sistema luz- NanocatFeZSM5; también reportan una k para un sistema completo (Luz-catalizador- H_2O_2) pero en este caso su resultado es mucho mayor al obtenido, esto puede ser debido al tipo de energía utilizada (luz UV).

Tabla 5.9. Constantes cinéticas aparentes (K_{app}) para el diclofenaco.

	Este estudio		Martínez ¹
	k_{app} (min^{-1})	R	k_{app} (min^{-1})
Luz	0.0237	0.971	----
NanocatFeZSM5	0.0001	0.843	----
H_2O_2	0.0001	0.966	----
Luz - H_2O_2	0.0305	0.983	----
Luz - NanocatFeZSM5	0.0265	0.991	0.0066
NanocatFeZSM5 - H_2O_2	0.0010	1.000	----
NanocatFeZSM5 - H_2O_2 - luz solar (Sistema)	0.0411	0.970	0.36

1. Martínez *et al.*, 2011. Dic=8 mg/L, H_2O_2 =3 mM, TiO_2 =1 g/L, pH=6, UV.

Para el ketorolaco, la cinética de degradación se muestra la Figura 5.9, que presenta un comportamiento similar al observado para el diclofenaco en cuanto a los procesos en los cuales no hay presencia de luz. En los procesos sin luz solar con NanocatFeZSM5 y H_2O_2 aplicados de manera individual se tiene una remoción de 10%. Al combinar ambos componentes la remoción aumenta, pero es menor a 50%. Por lo tanto se puede decir que la remoción del ketorolaco, sin la presencia de luz solar, es poco significativa.

La velocidad y porcentaje de remoción para el proceso luz- H_2O_2 y el sistema (NanocatFeZSM5- H_2O_2 -luz solar) son muy similares, pero al tiempo de 360 minutos se obtiene la remoción máxima del fármaco con el sistema y con el proceso luz- H_2O_2 de 90%. Utilizando solamente luz, la remoción en los primeros 150 minutos es baja, ya que se tiene una remoción de tan sólo 17%. Sin embargo, después de ese tiempo se observa un repentino aumento de la velocidad de reacción y se llega a una remoción mayor a 85% en 210 minutos. Posteriormente a los 270 minutos de reacción, se observa la máxima degradación del ketorolaco. Un comportamiento similar se observó con el proceso luz-NanocatFeZSM5 en los primeros 120 minutos la reacción fue lenta, pero de todos los

procesos es en el que se tiene la máxima remoción del fármaco a menor tiempo (210 minutos). Las curvas de degradación con luz y luz- NanocatFeZSM5 muestran un comportamiento atípico, esto puede ser debido a que en la estructura química del ketorolaco la sal de trometamina está unida débilmente por cargas electrostáticas, lo que ocasiona que el proceso de fotólisis se lleve a cabo después de los 120 minutos de exposición a la luz.

El primer tiempo para medición de COD y toxicidad fue de 50 minutos, a ese tiempo, el sistema y dos de los procesos presentan una remoción de aproximadamente 50%. En el proceso con luz se puede observar si el cambio observado pudo ser producido en gran parte por la mineralización del fármaco. También se realizaron las mediciones en las muestras a 330 minutos de reacción en el cual la mayoría de los procesos en presencia de luz presentan una remoción mayor al 90%.

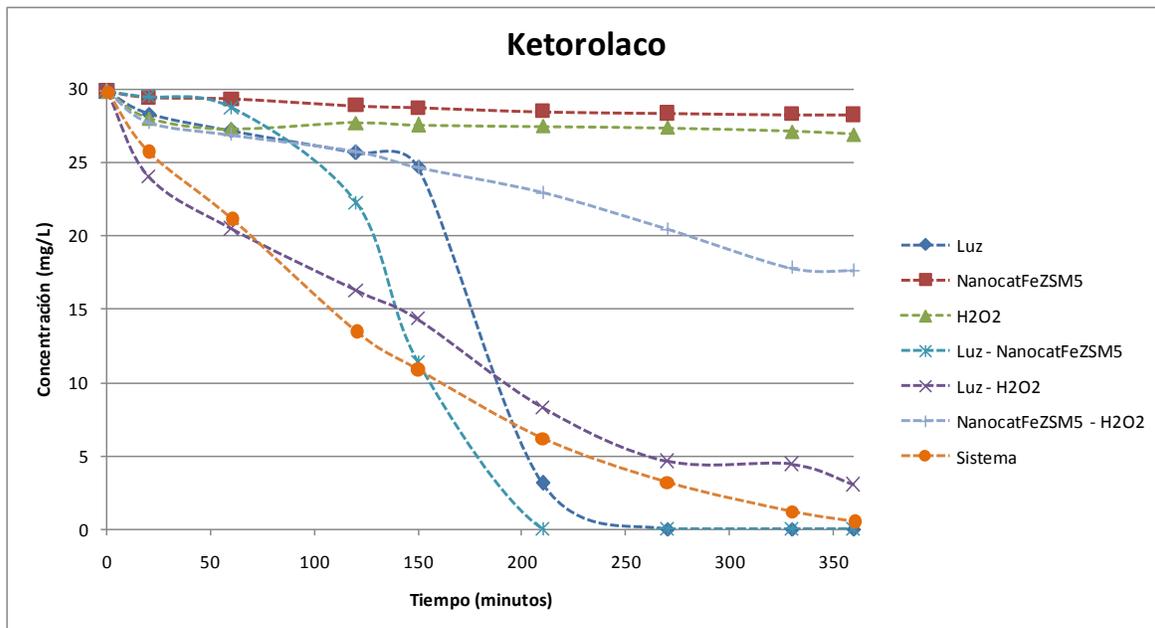


Figura 5.9. Cinéticas de remoción del ketorolaco ($C_0=30$ mg/L, $pH=7$, dosis de $H_2O_2 = 180$ mg/L, relación másica $Fe/H_2O_2=0.055$, intensidad de la luz= 500 W/m^2).

Las constantes cinéticas aparentes calculadas para el ketorolaco (modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood) se presentan en la Tabla 5.10. En la literatura no se identificaron resultados de constantes cinéticas para el ketorolaco con procesos similares al de este trabajo para poder hacer una comparación, ya que este compuesto ha sido poco estudiado. Los resultados muestran que se tiene una oxidación más rápida utilizando los el sistema (NanocatFeZSM5- H_2O_2 -luz solar) y con el proceso con luz solar. De acuerdo a lo observado en las curvas de remoción, en donde se puede observar que el proceso de remoción más rápido es con Luz-NanocatFeZSM5, los resultados son muy diferentes, esto puede ser debido al comportamiento atípico que tuvo el ketorolaco en su remoción, que como se menciona anteriormente, pudo ser ocasionado por su estructura química.

Tabla 5.10. Constantes cinéticas aparentes (K_{app}) para el ketorolaco.

	k_{app} (min^{-1})	R
Luz	0.0098	0.770
NanocatFeZSM5	0.0001	0.958
H ₂ O ₂	0.0001	0.797
Luz - H ₂ O ₂	0.0062	0.986
Luz - NanocatFeZSM5	0.0066	0.873
NanocatFeZSM5 - H ₂ O ₂	0.0014	0.984
NanocatFeZSM5 - H₂O₂-luz solar (Sistema)	0.0110	0.975

Para el naproxeno, la Figura 5.10 permite observar que muestra un comportamiento similar a los fármacos anteriores, en cuanto a que los procesos sin luz presentaron una eficiencia de remoción poco significativa. En este caso se puede observar que los tres procesos sin aporte de luz presentan una remoción igual entre sí (5%). Es muy notable para este fármaco en particular, que los procesos con luz solar y el de luz-H₂O₂ tienen una velocidad de reacción superior a todas las otras combinaciones, y en tan solo 20 minutos remueven 90% de naproxeno y a 30 minutos se tiene su máxima remoción. La comparación de estos procesos con el sistema completo permite determinar que la degradación se llevó a cabo en un menor tiempo ya que a 30 minutos solamente se degrada 60% y la máxima remoción se alcanza a los 40 minutos. Con base en estos resultados se puede observar que el proceso con luz solar es el más eficiente para la degradación del naproxeno, ya que la adición del H₂O₂ y el uso del NanocatFeZSM5 no aportan una mejora en cuanto a la degradación o velocidad de reacción.

Para evaluar la mineralización y la ecotoxicidad de los efluentes producidos, se utilizaron las muestras a 30 minutos de reacción ya que a ese tiempo se observa la máxima remoción para los procesos con luz y luz-H₂O₂, además de que el sistema (NanocatFeZSM5- H₂O₂-luz solar) presenta una remoción mayor a 50%. También se utilizaron las muestras a 60 minutos, debido a que a ese tiempo se tiene una máxima remoción con el sistema luz-NanocatFeZSM5 y se puede comparar el comportamiento de la mineralización entre los cuatro procesos con luz (los otros procesos se mantuvieron en equilibrio).

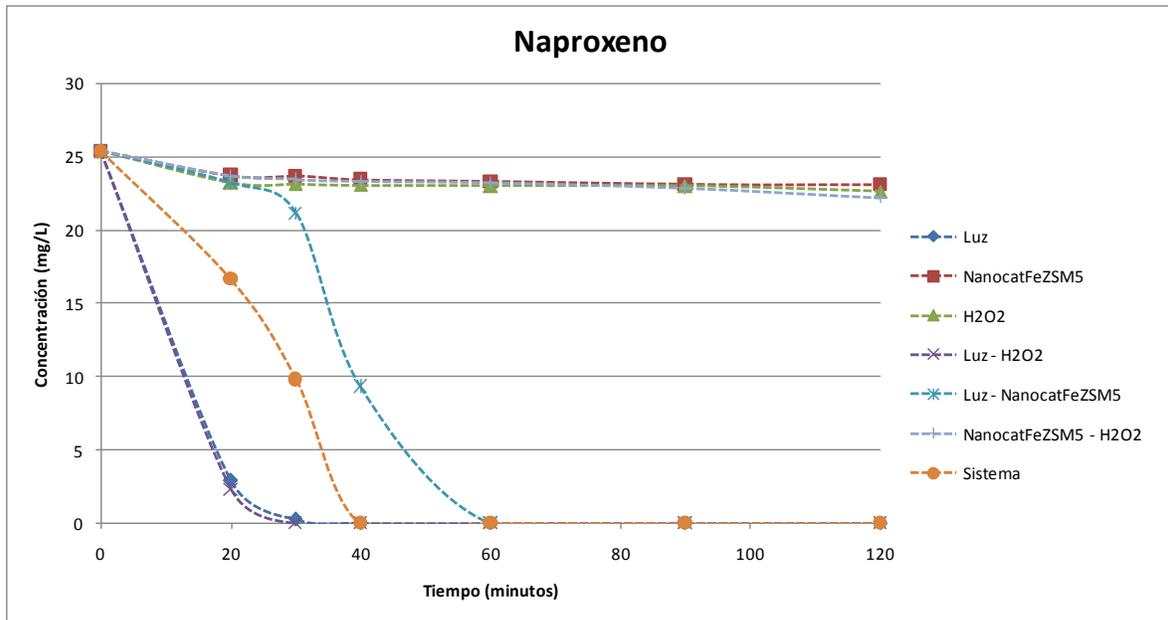


Figura 5.10. Cinéticas de remoción del naproxeno ($C_0=30$ mg/L, $pH=7$, dosis de $H_2O_2 = 180$ mg/L, relación másica $Fe/H_2O_2=0.055$, intensidad de la luz= 500 W/m^2).

Las constantes cinéticas aparentes obtenidas se muestran en la Tabla 5.11, en la cual se puede observar que, de acuerdo a los resultados de remoción obtenidos, los procesos en los cuales se tiene una remoción más rápida son: luz y luz- H_2O_2 . Comparando resultados con la literatura, se encontraron los obtenidos por Benitez *et al.*, (2011), se puede ver que tiene mejores resultados con los procesos luz- H_2O_2 y el sistema empleado, esto puede ser debido a la diferencia del proceso utilizado (homogéneo), la relación Fe/H_2O_2 y que utilizan directamente Fe^{3+} .

Tabla 5.11. Constantes cinéticas aparentes (K_{app}) para el naproxeno.

	Este estudio		Benitez ¹
	k_{app} (min^{-1})	R	k_{app} (min^{-1})
Luz	0.1834	0.887	0.054
NanocatFeZSM5	0.0003	0.941	----
H_2O_2	0.0002	0.924	----
Luz - H_2O_2	0.1565	0.930	0.179
Luz - NanocatFeZSM5	0.0198	0.825	0.075
NanocatFeZSM5 - H_2O_2	0.0006	0.980	----
NanocatFeZSM5 - H_2O_2 - luz solar (Sistema)	0.0728	0.881	0.156

1. Benitez *et al.*, 2011. Nap=8 mM, $H_2O_2=10$ mM, $Fe^{3+}=10$ mM, $pH=3$, UV.

Se puede observar con los tres fármacos, que el sistema de oxidación avanzada donde se tuvo una mejor degradación, fue en presencia de luz, debido a que se lleva un proceso fotólisis-oxidación de los grupos mencionados en el apartado anterior.

Es decir, los grupos propiónico (naproxeno), acético (diclofenaco) y la sal de trometamina (ketorolaco) (Figura 5.11), son los grupos con los cuales se puede llevar la reacción de degradación, por lo que se presenta la reacción principal de la fotodegradación. El mecanismo completo se muestra en el Anexo B.

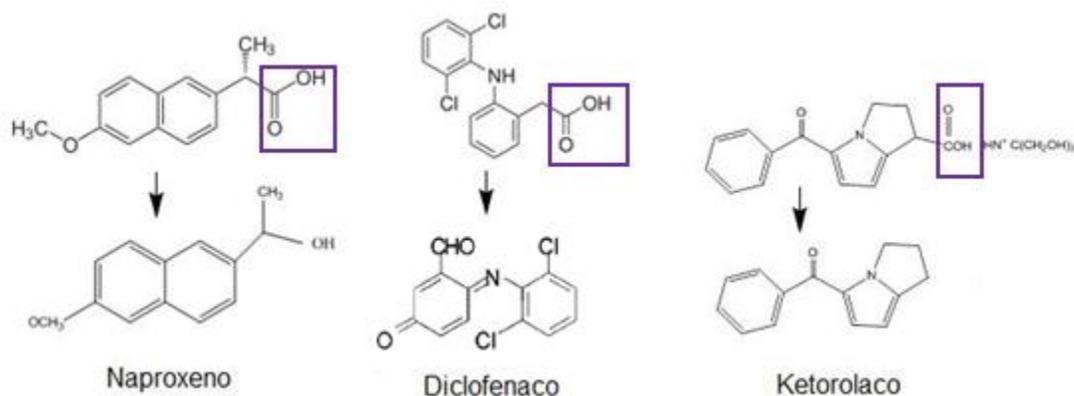


Figura 5.11. Fotodegradación de naproxeno (Isidori et al., 2005), diclofenaco (Perez-Estrada et al., 2005) y ketorolaco (Albini y Fasani, 1998; Hovorka y Schöneich, 2000).

Aunque se esperaría que el sistema completo removiera mejor, es posible que el contenido de hierro presente en NanocatFeZSM5 no sea el suficiente para llevar a cabo de manera satisfactoria la reacción de Fenton. Por otra parte, la masa adicionada del nanocatalizador podría causar interferencia para que la luz penetre en el agua. Pero se puede realizar la degradación con $h\nu + \text{H}_2\text{O}_2$ satisfactoriamente, es decir, con alto porcentaje de degradación y a un menor tiempo de reacción.

5.2.3.2 Mineralización

Como se mencionó anteriormente, de acuerdo a los resultados obtenidos con las cinéticas de oxidación, las mediciones de COD se realizaron solamente en las muestras en las cuales se involucra la presencia de luz (para los tres fármacos) y a dos diferentes tiempos (establecidos anteriormente en cada caso).

En la Figura 5.12 se muestran los resultados de COD para cuantificar la mineralización del diclofenaco y en la cual se puede observar que no hay una diferencia significativa entre cada uno de los procesos evaluados de oxidación y el sistema NanocatFeZSM5- H_2O_2 -luz solar. También se observa que en el intervalo evaluado, el tiempo de reacción no tiene una influencia significativa sobre el porcentaje de mineralización de este compuesto.

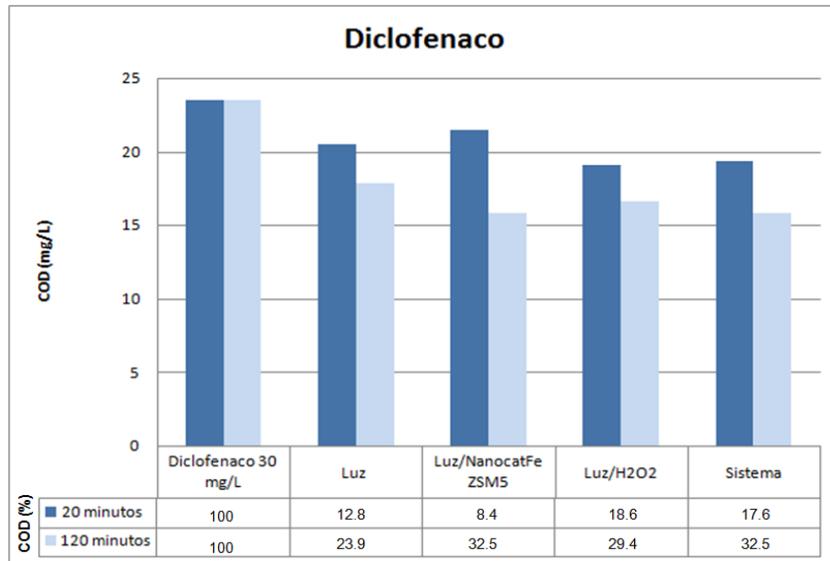


Figura 5.12. Resultados de COD inicial y residual para los diferentes componentes y sus combinaciones del sistema evaluado de oxidación avanzada (diclofenaco 30 mg/L).

En la Figura 5.13, los resultados del residual de COD para medir el grado de mineralización del ketorolaco indican que no se tiene una diferencia significativa entre los tres procesos en presencia de luz y tampoco entre los dos diferentes tiempos en los que fueron medidos. La máxima mineralización del ketorolaco se obtuvo con el sistema de oxidación completo (NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar) y se observa que cambia con respecto al tiempo de reacción, se obtuvo un grado mineralización de 43% en un tiempo de 330 minutos.

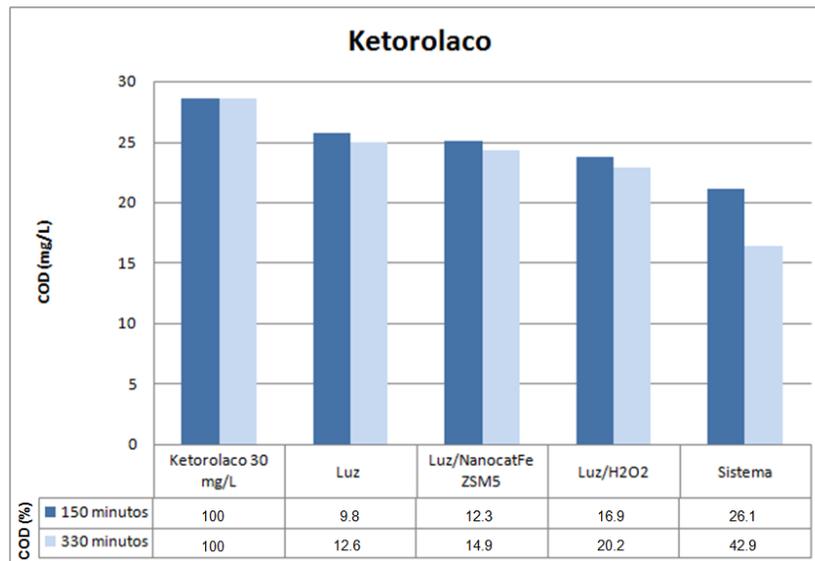


Figura 5.13. Resultados de COD inicial y residual para los diferentes componentes y sus combinaciones del sistema evaluado de oxidación avanzada (ketorolaco 30 mg/L).

En cuanto a la mineralización del naproxeno (Figura 5.14), con los diferentes procesos se observa un comportamiento muy similar entre cada uno de ellos y el sistema; la mayor mineralización es de 37% utilizando el sistema y la mineralización con el mejor proceso de remoción (luz) es del 25%. La diferencia entre los tiempos de reacción no es significativa y se puede considerar que la mineralización es constante al obtener la máxima remoción del fármaco.

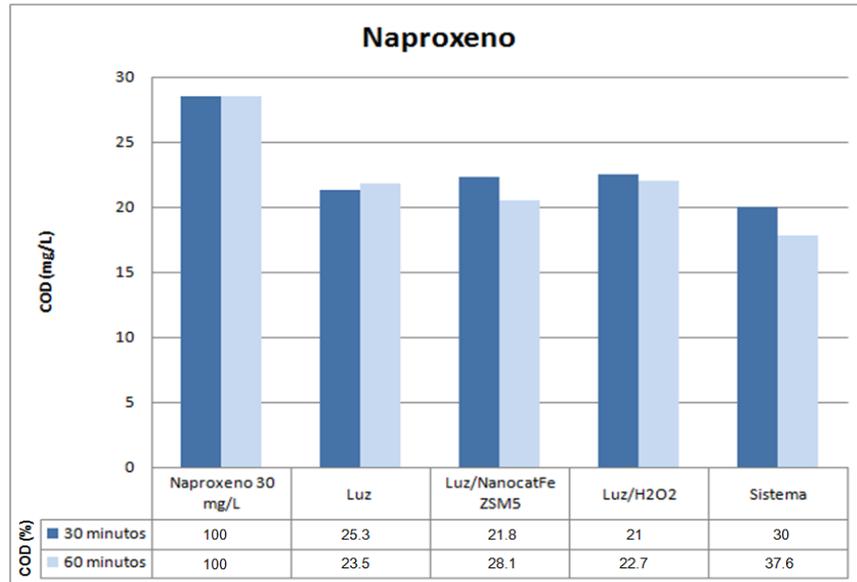


Figura 5.14. Resultados de COD inicial y residual para los diferentes componentes y sus combinaciones del sistema evaluado de oxidación avanzada (naproxeno 30 mg/L).

En cuanto a la mineralización, conforme a las reacciones descritas en las cinéticas de oxidación, es de esperar los resultados que se obtuvieron, es decir, no se tendrá una mineralización completa a CO_2 y H_2O , sino una reacción de descarboxilación en los grupos que se señalan en la Figura 5.10 de los tres fármacos (Hovarka y Schöneich, 2000).

Es por lo anterior que se justifica la poca disminución en los valores de COD que se tomó como parámetro para medir la mineralización.

5.2.3.3 Pruebas ecotoxicológicas

Las pruebas ecotoxicológicas se llevaron a cabo con el efluente de cada prueba de oxidación de los tres fármacos a los tiempos anteriormente establecidos para cada fármaco. Se utilizó como solución control agua destilada ya que las muestras fueron preparadas con esta. También se realizaron pruebas de comparación entre el agua a utilizar y el agua potable, pero en ambos casos las semillas y plántulas se comportaron de igual manera. Un resumen de los resultados de la medición de la radícula e hipocotilo después del tiempo de incubación para cada fármaco medido se presentan ampliamente en el Anexo F.



Para el diclofenaco, la Figura 5.15 presenta los resultados del porcentaje de inhibición del crecimiento de las plántulas para el sistema y los procesos a los dos tiempos medidos. Se puede ver que se no hay diferencia significativa en la inhibición entre los procesos a 20 y 120 minutos, excepto en el proceso con luz en el que si se observa una diferencia (menor inhibición a 120 minutos). Este comportamiento se observa también con los resultados obtenidos en la mineralización. En todos los procesos hay mayor inhibición del crecimiento que con el diclofenaco puro, con la solución de diclofenaco a 30 mg/L se tiene una inhibición en el crecimiento 12% y para los demás procesos es mayor de 45%, por lo que el diclofenaco es más tóxico al ser tratado con este tipo de procesos, debido a que no se tiene una mineralización completa.

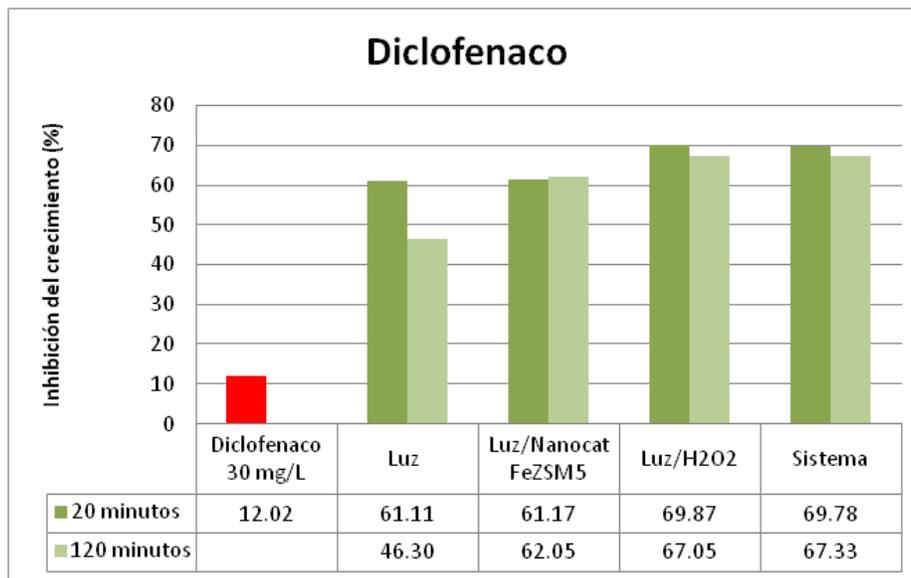


Figura 5.15. Porcentaje de inhibición del crecimiento de la semilla de *Lactuca sativa* con solución de diclofenaco (30 mg/L) y de los efluentes tratados por diferentes componentes del sistema evaluado.

En la Figura 5.16 se puede ver el comportamiento de las muestras irrigadas con la solución de ketorolaco. En cuanto a la inhibición del crecimiento podemos ver que nos da un valor negativo, esto quiere decir que las muestras irrigadas con la solución de ketorolaco tuvieron un mayor crecimiento en cuanto a la muestra control, esto pudo ser debido a que algunos compuestos son asimilados como micronutrientes por los vegetales y su crecimiento es mayor.

El proceso luz-H₂O₂ presenta mayor inhibición del crecimiento en ambos tiempos medidos (>75%), la menor inhibición se observó para el proceso con luz (36.5%). En los procesos con luz y luz- NanocatFeZSM5 se observa mayor inhibición en las muestras con mayor tiempo de reacción, pero la diferencia entre ellos no es significativa. En las muestras regadas con el agua tratada por el sistema se observa que la inhibición disminuye con respecto al tiempo de reacción, tal como se esperaba, ya que la degradación del ketorolaco aumenta con el tiempo de reacción, a pesar de esto no se tiene una mineralización completa y resulta tener un efecto más tóxico.

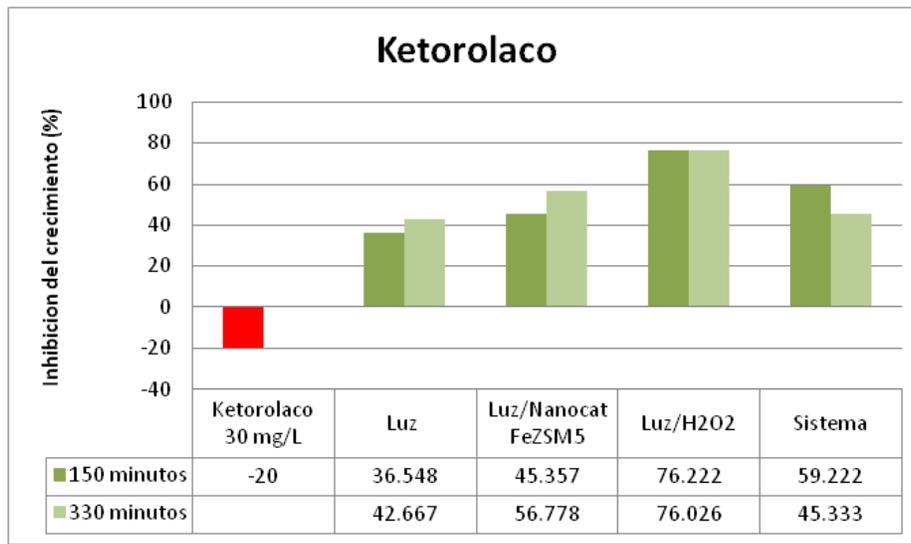


Figura 5.16. Porcentaje de inhibición del crecimiento de la semilla de Lactuca sativa con solución de ketorolaco (30 mg/L) y de los efluentes tratados por diferentes componentes del sistema evaluado.

La comparación de los resultados de los índices de crecimiento para el caso del naproxeno se presenta en la Figura 5.17. En este caso se puede observar que los efectos tóxicos para los procesos luz y luz- NanocatFeZSM5 fueron prácticamente iguales y en algunos casos menores que los observados con la solución de naproxeno sin tratamiento. También se observa que a mayor tiempo de reacción se tiene mayor inhibición en el crecimiento de las plántulas, esto se puede probablemente atribuir a los subproductos formados de la oxidación del naproxeno con el sistema evaluado. La inhibición del crecimiento de las plántulas regadas con el agua tratada con el sistema completo fue de 70% y con los otros tres procesos evaluados la mayor inhibición fue de 28%, por lo que los subproductos generados utilizando el sistema luz-NanocatFeZSM5-H₂O₂.

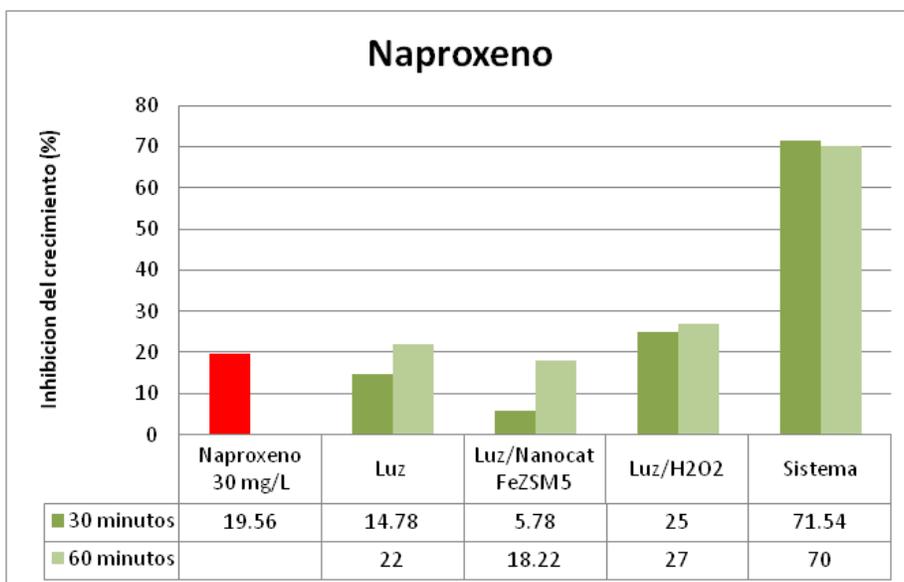


Figura 5.17. Porcentaje de inhibición del crecimiento de la semilla de *Lactuca sativa* con solución de naproxeno (30 mg/L) y de los efluentes tratados por diferentes componentes del sistema evaluado.

En general se tiene una variación en los resultados de ecotoxicidad que puede ser explicada por la variabilidad inherente a las mismas plantas debido a las diferentes características que pueden tener cada una de las semillas utilizadas, y que la toxicidad de los compuestos del agua, tanto en la solución pura de fármacos como en el agua tratada con los diferentes sistemas y procesos, pueden actuar como nutrientes para las plántulas, como se observa en el caso del ketorolaco que se absorbe en las plántulas y ocasiona un mejor crecimiento que con el agua control. Se puede decir que al utilizar agua residual contaminada con este tipo de compuestos para el riego de plantas (como es el caso México, Siemens *et al.*, 2008) estas absorben los contaminantes que finalmente son ingeridos por el ser humano.

La toxicidad con los tres fármacos fue menor utilizando solamente luz solar, se puede decir que la adición de los otros componentes del proceso (nanocatalizador y H₂O₂) afecta el crecimiento de las plántulas de *Lactuca sativa*. Aunque el hierro se conoce que en el intervalo de 5 a 20 mg/L genera un daño en las plantas (Lazarova y Bahri, 2005), la combinación con el H₂O₂ puede causar un estrés oxidativo en la planta ocasionado la inhibición del crecimiento (Carassay *et al.*, 2012), además que el H₂O₂ por si solo es un químico tóxico y la muestra pudo tener algún residuo de éste después del proceso. Podemos decir que los fármacos son más tóxicos al ser oxidados, ya que no se obtuvo una mineralización completa y los subproductos formados resultan ser más tóxicos. Esto aplica para los diferentes fármacos estudiados.

6 CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó la oxidación de tres anti-inflamatorios no esteroideos presentes en agua mediante la aplicación de peróxido de hidrógeno, luz solar y nanopartículas de hierro soportadas en zeolita (NanocatFeZSM5). A continuación se presentan las conclusiones de la investigación de cada punto en específico:

Se determinaron los factores de influencia significativa para obtener la máxima producción de radicales hidroxilo con el proceso de oxidación avanzada NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar, estos factores son: la intensidad de luz (principal factor), la dosis de H₂O₂, el tiempo, así como también, la interacción entre la intensidad de luz y la dosis de H₂O₂ y la interacción entre la intensidad de luz y el tiempo.

Se establecieron los valores óptimos de los factores medidos en el proceso, los cuales son: intensidad de luz = 500 (W/m²), dosis de H₂O₂ = 180 mg/L, tiempo = 120 minutos y relación másica Fe/H₂O₂ = 0.055, dichos valores permiten obtener la máxima producción de radicales hidroxilo para el proceso de oxidación avanzada propuesto (NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar).

Se comparó el desempeño del proceso utilizado (NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar) aplicando los valores óptimos de los factores de influencia significativa respecto a la oxidación de tres anti-inflamatorios no esteroideos (concentración de 30 mg/L). Para esto, se realizaron mediciones de la concentración residual de los compuestos, mineralización (COD residual) y evaluación de ecotoxicidad, las conclusiones que se obtuvieron son:

Concentración residual: se obtuvo una remoción máxima para el diclofenaco de 99% en 150 minutos, para el ketorolaco 98% en 360 minutos y para el naproxeno > 99% en 40 minutos.

Mineralización: el mayor porcentaje de mineralización obtenido fue de 43% para el Ketorolaco, 37% para el naproxeno y 32% para el diclofenaco, podemos concluir que en ningún caso se llega a una mineralización completa.

Ecotoxicidad: La evaluación de toxicidad indica que al regar plántulas de *Lactuca sativa* con agua tratada por el proceso en estudio (NanocatFeZSM5-H₂O₂-luz solar) tiene una inhibición en su crecimiento entre el 60 y 70% (con los tres fármacos estudiados), por lo que el agua resulta ser tóxica para esta especie.

REFERENCIAS

1. Al-Hayek, N.; Eymery, J. P. (1985). Dore, M. Catalytic oxidation of phenols with hydrogen peroxide: Structural study by Mossbauer spectroscopy of the catalysts Fe/Al₂O₃ and Fe-Cu/Al₂O₃. *Water Res.* 19, 657-666.
2. Albini A. and Fasani E. (1998). Photochemistry of Drugs: An overview and practical problems. Department of Organic Chemistry, University of Pavia, Italy.
3. Aleksic M., Kusic H., Koprivanac N., Leszczynska D., Bozic A. L. (2010). Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dy pollutant water- The application of zeolite assisted AOPs. *Desalination* 257, 22-29.
4. Amin L. P., Gogate P. R., Burgess A. E., Bremner D. H. (2010). Optimization of a hydrodynamic cavitation reactor using salicylic acid dosimetry. *Chem. Eng. Journal* 156, 165-169.
5. Arrojo S., Nerín C., Benito Y. (2007). Application of salicylic acid dosimetry to evaluate hydrodynamic cavitation as an advance oxidation process. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 343-349.
6. Bačić, G., Spasojević, I., Šećerov, B., Mojović, M. (2008). *Spin-trapping of oxygen free radicals in chemical and biological systems: New traps, radicals and possibilities. Spectrochimica Acta Part A* 69, 1354-1366.
7. Barnes K.K., Kolpin D.W., Furlong E.T., Zaugg S.D., Meyer M.T., Barber L.B. (2008). A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States –I Groundwater. *Sci. Total Environ.* 402, 192-200.
8. Bendz D., Paxéus N. A., Ginn T.R., Loge F.J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environmenta, a case of study: Höje River in Sweden. *J. Hazard. Mater.* 122, 195-204.
9. Benitez F. J., Acero J. L., Real F. J., Roldan G., Casas F. (2011). Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices. *Chemical Engineering Journal* 168, 1149–1156.
10. Blanco, J., Malato S. (2003). Solar Detoxification. UNESCO. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. Almería, España.
11. Blesa M. A., y Blanco J. G. (2005). Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación de agua. Proyecto SOLAR SAFE WATER. Editorial de la Escuela de Posgrado de la UNSAM, Argentina.
12. Boyd G. R., Palmeri J. M., Zhangc S. and Grimm D. A. (2004). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA. *Science of the Total Environment*, 333, 137-148.

13. Boyd R. G., Zhang S., Grimm D.A. (2005). Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes. *Water Research* 39, 668-676.
14. Cáceres V. J. (2002). Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar. Tesis Doctoral. Universidad de Almería, España. 350 p.
15. Calamari D., Zuccato E., Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R. (2003). Strategic survey of therapeutic drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1241-1248.
16. Carballa M., Omil F., Lema J.M. (2005). Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Research* 39, 4790-4796.
17. Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llompart M., García-Jares C., Rodríguez I., Gomez M., Ternes T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 38, 2918-2926.
18. Carassay L. R., Dolores A., Bustos A. D., Golberga T. E. (2012). Tipburn in salt-affected lettuce (*Lactuca sativa* L.) plants results from local oxidative stress. *Journal of Plant Physiology* 169, 285– 293.
19. Castillo, M. G. (2004). Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. México: IMTA.
20. Caupos E., Mazellier P, Croue J. (2011). Photodegradation of estrone enhanced by dissolved organic matter under simulated sunlight. *Water Research* 45, 3341-3350.
21. Chan K.H, Chu W. (2003). Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere* 51, 305–311.
22. Chávez A., Maya C., Gibson R., Jiménez B. (2011). The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico. *Environmental Pollution* 159, 1354-1362.
23. Chen A., Ma X., Sun H. (2008). Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites. *Journal of Hazardous Materials.* 156: 568-575.
24. Chen, J. and Zhu, L. (2007). Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of duestuff in water with Hydroxyl-Fe pillared bentonite. *Catalysis Today* 126, 463-470.
25. Cheng F., Jen J., Tsai T. (2002). Hydroxyl radical in living systems and its separation methods. *Journal of Chromatography B* 781, 481-496.

26. Choi K., Kim Y., Park J., Park C.K., Kim M., Kim H.S., Kim P. (2008). Seasonal variations of several pharmaceuticals residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *Sci. Total Environ.* 405, 120-128.
27. Chong M. N., Jin B., Chow C. W.K., Saint C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44, 2997-3027.
28. Cleuvers M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicol. Lett.* 142, 185-194.
29. Cleuvers M. (2004). Mixture toxicity of anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofeno, naproxen and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 59, 309-315.
30. Coelho A.D., Sans C., Agüera A., Gómez M.J., Esplugas S., Dezotti M., (2009). Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Science of the Total Environment* 407, 3572-3578.
31. Costanzo S.D., Murby J., Bates J. (2005). Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Mar. Pollut. Bull.* 51 218-223.
32. De Liguoro M., Fioretto B., Poltronieri C., Gallina G. (2009). The toxicity of sulfamethazine to *Daphnia magna* and its additivity to other veterinary sulfonamides and trimethoprim. *Chemosphere* 75, 1519-1524.
33. Di Salvatore M., Carafa A.M., Carratú G. (2008). Assessment of heavy metals phytotoxicity using seed germination and root elongation tests: a comparison of two growth substrates. *Chemosphere* 73, 1461-1464.
34. Doll T. E., and Frimmel F. H. (2003). Fate of pharmaceuticals photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere* 52, 1757-1769.
35. Domenech X., Jardim W. F. Litter M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para eliminación de contaminantes, en: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Argentina.
36. Eguchi K., Nagase H., Ozawa M., Endoh Y.S., Goto K., Hirata K., Miyamoto K., Yoshimura H. (2004). Evaluation of antimicrobial agents for veterinary use in the ecotoxicity test using microalgae. *Chemosphere* 57, 1733-1738.
37. Fent K., Weston A., Caminada D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol* 76 122-159.
38. Fenton H. J. H. (1894). Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *J. Chem. Soc.* 65, 899.
39. Fernández C. González-Doncel M. Pro J. Carbonell G. Tarazona J.V. (2010). Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the henares-jarama-tajo river system (Madrid, Spain) and a potential risk characterization. *Science of the Total Environment* 408, 543-551.

40. Giordano, G., Perathoner, S., Centi, G., De Rosa, S., Granato, T., Katovic, A., Siciliano, A., Tagarelli, A., Tripicchio, F., (2007). Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cu-pillared clay catalysts. *Catal. Today* 124, 240–246.
41. Goi A., Trapido M. (2002). Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study *Chemosphere* 46, 913.
42. Gonzalez O, Sans C, Esplugas S. (2007). Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton. Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *J Hazard Mater* 146,146:459–64.
43. Gonzalez-Olmos R., Holzer F., Kopinke F.D., Georgi A. (2011). Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites. *Applied Catalysis A: General* 398, 44–53.
44. Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.*, 9 pp. 335–352.
45. Grcic I., Muzic M., Vujevic D., Koprivanac N. (2009). Evaluation of atarazine degradation in UV/FeZSM-5/H₂O₂ system using factorial experimental design. *Chem. Eng. Journal* 150, 476-484.
46. Gros M. Petrović M. Barceló D. (2006). Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta* 70, 678-690.
47. Grujic S., Vasilejvic T., Lausevic M. (2009). Determination of multiple pharmaceutical classes in surface and ground waters by liquid chromatography-ion trap-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1216, 4989-5000.
48. Hao Y., Chen H., Pan M., Tang M., Zeng K., Peng F., Wang L. Effect of the metal foam materials on the performance of methanol steam micro-reformer for fuel cells. *Applied Catalysis A: General* 327, 106–113.
49. Hartmann M., Kullmann S., Keller H. (2010). Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. *J. Mater. Chem.*, 20, 9002–9017.
50. Heberer T. Fuhrmann B., Schmith-Baumler, Tsipi D., Koutsoba V., Hiskia A. (2001). Occurrence of pharmaceuticals residues in sewage, river, ground and drinking water in Greece and Berlin (Germany) in Pharmaceuticals and Personal Care Products in the environment. *ACS symposium series*, 791.
51. Hernando M.D., Fernández-Alba A.R., Tauler R., Barceló D. (2005). Toxicity assays applied to wastewater treatment. *Talanta* 65, 358-366.

52. Hernando M.D., Heath E., Petrovic M., Barceló D. (2006). Trace-level determination of pharmaceuticals residues by LC-MS/MS in natural and treated waters. A pilot-survey study. *Anal. Bioanal. Chem.* 385, 985-991.
53. Herney-Ramirez J., Vicente M. A., Madeira L. M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 98, 10–26.
54. Hovorka S. W. Schöneich C. (2000). Oxidative degradation of pharmaceuticals: Theory, mechanisms and inhibition. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 90, no. 3.
55. Hu, Y. L., Lu, Y., Zhou, G. J. y Xia, X. H. (2008) A simple electrochemical method for the determination of hydroxyl free radicals without separation process. *Talanta* 74: 760-765.
56. INE. Instituto Nacional de Ecología (2009). www.ine.gob.mx.
57. Isidori M., Lavorgna M., Nardelli A., Pascarella L., Parrella A. (2005A). Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. *Sci. Total Environ.* 346, 87-98.
58. Isidori M., Lavorgna M., Nardelli A., Parrella A., Previtiera L., Rubino M. (2005B). Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. *Sci. Total Environ.* 348, 93-101.
59. Jen J., Leu M., Yang T. C. (1998). Determination of hydroxyl radicals in an advanced oxidation process with salicylic acid trapping and liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 796 283-288.
60. Kasiri, M. B. Aleboyeh, H. y Aleboyeh, A. (2008). Degradation of acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 84, 9- 15.
61. Kasprzyk-Hordern B. Dinsdal R. M. and. Guwy A. J. (2008). The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research* 42, 3498-3518.
62. Kim S.D., Cho J., Kim I. S., Vanderford B. J., Snyder S. A. (2007A). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and waste waters. *Water Research.* 41, 1013-1021.
63. Kim Y., Choi K., Jung J., Park S., Kim P.-G., Park J. (2007B). Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environ. Int.* 33, 275-370.
64. Kim J. W., Ishibashi H., Yamauchi R., Ichikawa N., Takao Y., Hirano M., Koga M., Arizono K. (2009). Acute toxicity of pharmaceutical and personal care products on fresh water crustacean (*Thamnocephalus platyurus*) and fish (*Oryzias latipes*). *J. Toxicol. Sci.* 34, 227-232.

-
65. Klamerth N., Rizzo L., Malato S., Maldonado M. Aguera, A.R. Fernandez-Alba. (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at mg LL1 initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water research* 44, 545– 554.
66. Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 35, 402–417.
67. Kolpin D., Furlong E., Meyerz M., Thurman E. M., Zaugg S. D. Barber L. B., Buxton H.T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, vol. 36, 1202-1211.
68. Kummerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use- present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management* 90, 2354–2366.
69. Kusic H., Bozic A. L., Koprivanac N. y Papic S. (2007). Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters. Part II: Combination with zeolites. *Dyes and Pigments* 74, 388-398.
70. Kuznetsova, E. V., Savinov, E. N., Vostrikova, L. A. y Parmon, Z. N. (2004). Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 51, 165 - 170.
71. Lazarova, V., and Bahri, A. (2005). Water Reuse for Irrigation. Agriculture, Landscapes and Turf Grass. CRC Press, USA.
72. Li Q., Xie R., Li Y. W., Mintz E. A., Shang J. K. (2007). Enhanced Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection of E.coli by Carbon-Sensitized Nitrogen-Doped Titanium Oxide. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5050-5056.
73. Lim,H., Lee J., Jin S., Kim J., Yoon J., and Hyeon T. (2006). Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles immobilized in alumina coated mesoporous silica. *Chem. Commun.*, 463–465.
74. Lin D., Xing B., (2007). Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth. *Environmental Pollution* 150, 243-250.
75. Liu, X., Tang, R., He, Q., Liao, X. y Shi, B. (2010). Fe(III)-loaded collagen fiber as a heterogeneous catalyst for the photo-assisted decomposition of Malachite Green. *Journal of Hazardous Materials* 174:687-693.
76. Lucking, F. Koser, H. Jank, M., and Ritter, A. (1998). Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Res.* 32, 2607-2614.
77. Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 1-15.

78. Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147, 1–59.
79. Martínez C., Canle M. L., Fernández M.I., Santaballa J.A., Faria J. (2011). Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials. *Applied Catalysis B: Environmental* 107, 110–118.
80. Martínez-Tarifa A., Arrojo S., Ávila-Marín A. L., Pérez-Jiménez., Sáez V., Ruiz-Lorenzo M. L. (2010). Salicylic acid dosimetry applied for the statistical determination of significant parameters in a sonochemical reactor. *Chem. Eng. Journal* 175, 420-426.
81. Martins A. F., Mayer F., Confortin E. C., Frank C. S. (2009). A study of photocatalytic processes involving the degradation of the organic load and amoxicillin in hospital wastewater. *Clean Journal* 37 (4-5), 365-371.
82. Medina Nolasco C. (2011). Aplicación de nanocatalizadores de hierro soportados en zeolita para la inactivación de huevos de *Ascaris suum* presentes en agua. Tesis de licenciatura. UNAM, México.
83. Méndez-Arriaga F., Esplugas S., Giménez J. (2008). Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO_2 and simulated solar irradiation. *Water Research* 42, 585-594.
84. Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater Engineering, treatment and reuse*. McGraw Hill. 4^a Ed. New York.
85. Mezyk S. P., Ewing D. B., Kiddle J. J., Madden K. P. (2006). Kinetics and Mechanisms of the Reactions of Hydroxyl Radicals and Hydrated Electrons with Nitrosamines and Nitramines in Water. *J. Phys. Chem. A*, 110, 4732-4737.
86. Milojević, M., Dondur, V., Damjanović, L., Rakić, V., Rajić, N., Ristić A. (2007). The activity of iron-containing zeolitic materials for the catalytic oxidation in aqueous solutions. *Materials Science Forum*, Vol. 555, pp 213-218.
87. Morales P. A. A. (2013). Sistemas de inactivación de huevos de *Ascaris suum* presentes en agua basados en nanocatalizadores de óxidos de hierro soportados en carbón activado y zeolita. Tesis Doctoral, UNAM.
88. Moura C.C.F., Araujo M.H., Costa C.C.R., Fabris J. D., Ardisson J. D., Waldemar A. A. Macedo and Lago R. M. (2005). Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites. *Chemosphere* 60 1118-1123.
89. Mosteo R., Ormad P., Engracia Mozas E., Sarasa J., Ovelleiro J.L. (2006). Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process. *Water Research* 40, 1561 – 1568.
90. Navalón S., Alvaro M., García H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 1–26.

91. Nagao D., Shimazaki Y., Saeki S., Kobayashi Y., Konno M. (2007). Effect of ultrasonic irradiation on carbon-supported Pt–Ru nanoparticles prepared at high metal concentration *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302, 623–627.
92. Oller A. I. (2008). Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatalisis solar y oxidación biológica. Tesis Doctoral. Universidad de Almería, España. 303 p.
93. Pailler J-Y., Pfister K.L., Hoffmann L., Guignard C. (2009). Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxemburg. *Sci. Total Environ.* 407,1013-1021.
94. Palácio S.M., Espinoza-Quiñones F.R., Módenes A.N., Oliveira C.C., Borba F.H., Silva Jr. F.G. (2009). Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. *Journal of Hazardous Materials* 172, 330-337.
95. Pauwels, B., Ngwa, F., Deconinck, S., Verstraete, W., 2006. Effluent quality of a conventional activated sludge and a membrane bioreactor system treating hospital wastewater. *Environ. Technol.* 27, 395–402.
96. Pena A., Chmielova D., Lino C.M., Solich P. (2007). Determination of fluorquinolone antibiotics in surface waters from Mondego River by high performance liquid chromatography using a monolithic column. *J. Sep. Sci.* 30, 2924-2928.
97. Peng X., Yu Y., Tang C., Tsn J., Huang Q., Wang Z. (2008). Occurrence of steroid, estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceuticals residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Science of the Total Environment.* 397, 158-166.
98. Perez-Estrada L.A., Malato S., Gernjak W., Aguera A., Thurman E. M., Ferrer I. (2005). Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway. *Environ Sci Technol*; 39:8300–6.
99. Pérez E. L. A. (2008). Degradación fotoquímica de contaminantes emergentes mediante procesos solares, Evaluación analítica. Tesis Doctoral. Universidad de Almería, España.
100. Perret D., Gentili A., Marchese S., Greco A., Curini R. (2006). Sulphonamide residues in Italian surface and drinking waters: a small scale reconnaissance. *Chromatographia*, 63 (5-6): 225-232.
101. Pignatello, J. J., Oliveros, E. and Mackay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 36, 1-84.

102. Pimentel M., Oturan N., Dezotti M., Oturan M. A. (2008). Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbón felt cathode. *App. Cat B: Environmental* 83, 140-149.
103. Pomati F., Netting A.G., Calamari D., Neilan B.A. (2004). Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *Aquat. Toxicol.* 67 387-396.
104. POSEIDON (2004). Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse, EU Projects EVK1-CT-2000-00047, Germany.
105. Pounds N., Maclean S., Webley M., Pascoe D., Hutchinson T. (2008). Acute and chronic effects of ibuprofen in the mollusk *Planorbis carinatus* (*Gastropoda: Planorbidae*). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 70, 47-52.
106. Prieto-Rodriguez S., Miralles-Cuevas, Oller I., Agüera A., Puma Li G., Malato S., (2012.) Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations L. *Journal of Hazardous Materials* 211– 212, 131– 137.
107. Rincón M.E., Trujillo-Camacho M.E., Cuentas-Gallegos A.K. (2005). Sol-gel titanium oxides sensitized by nanometric carbon blacks: Comparison with the optoelectronic and photocatalytic properties of physical mixtures. *Catalysis Today*, 107–108, 606–611.
108. Rivas, F. J., Beltrán, F. J., Gimeno, O. y Frades, J. (2001). Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal Agriculture Food Chemistry* 49, 1873-1880.
109. Rizzo L., Meric S., Kassinos D., Guida, M., Russo F., Belgiorno V., (2009). Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. *Water Research* 43, 979-988.
110. Rizzo L. (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research* 45, 4311-4340.
111. Sacher F., Lange F.T., Brauch H.-J., Blankenhorn I. (2001). Pharmaceuticals in groundwaters, analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *J. Chromatogr. A* 938. 199-210.
112. Sahagún, A. C. Análisis de pruebas ecotoxicológicas para determinar la afectación de los lixiviados que se infiltran a áreas de cultivo próximas a los sitios de disposición final de residuos sólidos urbanos. México: Tesis de licenciatura, FES Cuautitlán, UNAM, (2011).

113. Santos L.H.M.L.M., Araujo A.N., Adriano Fachini, Pena A., Delerue-Matos C., Montenegro M.C.B.S.M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials* 175, 45-95.
114. Sarria Muñoz, V. (2003). Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for Wastewater Treatment. Tesis Doctoral. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne. Francia, 175 p.
115. Siemens J., Huschek G., Kaupenjohann M. (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City-Mezquital Valley. *Water research* 42, 2124-2134.
116. Sim W., Lee J., Lee E., Shin S., Hwang S., Oh J. (2011). Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. *Chemosphere* 82, 179–186.
117. Sirtori C. (2010). Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua. Tesis Doctoral. Universidad de Almeria, España, 276 p.
118. Strenn B., Clara M., Gans O. and Kreuzinger N. (2004). Carbamazepine, diclofenac, ibuprofen and bezafibrate investigations on the behaviour of selected pharmaceuticals during wastewater treatment. *Water Science and Technology* Vol. 50, No. 5, pp 269–276.
119. Tamtam F, Mercier F, Le Bot B, Eurin J, Tuc Dinh Q, Clément M, Chevreuil M. (2008). Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Sci Total Environ.* 393(1):84-95.
120. Ternes T.A., and Joss A. (2006). Human pharmaceuticals, hormones and fragrances, the challenge of micropollutants in urban water management. *IWA Publishing*.
121. Tixier C., Singer H, Oellers S, and Müller S.R. (2003). Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (6), pp 1061–1068.
122. Thomas K. V and Hilton M. J. (2004). The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Marine Pollution Bulletin* 49, 436–444.
123. Tomašević, A., Kiss, E., Petrović, S. y Mijin, D. (2010) Study on the photocatalytic degradation of insecticide methomyl in water. *Desalination* 262: 228-234.
124. Tribskorn, R., Casper, H., Scheil, V. and Schwaiger, J. (2007). Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibric acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387 (4), 1405-1416.

125. Trovo A. G., Nogueiraa R., Aguerab, A., Fernandez-Albab, A., Sirtorib C., Malato, S. (2009). Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water research* 43, 3922 – 3931.
126. US EPA, 1989, *Protocols for Short Term Toxicity Screening of Hazardous Waste Sites*, US Environmental Protection Agency, 600/3-88/029, Corvallis.
127. Ventura Colin A.F. (2011). Tratamiento de lixiviados mediante Procesos de Oxidación Avanzada. Tesis de licenciatura. Instituto de Ingeniería, UNAM. México.
128. Verlicchi, P., Galletti A., Petrovic M., Barceló D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology* 389, 416–428.
129. Vieno, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L., (2007). Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Res.* 41, 1001–1012.
130. Vogna D., Marotta R., Napolitano A., Andreozzi R., d'Ischiaa M. (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Research* 38, 414–422.
131. Wieczorek J.K., Wieczorek Z.J. (2007). Phytotoxicity and accumulation of anthracene applied to the foliage and Sandy substrate in lettuce and radish plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 66, 369-377.
132. Xu W.-H., Zhang G., Zou S.-C., Li X.-D., Liu Y.-C. (2007). Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environ. Pollut.* 145, 672-679.
133. Xu P., Nguyen T. V., Reinhard M., Yew-Hoong G. K. (2011). Photodegradation kinetics of p-tert-octylphenol, 4-tert-octylphenoxy-acetic acid and ibuprofen under simulated solar conditions in surface water. *Chemosphere* 85, 790–796.
134. Xue, X., Hanna, K., Despas, C., Wu, F. y Deng, N. (2009) Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 311: 29-35.
135. Yuranova T., Mosteo R., Bandara J., Laub D., J. Kiwi. (2006). Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 244, 160–167.
136. Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Rodri'guez J.J. (2006). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 65, 261–268.

-
137. Zhao J. L., Ying G.G., Wang L., Yang J.F. (2009). Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography–negative chemical ionization–mass spectrometry. *Science of the total environment* 407, 962 – 974.
138. Zorrig W., Rouached A., Shahzada Z., Abdelly C., Davidiana J.-C., Berthomieu P. (2010). Identification of three relationships linking cadmium accumulation to cadmium tolerance and zinc and citrate accumulation in lettuce. *Journal of Plant Physiology* 167, 1239-1247.
139. Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli, R. (2005). Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *J. Hazard. Mater* 122, 205-209.
140. Zwiener C. and Frimmel F.H. (2003). Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac. *The Science of the Total Environment* 309, 201–211.

ANEXOS

ANEXO A Técnicas analíticas

Determinación de la DQO

La DQO se determinó como DQO total y DQO soluble, el procedimiento para su medición fue tomado del Standard Methods y contempla lo que dictamina la norma NMX-AA-030-SCFI-2001-Análisis de Agua-Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y tratadas-Método de prueba. El proceso fue el de refluo cerrado/método espectro-fotométrico. Este procedimiento considera la preparación de dos soluciones digestoras llamadas A y B, en el proceso de la norma se agrega una u otra dependiendo de la demanda esperada para este proceso, el procedimiento del Standard Methods permite la adición de ambas. La norma fija la longitud de onda en la que se medirá la absorbancia en 600 nm, el método del equipo HACH-5000 fija la absorbancia en 620 nm, se considera que esta variación no afecta de forma sensible la medición pues el equipo presenta directamente la medición en mgO_2/L .

El proceso requiere de una solución patrón de Biftalato de potasio, esta solución imprime cerca de $500 \text{ mgO}_2/\text{L}$, esta solución patrón se utiliza para una curva patrón con la cual se puede convertir los valores de absorbancia en unidades de DQO.

Determinación del COD

La medida del COD requiere de un tratamiento previo de la muestra antes de ser inyectada al equipo de medición, consiste en la filtración de la muestra una primera con filtros Wathman GF/A y una segunda con filtros Millipore de $0.45 \mu\text{m}$, con la subsecuente acidificación de la muestra con ácido sulfúrico concentrada.

Cuantificación de compuestos anti-inflamatorios por HPLC

Se utilizó el método de cuantificación cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un detector de fotodiodos, para determinar la concentración de los fármacos, se utilizó un equipo Agilent 1100 equipado con una columna $\text{C}_{18}\text{-Ar ACE } 150 \times 4.5 \text{ mm}$, utilizando las siguientes longitudes de onda para la detección de cada fármaco λ : 275 nm para el diclofenaco, λ : 310 para el ketorolaco y λ : 230 nm para detectar el naproxeno. En la Figura 4.4 se muestran los cromatogramas obtenidos.

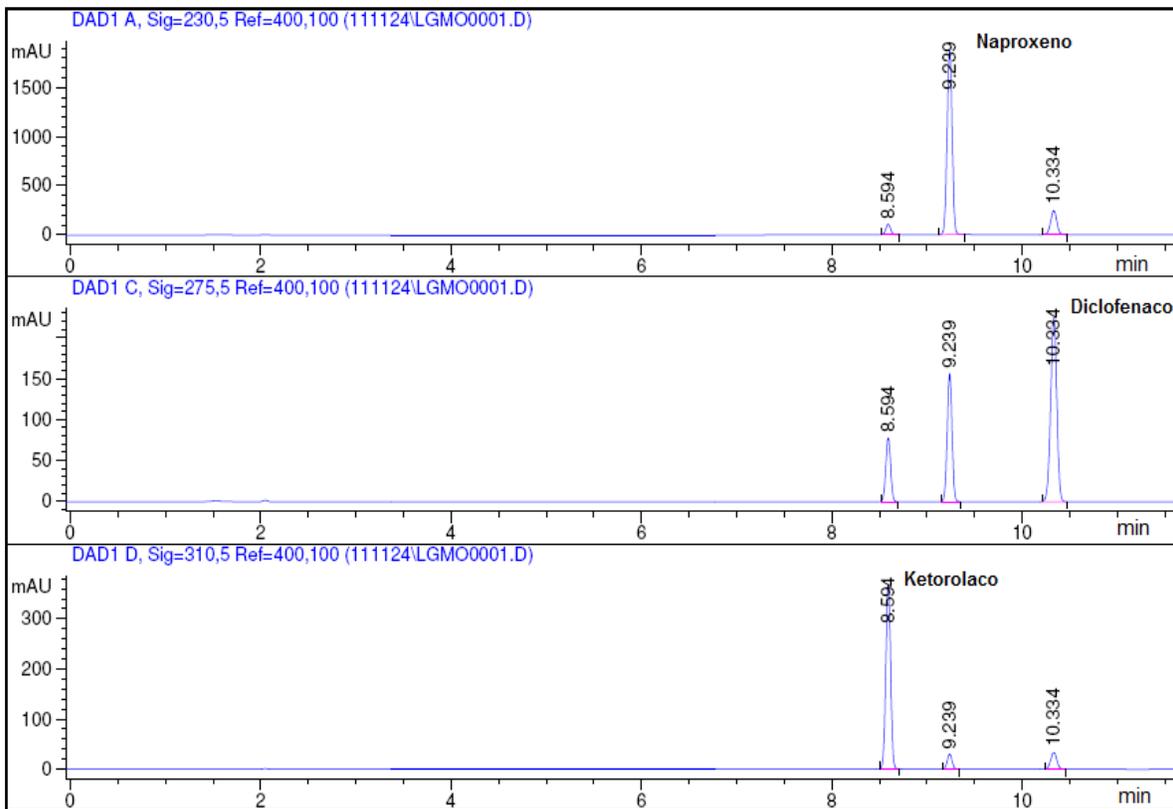


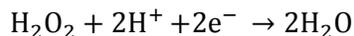
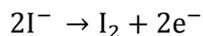
Figura A.1. Cromatogramas obtenidos para la cuantificación de naproxeno, diclofenaco y ketorolaco.

Determinación de la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno

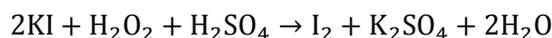
Método iodométrico (concentración > 10⁻³ m) (34 mg/L)

Las soluciones madres de peróxido de hidrógeno pueden cuantificarse por este método. En medio ácido, la reacción de oxidación del yoduro a yodo es catalizada por la presencia de molibdato de amonio.

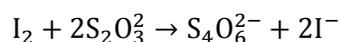
Las medias reacciones son:



La reacción completa es:



La reacción de yodo con los iones tiosulfato es:



Para conocer la concentración de una solución madre de peróxido con una concentración teórica de aproximadamente 300g/L hay que hacer una dilución 1:500 y determinar mediante este método.

Para la determinación se introducen sucesivamente en un matraz Erlenmeyer:

- ✓ 0.162 g de KI 2 mL de una solución de H₂SO₄1N,
- ✓ 50 L de la solución a cuantificar,
- ✓ 0.1 g de molibdato de amonio.

El yodo se forma a partir de una solución de tiosulfato de sodio 0.1N, en presencia de tiodeno o de una solución de almidón como indicador. Para la determinación, hay que titular con la solución de tiosulfato hasta que el color castaño de la mezcla contenida en el matraz cambie a color amarillo pálido. En ese momento hay que adicionar con la espátula una pequeña cantidad de tiodeno o 1 mL del indicador de almidón; la mezcla tomará una coloración azul intenso y se continúa titulado hasta que el color azul desaparezca.

La concentración del H₂O₂ se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mg/L}) = (V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 34)(VE \times 2)$$

Donde:

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ = Volumen de solución titulante (L)

$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ = Normalidad de la solución titulante (0.1 mol/L)

34 = Peso molecular del H₂O₂

VE = Volumen total de muestra (L)

Preparación de solución de almidón como indicador (Estandar Methods):

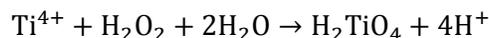
Para 5g de almidón, adicionar una pequeña cantidad de agua fría y triturar en el mortero hasta obtener una pasta suave. Poner en un matraz de 1L con agua destilada hirviendo, agitar y dejar que sedimente durante toda la noche. Se utiliza el sobrenadante. Conservar con 1.25g de ácido salicílico, 4g de cloruro de zinc o con una combinación de 4g de propionato de sodio y 2g de azida de sodio por litro de solución de almidón.

Determinación de las concentraciones inicial y residual de soluciones de peróxido de hidrógeno.

Una vez confirmada la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno, el siguiente procedimiento se utiliza para determinar la concentración de soluciones de peróxido que se adicionan al inicio del experimento, así como la concentración residual al final del mismo.

Determinación de las concentraciones inicial y residual de soluciones de peróxido de hidrogeno

Método colorimétrico ($6 \cdot 10^{-5} \text{ m} < \text{concentración} < 10^{-3} \text{ m} = 2.04 < \text{concentración} < 34 \text{ mg/L}$)
El principio de este método es la medida espectrofotométrica de un complejo formado por la reacción selectiva de los iones Ti (V) con el peróxido de hidrógeno en medio ácido.



La medición se realiza en un matraz aforado de 10 mL con un contenido de 0.5 mL de una solución de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ la cual se completa hasta la línea de aforo con la solución a medir. Después de la homogeneización de la mezcla se forma un complejo color amarillo que es estable por seis horas a la oscuridad. Para hacer la determinación se prepara un blanco con agua destilada. La medición de la densidad óptica a 410 nm se realiza en un espectrofotómetro con cubetas de 1cm de trayectoria óptica. Las concentraciones de H_2O_2 son calculadas como sigue:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg/L)} = (\Delta\text{D.O.}_{410\text{nm}} \text{VT } 34) / \epsilon\text{VE}$$

Donde:

$\Delta\text{DO}_{410\text{nm}}$ = (densidad óptica de la muestra - densidad del banco) a 410 nm

VT = volumen total de mezcla (10 mL)

ϵ = coeficiente de extinción molar ($790.32 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

VE = volumen de muestra dosificado

Otra forma de determinar la concentración de peróxido y el coeficiente de extinción molar es mediante una curva de calibración de la siguiente manera:

- ✓ Preparar muestras de H_2O_2 de concentraciones conocidas: 0.5, 1, 2, 2.5, 5, 10, 20, 30 y 40 mg/L.
- ✓ En un matraz aforado de 10 mL, agregar 0.5 mL de sulfato de titanio en y llenar hasta la marca del aforo con la solución de peróxido de hidrógeno.
- ✓ Preparar un matraz con 0.5 mL de sulfato de titanio y llenar con agua destilada a fin de usarlo como blanco.
- ✓ Medir la absorbancia a la longitud de onda máxima ($\lambda=410 \text{ nm}$) para las distintas concentraciones.
- ✓ Construir una curva de calibración Absorbancia vs Concentración.

Las soluciones anteriores deben prepararse a partir de una solución de H_2O_2 de la cual se conoce perfectamente la concentración o con una solución de H_2O_2 normalizada con permanganato de potasio (patrón secundario), la cual debe normalizarse con oxalato de sodio (patrón primario). (ASTM, Designation: E 200-86, Preparation, standardization and storage of standard solutions for chemical analysis).

Se recomienda que las soluciones de peróxido de hidrógeno a adicionar en el experimento se preparen el mismo día para evitar su degradación.

Preparación del sulfato de titanio ($TiSO_4$) para la determinación del peróxido de hidrógeno

- ✓ Pesar 1 g de TiO_2 y disolver en 100 mL de H_2SO_4 concentrado.
- ✓ Dejar en digestión a $180^\circ C$ durante 72 h para la disolución total.
- ✓ Ya disuelto el TiO_2 , dejar enfriar.
- ✓ Aforar la solución obtenida a 500 mL con agua destilada. (Agregar lentamente el agua –reacción exotérmica -).
- ✓ Filtrar con fibra de vidrio de ser necesario. Lavar previamente la fibra de vidrio con agua destilada.

ANEXO B Mecanismos de foto-degradación de los fármacos seleccionados

En las figuras B.1 y B.2 se muestran los mecanismos de foto-degradación de los fármacos seleccionados para este estudio.

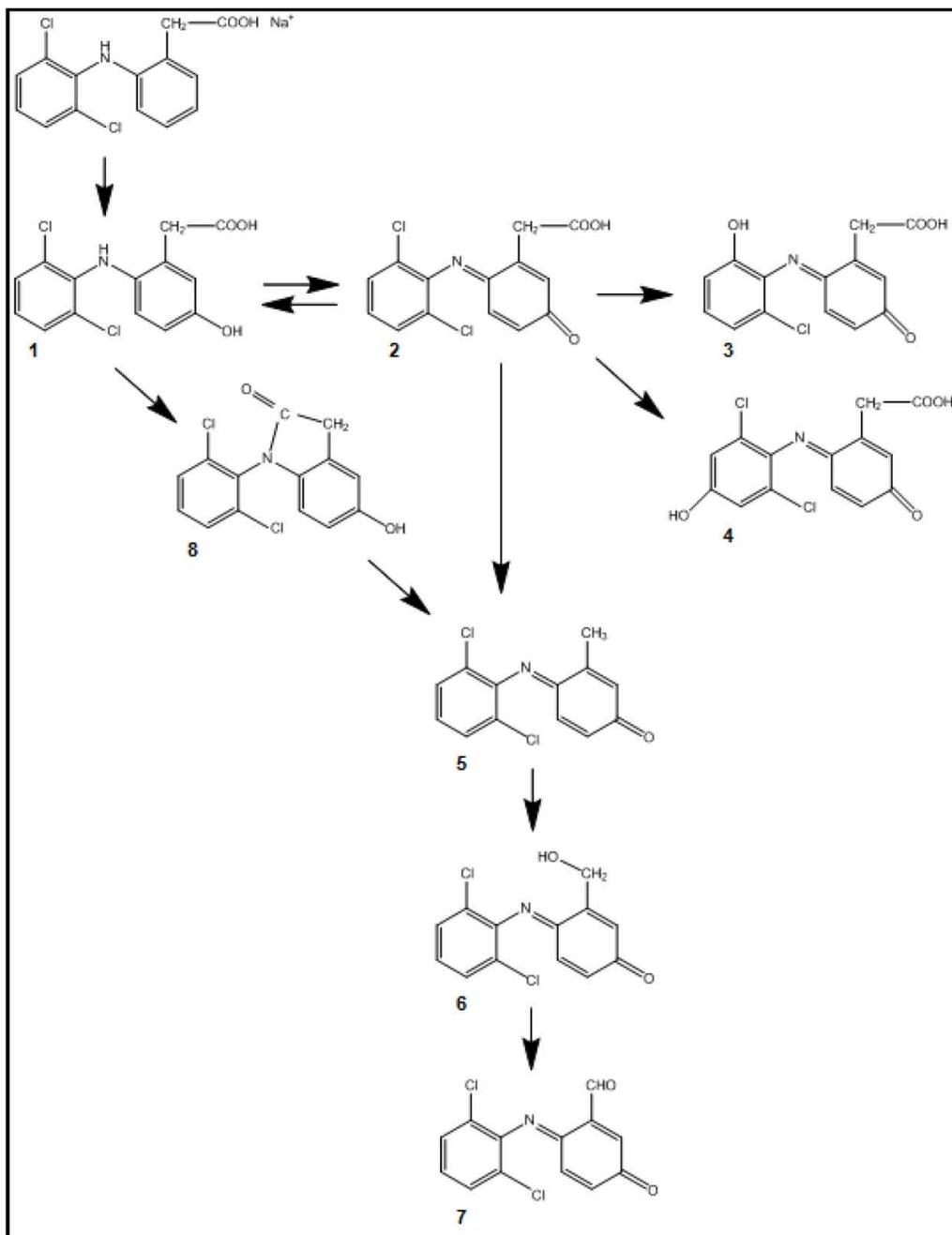


Figura B.1. Mecanismo de fotodegradación del diclofenaco (Perez-Estrada et al., 2005).

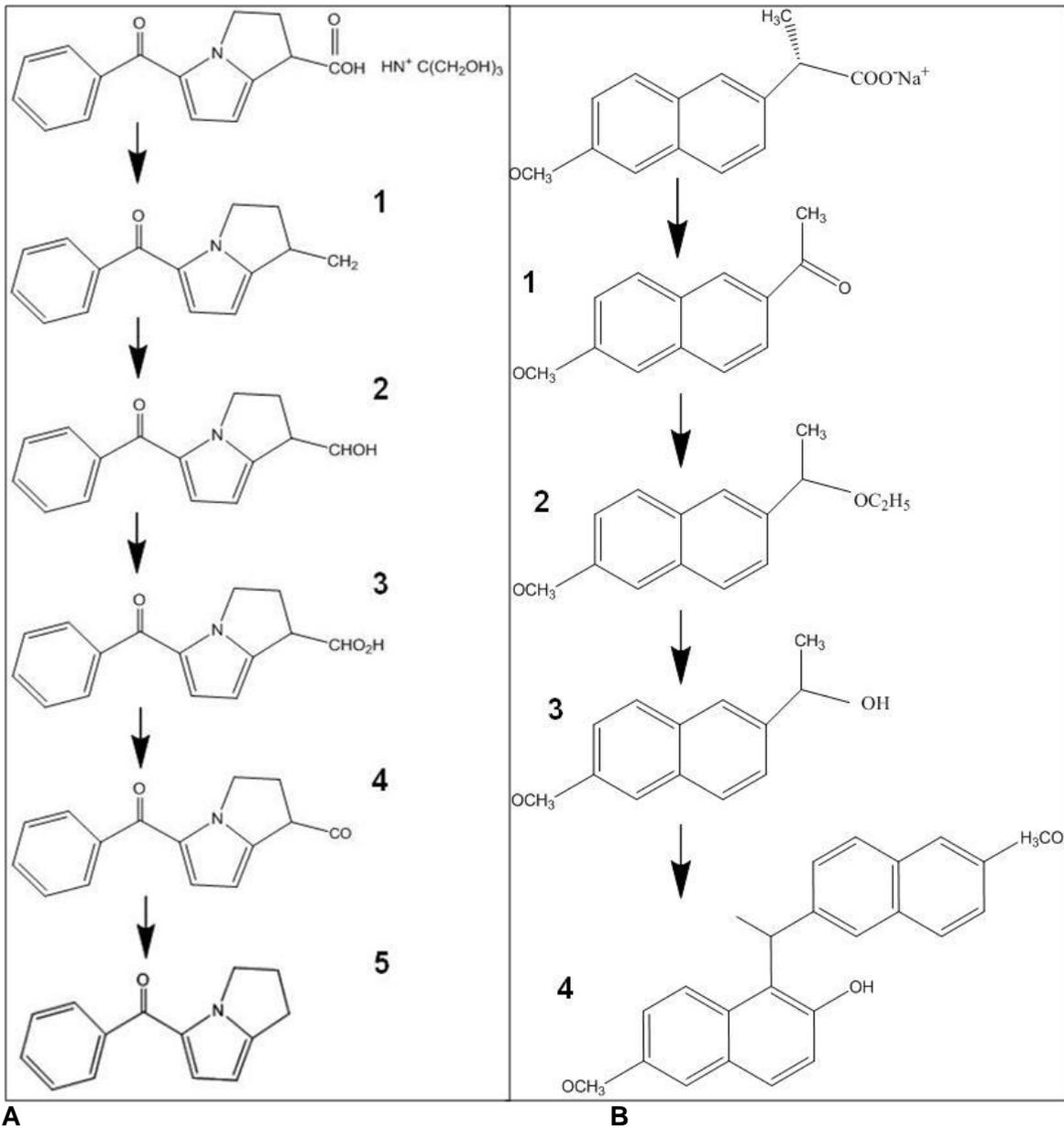


Figura B.2. Mecanismos de foto-degradación: A-Ketorolaco (Albini and Fasani, 1998; Hovorka y Schöneich, 2000) y B-Naproxeno (Isidori et al., 2005).

ANEXO C Muestreo y caracterización de agua residual hospitalaria

En las siguientes figuras se muestra el comportamiento del agua en los diferentes días de la semana y horas para cada uno de los parámetros medidos en las muestras simples.

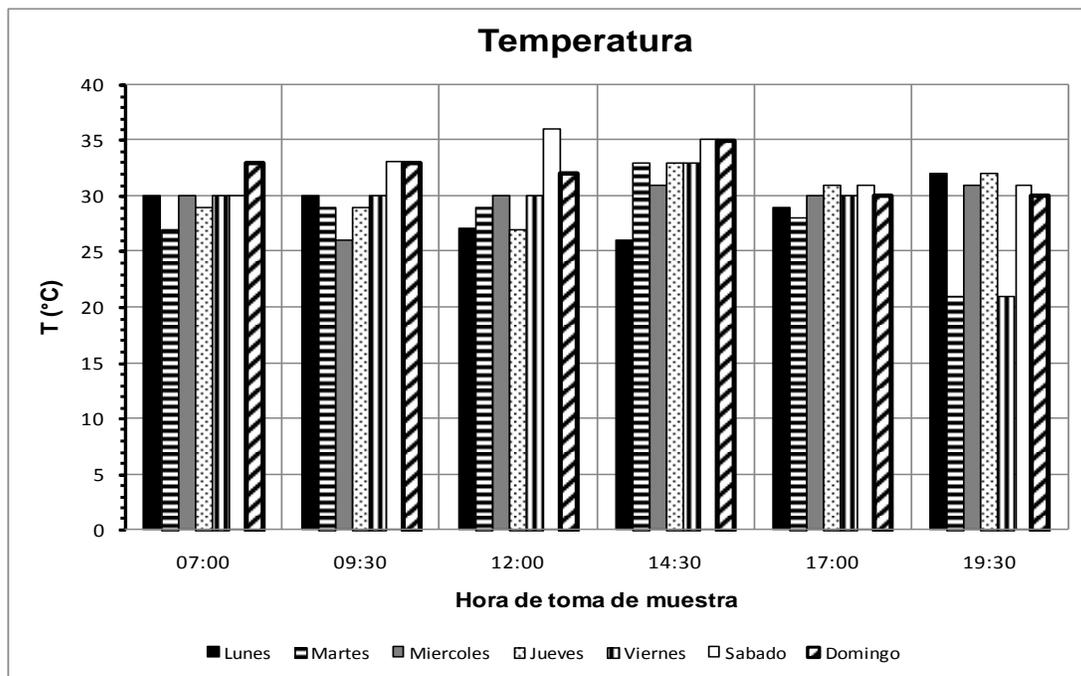


Figura C.1. Resultados de temperatura.

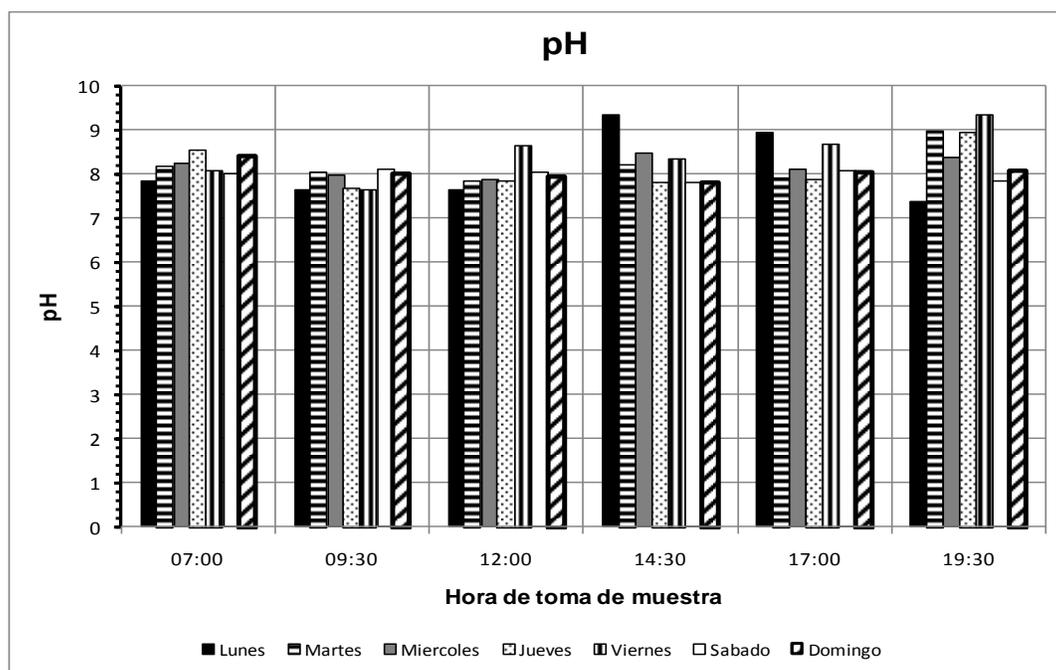


Figura C.2. Resultados de pH.

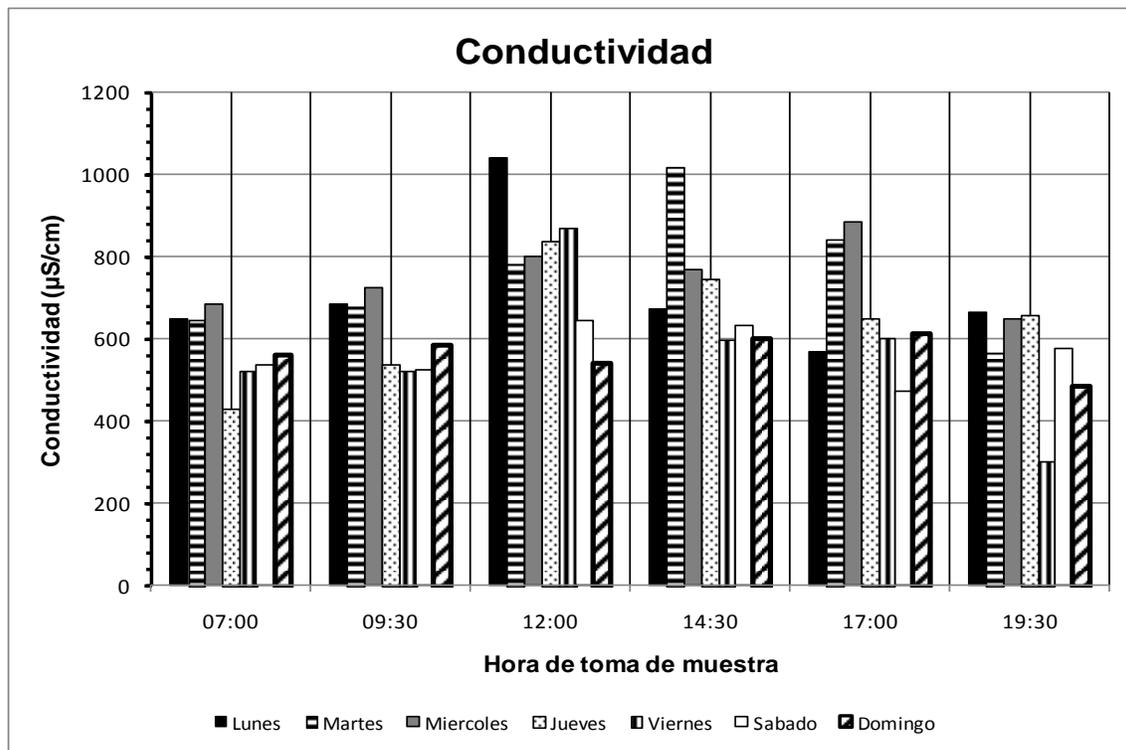


Figura C.3. Resultados de conductividad.

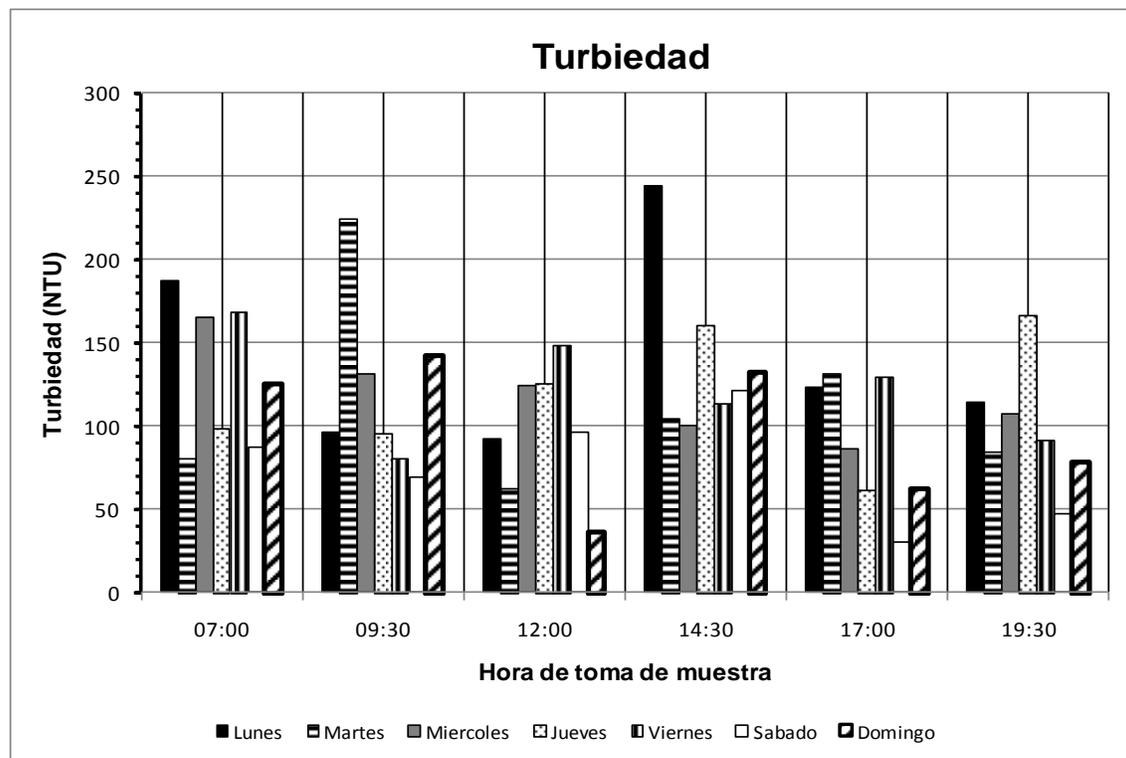


Figura C.4. Resultados de turbiedad.

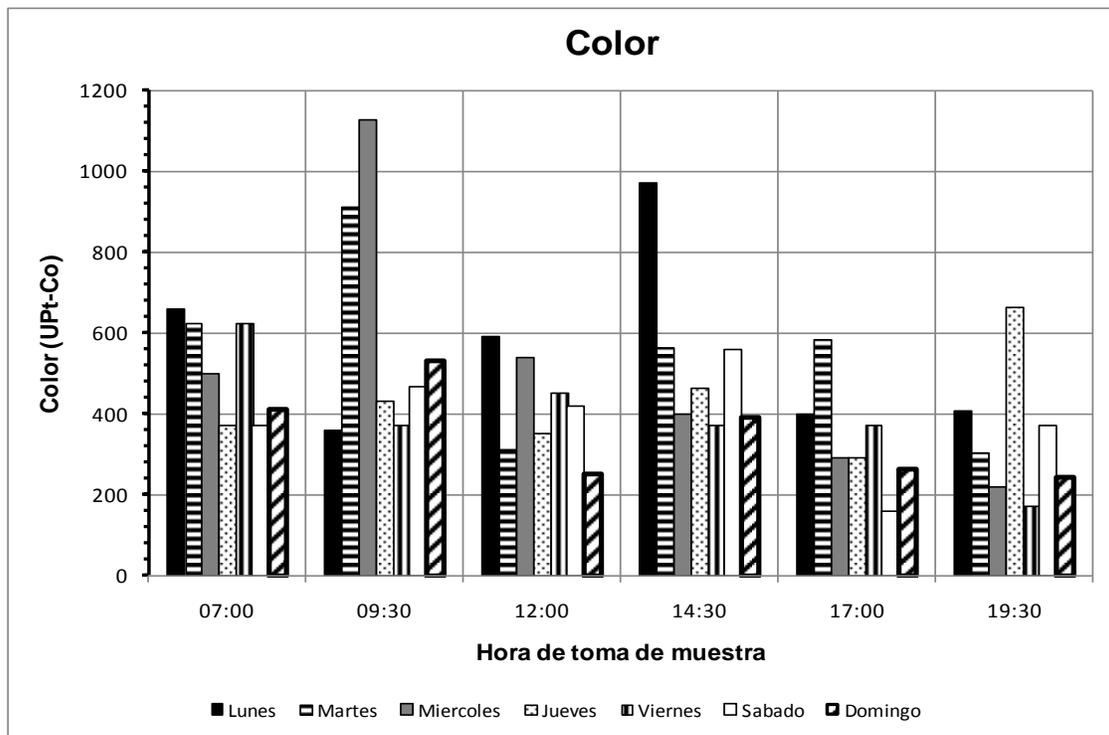


Figura C.5. Resultados de color.

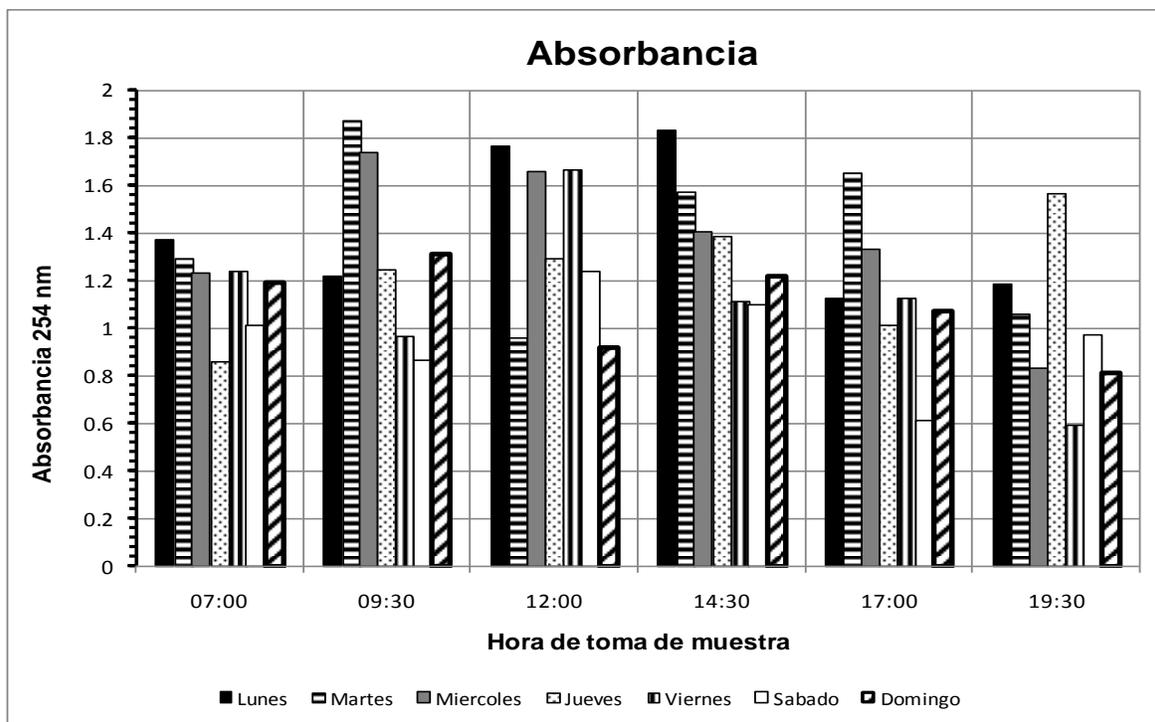


Figura C.6. Resultados de absorbancia 254.

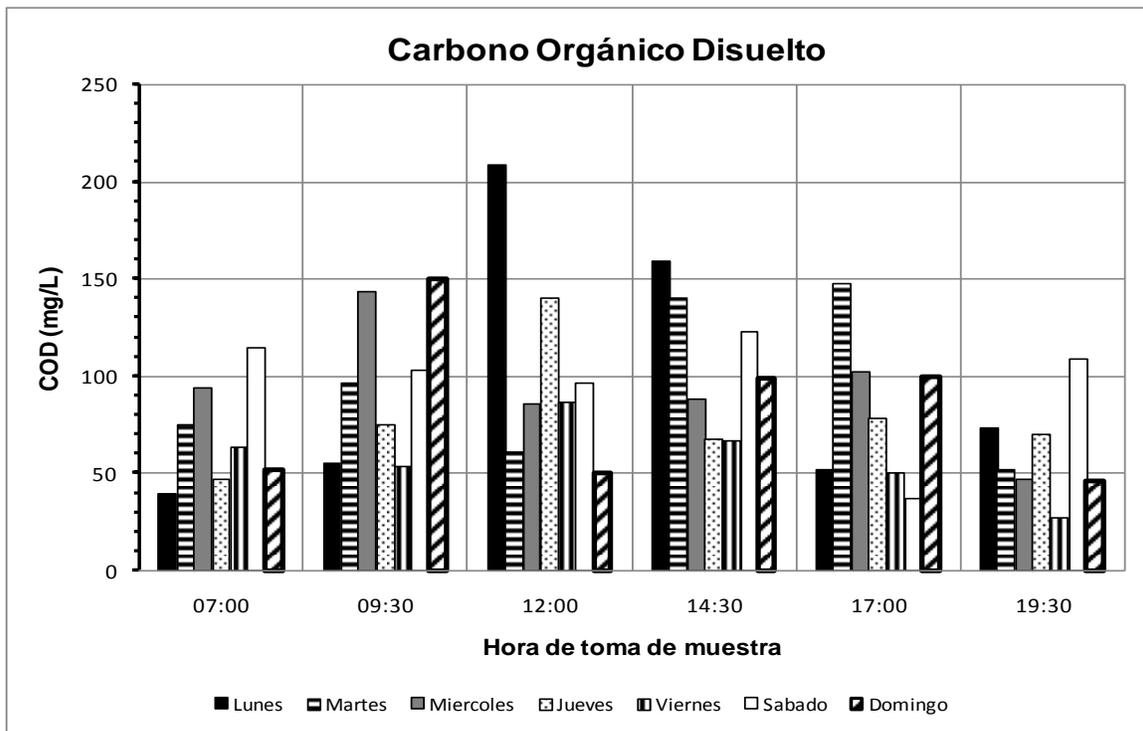


Figura C.10. Resultados de COD.

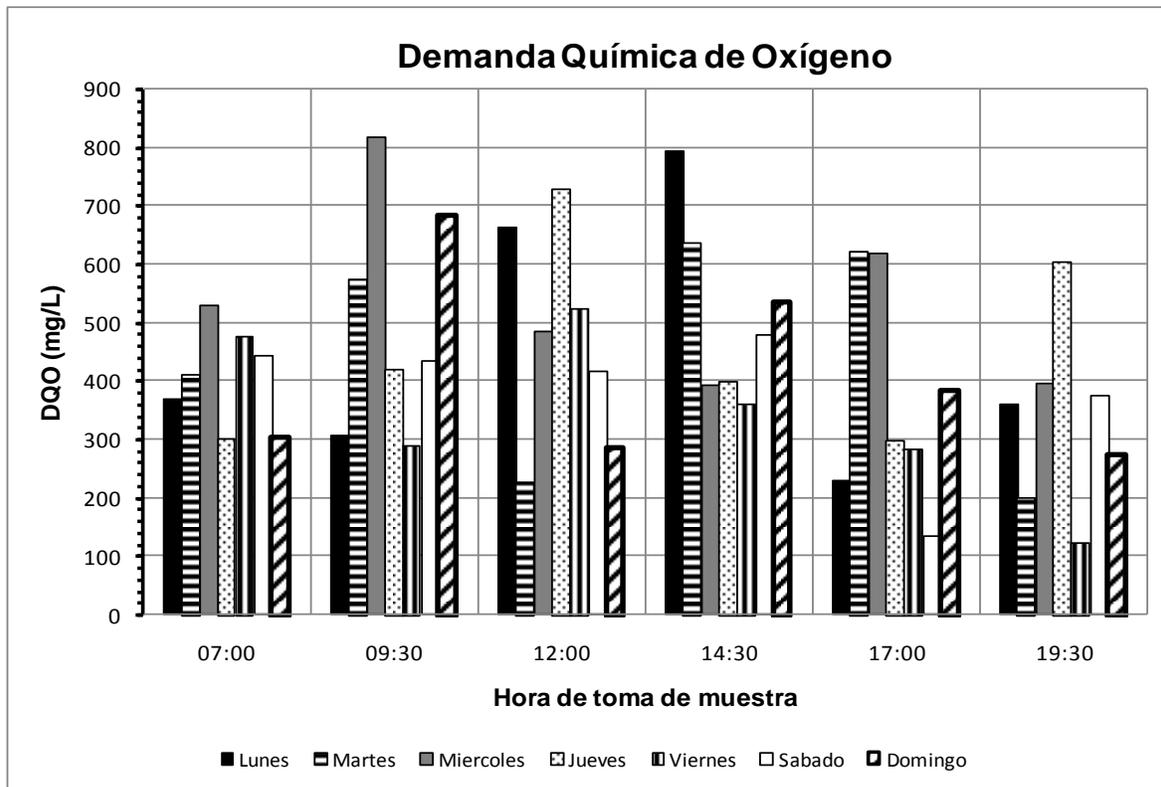


Figura C.11. Resultados de DQO.

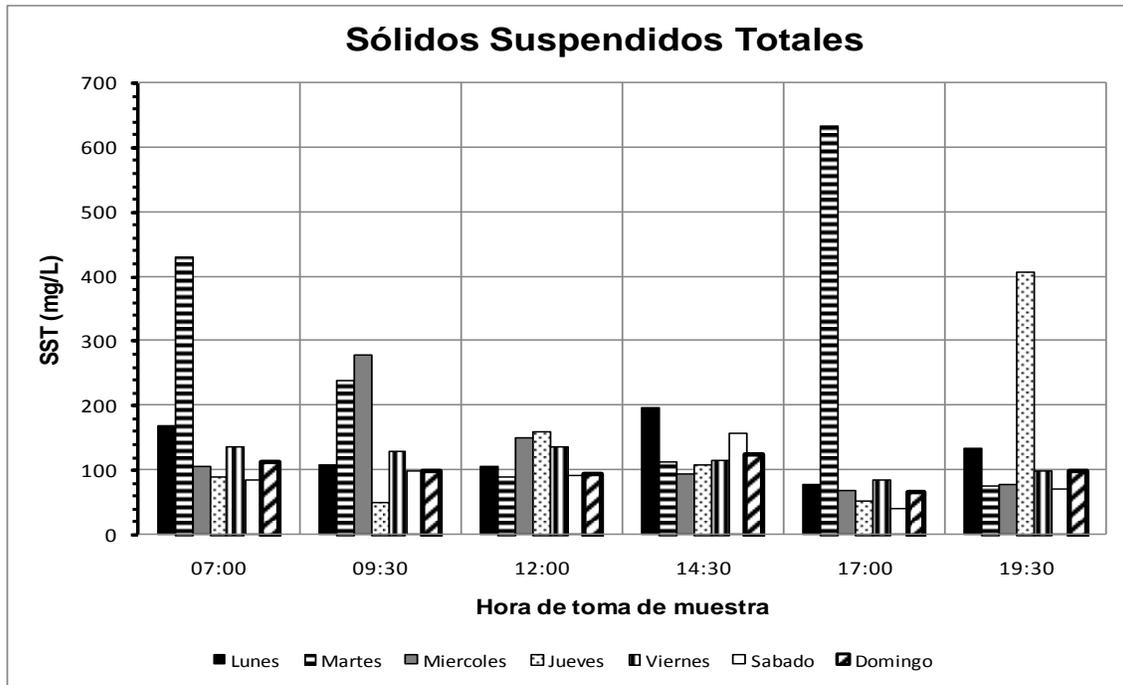


Figura C.7. Resultados de sólidos suspendidos totales.

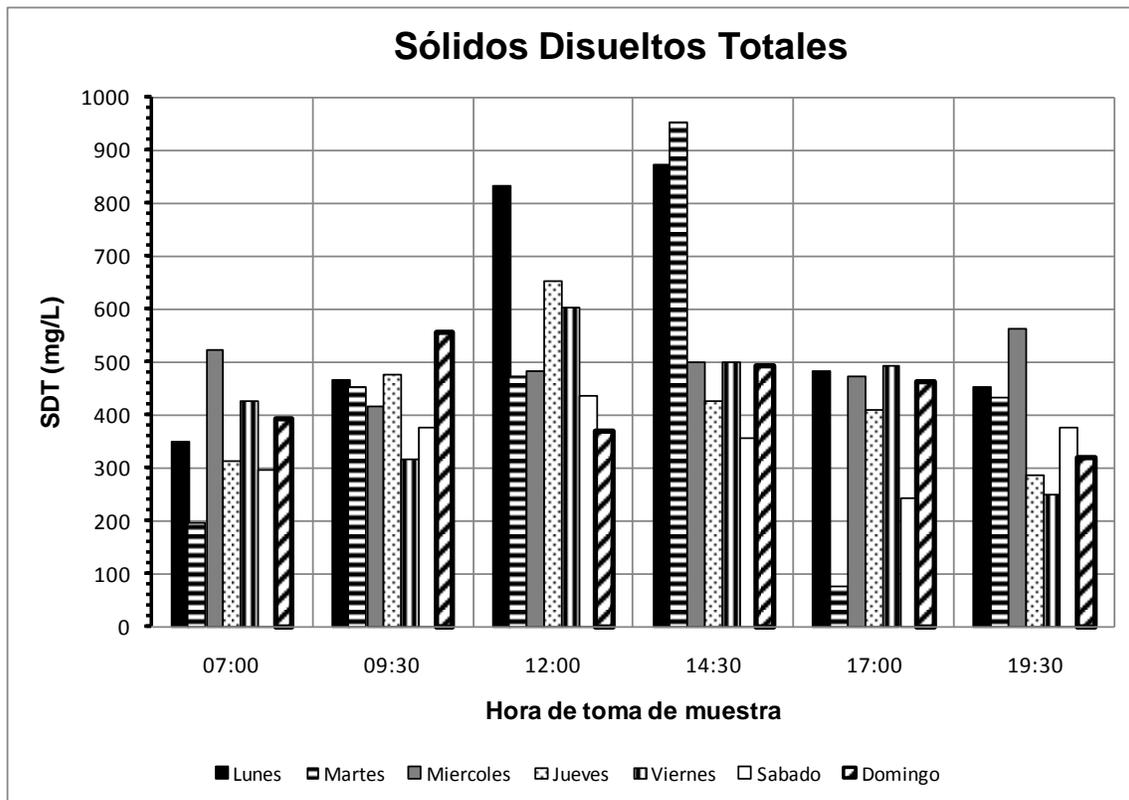


Figura C.8. Resultados de sólidos disueltos totales.

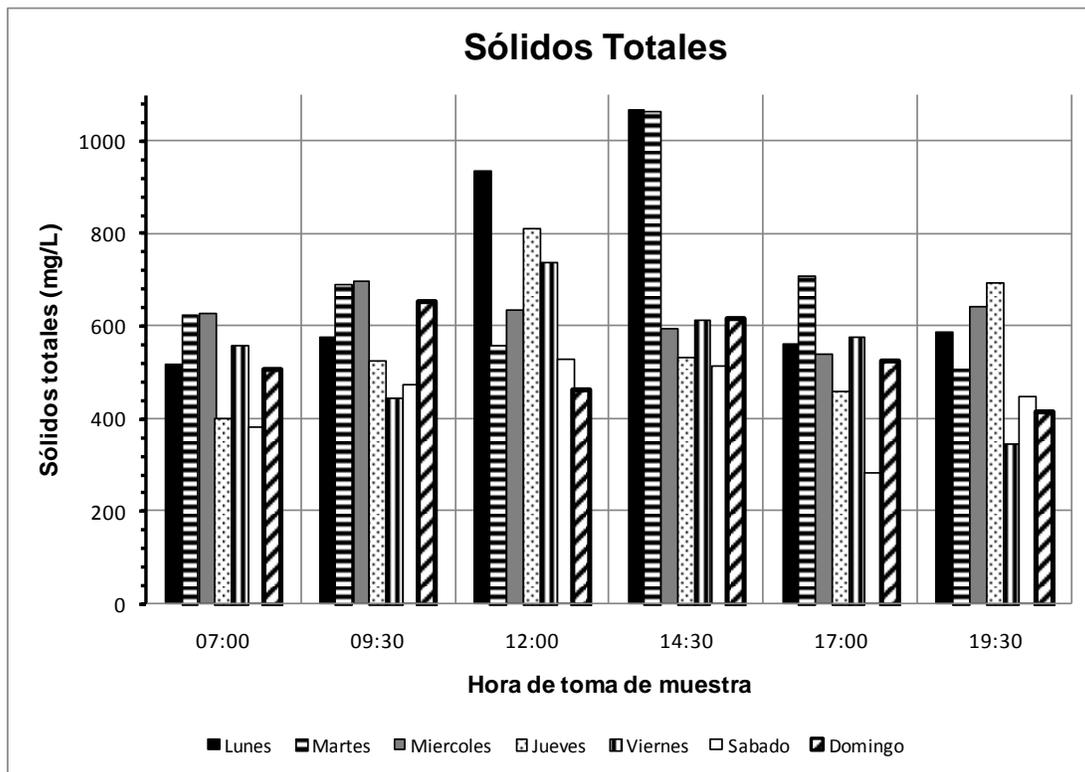


Figura C.9. Resultados de sólidos totales.

ANEXO D Cálculos realizados

Cálculos para la dosis de H₂O₂

La cantidad de H₂O₂ a adicionar se determinó a partir del cálculo estequiométrico de las moles de H₂O₂, necesarias para la oxidación de cada fármaco. De acuerdo a los mecanismos de reacción que se muestran en el Anexo B, se requieren 8 moles de H₂O₂ para oxidar 1 mol de diclofenaco; 4 moles de H₂O₂ para oxidar 1 mol de ketorolaco y 4 moles de H₂O₂ para oxidar 1 mol de naproxeno. Por lo tanto se consideró el mayor número de moles considerando que los fármacos se encuentran mezclados en las aguas residuales. Además de considerar un exceso del 30% por el consumo de H₂O₂ en reacciones no productivas (Pimentel *et al.*, 2008). A continuación se presenta el ejemplo del cálculo realizado para cada fármaco, como se mencionó anteriormente se requieren 8 moles de H₂O₂ para oxidar 1 mol de diclofenaco.

Peso molecular (PM)= 318.3 g/mol

Para una concentración de diclofenaco (DC) de 30 mg/L:

$$30 \frac{mg_{DC}}{L} \times \frac{1 \text{ mmol}}{318.13 \text{ mg}} = 0.094 \frac{mmol_{DC}}{L} \left(\frac{8 \text{ mmol}_{H_2O_2}}{1 \text{ mmol}_{DC}} \right) = 0.754 \frac{mmol_{H_2O_2}}{L}$$

$$0.754 \frac{mmol_{H_2O_2}}{L} \left(\frac{34 \text{ mg}}{1 \text{ mmol}_{H_2O_2}} \right) = 25.65 \frac{mg_{H_2O_2}}{L}$$

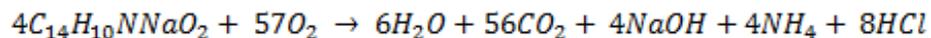
De igual manera, se realizaron los cálculos para los tres fármacos estudiados y cada concentración seleccionada (30, 120 y 210 mg/L). Para determinar el volumen de H₂O₂ a adicionar se utilizó la siguiente ecuación:

$$Volumen \text{ H}_2\text{O}_2 = \frac{\text{Dosis requerida de H}_2\text{O}_2 \left(\frac{mg}{L} \right) * \text{Volumen de la reacción (L)}}{\text{Concentración del H}_2\text{O}_2 \left(\frac{mg}{L} \right)}$$

Comparación de valores teóricos y medidos para el COD y DQO

Se realizaron mediciones de los parámetros globales como son el COD y la DQO, relacionando los valores obtenidos con los valores teóricos para poder tener referencia de cual parámetro se ajustaba mejor y tenía menor error para que poder utilizarlo como seguimiento de la mineralización de los fármacos. Los cálculos se realizaron para los tres diferentes fármacos estudiados de igual forma, pero para simplificar a continuación solo se muestra el cálculo realizado para el diclofenaco.

Para calcular la DQO teórica se utilizó la ecuación 8.1, la cual nos indica la cantidad de oxígeno que se requiere para la mineralización del diclofenaco. También se utilizaron los pesos moleculares tanto del DQO como del oxígeno.



PMdiclofenaco= 318.13 mg/mmol

PMoxígeno= 32 mg/mmol

$$5 \frac{mg}{L} \times \frac{1}{318.13 \frac{mg}{mmol}} = 0.0157 \text{ mmol} \times 57O_2 = 0.895 \frac{mmol O_2}{L}$$

$$0.895 \frac{\text{mmol } O_2}{L} \times 32 \frac{\text{mg}}{\text{mmol } O_2} = 28.668 \frac{\text{mg}}{L}$$

El COD teórico se obtuvo calculando el contenido de carbono existente en el diclofenaco para cada concentración medida, utilizando la fórmula molecular del diclofenaco y los pesos moleculares de ambos.

Fórmula molecular: $C_{14}H_{10}NNaO_2$
 PMcarbono= 168 g/mol
 %Carbono= 52.809

$$COD_{teórico} = \frac{5 \frac{\text{mg}}{L} \times 52.809}{100} = 2.64 \frac{\text{mg}}{L}$$

La tabla 8.5 muestra los resultados medidos y teóricos, así como la relación entre ellos. Como podemos observar las relaciones en cuanto al COD son más cercanas al 100%, es decir hay menor diferencia entre los valores medidos y los teóricos. El mismo comportamiento se observó para el caso del ketorolaco y naproxeno, por tal motivo, se utilizó el parámetro COD para monitorear la mineralización de los fármacos.

Tabla D.1. Valores teóricos y medidos del COD y DQO.

Co (mg/L)	COD medido (mg/L)	COD teórico (mg/L)	% COD medido/ COD teórico	DQO medido (mg/L)	DQO teórico (mg/L)	% DQO medido/ DQO teórico
5	4.28	2.640	162.019	11.126	28.668	38.809
10	6.98	5.281	132.213	14.515	57.335	25.315
20	13.04	10.562	123.503	29.765	114.670	25.957
30	18.23	15.843	115.095	48.405	172.005	28.141
35	20.60	18.483	111.459	56.877	200.673	28.343
70	43.01	36.966	116.345	121.268	401.345	30.215
105	62.12	55.449	112.027	180.576	602.018	29.995
140	87.61	73.932	118.503	244.967	802.691	30.518
175	117.32	92.415	126.949	305.969	1003.363	30.494
210	130.03	110.898	117.254	409.333	1204.036	33.997

ANEXO E Resultados de los modelos cinéticos

En la tabla 758 se muestran los resultados obtenidos con el modelo cinético de pseudo-primer orden (Langmuir-Hinshelwood) y en la tabla 1254 los valores utilizando el modelo propuesto de Chan y Chu (2003). Comparando los resultados podemos ver que utilizando el modelo de pseudo-primer orden, todas las cinéticas se ajustan, en algunos casos el coeficiente de correlación es un poco bajo pero los valores son aceptables y comparables con la literatura. En cambio, con el modelo de Chan y Chu (2003) se puede observar que algunos de los datos no se ajustan.

Tabla E.1. Constantes cinéticas obtenidas con el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Proceso	Fármaco	k_{app} (min^{-1})	R
Luz	Diclofenaco	0.0237	0.971
	Ketorolaco	0.0098	0.770
	Naproxeno	0.1834	0.887
NanocatFeZSM5	Diclofenaco	0.0001	0.843
	Ketorolaco	0.0001	0.958
	Naproxeno	0.0003	0.941
H_2O_2	Diclofenaco	0.0001	0.966
	Ketorolaco	0.0001	0.797
	Naproxeno	0.0002	0.924
Luz - H_2O_2	Diclofenaco	0.0305	0.983
	Ketorolaco	0.0062	0.986
	Naproxeno	0.1565	0.930
Luz - NanocatFeZSM5	Diclofenaco	0.0265	0.991
	Ketorolaco	0.0066	0.873
	Naproxeno	0.0198	0.825
NanocatFeZSM5 - H_2O_2	Diclofenaco	0.0010	1.000
	Ketorolaco	0.0014	0.984
	Naproxeno	0.0006	0.980
Sistema	Diclofenaco	0.0411	0.970
	Ketorolaco	0.0110	0.975
	Naproxeno	0.0728	0.881

Tabla E.2. Resultados obtenidos con el modelo de Chan y Chu (2003).

Proceso	Fármaco	P (mg/L min)	σ	R
Luz	Diclofenaco	20.47	0.89	0.999
	Ketorolaco	372.64	3.66	0.956
	Naproxeno	NA	NA	-
NanocatFeZSM5	Diclofenaco	97.64	15.74	0.999
	Ketorolaco	1783.60	13.58	0.973
	Naproxeno	128.20	10.04	0.999
H₂O₂	Diclofenaco	32.90	8.03	0.998
	Ketorolaco	280.27	10.23	0.987
	Naproxeno	82.82	9.07	0.992
Luz - H₂O₂	Diclofenaco	13.32	0.92	1.000
	Ketorolaco	136.22	0.76	0.956
	Naproxeno	NA	NA	-
Luz - NanocatFeZSM5	Diclofenaco	22.63	0.86	0.997
	Ketorolaco	NA	NA	-
	Naproxeno	NA	NA	-
NanocatFeZSM5 - H₂O₂	Diclofenaco	129.19	4.08	0.976
	Ketorolaco	NA	NA	-
	Naproxeno	216.57	6.93	0.973
Sistema	Diclofenaco	13.33	0.91	0.999
	Ketorolaco	146.87	0.60	0.989
	Naproxeno	NA	NA	-

ρ = velocidad de oxidación

σ = capacidad máxima de oxidación

NA= No ajusta

ANEXO F Resultados de las pruebas ecotoxicológicas

En la Tabla F.1. se muestra un resumen de los resultados de la medición de la radícula e hipocotilo después del tiempo de incubación con cada una de las muestras estudiadas para el diclofenaco, así como los índices calculados para cada muestra, para poder ver el efecto de la toxicidad se toman los resultados del porcentaje de inhibición del crecimiento.

En general la germinación de las semillas fue mayor del 87%, así que podemos decir que los efectos que presentan las semillas dependen en mayor proporción del agua tratada adicionada y no de las semillas utilizadas, además de que el coeficiente de variación es <30%.

Tabla F.1. Resultados de las pruebas de germinación y elongación de semillas (diclofenaco).

MUESTRA	MAX (mm)	MIN (mm)	EP (mm)	s (mm)	CV (%)	NSG	TPG (%)	IC (%)
CONTROL	78	35	60.00	10.72	0.18	15	100	0
Diclofenaco 30 mg/L	71	31	52.79	9.99	0.19	14	93	12.02
Luz 20 min	38	14	23.33	6.68	0.29	15	100	61.11
Luz 120 min	50	21	32.22	9.07	0.28	14	93	46.30
Luz-NanocatFeZSM5 20 min	35	11	23.30	7.32	0.31	15	100	61.17
Luz-NanocatFeZSM5 120 min	30	16	22.77	4.87	0.21	14	93	62.05
Luz-H ₂ O ₂ 20 min	25	11	18.08	4.27	0.24	14	93	69.87
Luz-H ₂ O ₂ 120 min	28	10	19.77	5.18	0.26	14	93	67.05
Sistema 20 min	28	11	18.13	5.15	0.28	15	100	69.78
Sistema 120 min	30	13	19.60	5.05	0.26	15	100	67.33

EP: Elongación promedio de la radícula e hipocotilo; s: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación; NSG: Número de semillas germinadas; TPG: Tasa promedio de germinación; IC: Inhibición del crecimiento.

Para el ketorolaco, la Tabla F.2 podemos ver un resumen de los resultados obtenidos y los índices calculados para cada muestra. La tasa promedio de germinación es aceptable. En cuando a la inhibición del crecimiento podemos ver que nos da un valor negativo, esto quiere decir que las muestras regadas con la solución de ketorolaco tuvieron un mayor crecimiento en cuanto a la muestra control, esto pudo ser debido a que algunos compuestos son tomados como micronutrientes por los vegetales y su crecimiento es mayor.

Tabla F.2. Resultados de las pruebas de germinación y elongación de semillas (ketorolaco).

MUESTRA	MAX (mm)	MIN (mm)	EP (mm)	s (mm)	CV (%)	NSG	TPG (%)	IC (%)
CONTROL	78	35	60.00	10.717	0.179	15	100	0
Ketorolaco 30 mg/L	95	57	76.20	12.678	0.166	15	100	-27
Luz 150 min	52	23	38.07	9.186	0.241	14	93	36.548
Luz 330 min	49	19	34.40	7.935	0.231	15	100	42.667
Luz-NanocatFeZSM5 150 min	43	22	32.79	6.554	0.200	14	93	45.357
Luz-NanocatFeZSM5 330 min	36	18	25.93	5.203	0.201	15	100	56.778
Luz-H ₂ O ₂ 150 min	22	7	14.27	4.415	0.309	15	100	76.222
Luz-H ₂ O ₂ 330 min	20	10	14.38	3.305	0.230	14	93	76.026
Sistema 150 min	37	16	24.47	7.279	0.297	15	100	59.222
Sistema 330 min	46	17	32.80	8.037	0.245	15	100	45.333

EP: Elongación promedio de la radícula e hipocotilo; s: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación; NSG: Número de semillas germinadas; TPG: Tasa promedio de germinación; IC: Inhibición del crecimiento.

Para el naproxeno los resultados de los índices calculados para cada muestra se presentan en la Tabla F.3. De igual manera que con los experimentos anteriores el porcentaje de germinación es aceptable.

Tabla F.3. Resultados de las pruebas de germinación y elongación de semillas (naproxeno).

MUESTRA	MAX (mm)	MIN (mm)	EP (mm)	s (mm)	CV (%)	NSG	TPG (%)	IC (%)
CONTROL	78	35	60	10.717	0.179	15	100	0
Naproxeno 30 mg/L	72	23	48.267	13.807	0.286	15	100	19.56
Luz 30 min	70	20	51.133	13.277	0.260	15	100	14.78
Luz 60 min	70	26	46.8	14.438	0.309	15	100	22
Luz-NanocatFeZSM5 30 min	77	25	56.533	14.461	0.256	15	100	5.78
Luz-NanocatFeZSM5 60 min	65	12	49.067	12.936	0.264	15	100	18.22
Luz-H ₂ O ₂ 30 min	61	29	45	9.032	0.201	15	100	25
Luz-H ₂ O ₂ 60 min	56	21	43.8	9.104	0.208	15	100	27
Sistema 30 min	24	12	17.077	3.904	0.229	14	93	71.54
Sistema 60 min	28	11	18	5.033	0.280	14	93	70

EP: Elongación promedio de la radícula e hipocotilo; s: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación; NSG: Número de semillas germinadas; TPG: Tasa promedio de germinación; IC: Inhibición del crecimiento.