



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LODOS
RESIDUALES PARA DEGRADACIÓN DE TRICLOSÁN**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

P R E S E N T A

MARÍA FERNANDA GONZÁLEZ GUEVARA



MÉXICO, D.F.

JUNIO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: IRMA CRUZ GAVILAN GARCIA**

VOCAL: **Profesor: GEMA LUZ ANDRACA AYALA**

SECRETARIO: **Profesor: JOSE ANTONIO BARRIOS PEREZ**

1er. SUPLENTE: **Profesor: DAVID TURCIO ORTEGA**

2° SUPLENTE: **Profesor: ALEJANDRA MENDOZA CAMPOS**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, COORDINACIÓN DE INGENIERÍA AMBIENTAL,
EDIFICIO 5, INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

JOSE ANTONIO BARRIOS PEREZ
ASESOR DEL TEMA

IRMA CRUZ GAVILAN GARCIA
SUPERVISOR TÉCNICO

MARIA FERNANDA GONZALEZ GUEVARA
SUSTENTANTE

ÍNDICE

I. Lista de tablas.....	III
II. Lista de gráficas y figuras.....	IV
III. Lista de acrónimos.....	VI
1. Resumen.....	1
2. Abstract.....	2
3. Objetivos.....	4
3.1 Objetivo general.....	4
3.2 Objetivos particulares.....	4
4. Justificación.....	5
5. Antecedentes.....	6
5.1 Fármacos y productos de cuidado personal (FPCPs).....	6
5.1.1 Presencia de FPCPs en diferentes ambientes	
5.1.1.1 FPCPs en aguas y lodos residuales	
5.1.1.2 FPCPs en aguas superficiales y sedimentos	
5.1.1.3 FPCPs en suelo	
5.1.2 Exposición humana	
5.1.3 Toxicidad y evaluación de riesgo	
5.1.4 Regulación y estrategias de control	
5.1.5 Triclosán	
5.1.5.1 Propiedades fisicoquímicas	
5.1.5.2 Remoción en procesos de PTARs	
5.1.5.3 Productos de transformación	
5.2 Lodos residuales.....	32
5.2.1 Caracterización fisicoquímica de lodos	
5.2.1.1 Concentración de sólidos	
5.2.1.2 pH	
5.2.1.3 DQO	
5.2.2 Generación en procesos de tratamiento (PTAR)	
5.2.2.1 Tipos de lodos	
5.2.3 Procesos de tratamiento	
5.2.3.1 Procesos de Oxidación Avanzada	
a. Ozono	
b. Procesos Fenton	
c. Fotólisis	
d. Procesos fotocatalíticos	
e. Electrooxidación	
5.2.4 Manejo y disposición final	
5.2.5 Normatividad en México	

6. Desarrollo Experimental.....	53
6.1 Recolección de muestras de lodos.....	53
6.1.1 Descripción del sitio de muestreo	
6.1.2 Almacenamiento, traslado y conservación de muestras	
6.1.3 Caracterización fisicoquímica	
6.2 Reactor electroquímico.....	57
6.3 Pruebas de electrooxidación.....	58
6.3.1 Pruebas de remoción de triclosán variando la densidad de corriente	
6.3.2 Pruebas de remoción de triclosán variando el tiempo de reacción	
6.4 Análisis CG-EM.....	60
6.4.1 Extracción ASE y extracción en fase sólida	
6.4.2 Concentración y derivatización	
6.4.3 Análisis mediante CG-EM	
7. Resultados y análisis de resultados.....	62
7.1 Pruebas de electrooxidación.....	62
7.1.1 Pruebas de remoción de triclosán variando la densidad de corriente	
a. Densidad de corriente: 20 mA/cm ²	
b. Densidad de corriente: 28 mA/cm ²	
7.1.2 Pruebas de remoción de triclosán variando el tiempo de reacción	
a. Tiempo de reacción: 60 minutos	
b. Tiempo de reacción: 120 minutos	
c. Tiempo de reacción: 180 minutos	
7.1.3 Perfiles de remoción de ST, SVT, DQO y CTriclosán	
Anexo 1. Cromatogramas y espectros de masas	
8. Conclusiones.....	86
9. Referencias.....	89

I. Lista de tablas

Tabla 5.1. *Clasificación de FPCPs*

Tabla 5.2. *Propiedades fisicoquímicas comunes para la predicción del destino ambiental de contaminantes orgánicos*

Tabla 5.3 *Factores ambientales que afectan la presencia de sustancias químicas*

Tabla 5.4. *Presencia de FPCPs en influentes y efluentes de PTARs*

Tabla 5.5 *Efectos debido a la exposición de compuestos orgánicos como los FPCPs*

Tabla 5.6. *Efectos adversos de los FPCPs*

Tabla 5.7. *Propiedades biológicas y fisicoquímicas del triclosán*

Tabla 5.8. *Comparación de los lodos y del estiércol como fertilizante*

Tabla 5.9. *Resumen del inventario nacional de PTARs en operación*

Tabla 5.10. *Lodos producidos en las PTARs*

Tabla 5.11. *Potenciales rédox de algunos oxidantes*

Tabla 5.12. *Límites máximos permisibles para metales pesados en biosólidos de acuerdo a la NOM-004-SEMARNAT*

Tabla 6.1. *Datos PTAR Cerro de la Estrella*

Tabla 6.2. *Parámetros analizados durante las pruebas experimentales.*

Tabla 7.1.1. *Caracterización fisicoquímica de lodos activados ($I=20 \text{ mA/cm}^2$)*

Tabla 7.1.2. *Caracterización fisicoquímica de lodos activados ($I=28 \text{ mA/cm}^2$)*

Tabla 7.2. *Caracterización fisicoquímica de lodos antes y después de tratamiento ($I=28 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{reacción}}=60 \text{ minutos}$)*

Tabla 7.3. *Caracterización fisicoquímica de lodos antes y después de tratamiento ($I=28 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{reacción}}=120 \text{ minutos}$)*

Tabla 7.4. *Caracterización fisicoquímica de lodos antes y después de tratamiento ($I=28 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{reacción}}=180 \text{ minutos}$)*

II. Lista de gráficas y figuras

Figura 5.1. *Estructura del Triclosán*

Figura 5.2. *Diagrama de flujo de la PTAR ejemplo*

Figura 5.3. *Concentración de Triclosán y Metiltriclosán en $\mu\text{g/L}$ en la fase líquida (disuelta+particulada) en cada tratamiento*

Figura 5.4. *Diagrama de flujo de las cargas en la fase líquida (disuelta+SST) (kg/d) y en los lodos (fase sólida) (kg/d)*

Figura 5.5. *Estructura del metiltriclosán*

Figura 5.6. *Transformaciones fotoquímicas del Triclosán*

Figura 5.7. *Productos de reacción del Triclosán en lodos activados*

Figura 5.8. *Productos de transformación del Triclosán mediante ozonación*

Figura 5.9. *Mecanismo general de degradación de contaminantes aromáticos mediante oxidación anódica*

Figura 5.10. *Mecanismo de degradación de Triclosán mediante electrooxidación*

Figura 5.11. *Esquema general del tratamiento fotolítico*

Figura 5.12. *Esquema general del tratamiento fotocatalítico*

Figura 5.13. *Cambio en el tipo de control de la reacción electroquímica*

Figura 6.1. *Diagrama de flujo del desarrollo experimental*

Figura 6.2. *Vista aérea de PTAR Cerro de la Estrella*

Figura 6.3. *Diagrama de Flujo de la planta de tratamiento de aguas residuales Cerro de la Estrella*

Figura 6.4. *Esquema del sistema de electrooxidación*

Figura 6.5. *Reactor experimental en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental*

Figura 6.6. *Preparación de muestra para análisis mediante CG-EM*

Figura 7.1. *Transporte de especies electrolizadas*

Figura 7.2. *a) Lodo activado sin tratamiento, b) Lodo activado con tratamiento electroquímico ($I=28 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{reacción}}=60 \text{ minutos}$).*

Figura 7.3. *a) Micrografía de lodo crudo, b) Micrografía de lodo tratado*

Gráfico 7.1. *Contenido de ST en lodo crudo y tratado a los diferentes tiempos de reacción.*

Gráfico 7.2. *Contenido de SVT en lodo crudo y tratado a los diferentes tiempos de reacción.*

Gráfico 7.3. *DQO_{Total} en función del tiempo de reacción*

Gráfico 7.4 *Remoción de DQO_{Total} en función del tiempo de reacción*

Gráfico 7.5. *$C_{Triclosán}$ en función del tiempo de reacción ($I=28\text{ mA/cm}^2$)*

Gráfico 7.6. *Remoción de Triclosán en función del tiempo de reacción*

Figura A.1.1. *Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=20\text{ mA/cm}^2$, $t_{reacción}=0\text{ min}$)*

Figura A.1.1.1. *Estructura correspondiente al ión de $m/z=200$*

Figura A.1.2. *Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=20\text{ mA/cm}^2$, $t_{reacción}=60\text{ min}$)*

Figura A.2.1. *Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=28\text{ mA/cm}^2$, $t_{reacción}=0\text{ min}$)*

Figura A.2.2. *Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=28\text{ mA/cm}^2$, $t_{reacción}=60\text{ min}$)*

Figura A.3.1. *Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=28\text{ mA/cm}^2$, $t_{reacción}=0\text{ min}$)*

Figura A.3.2. *Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=28\text{ mA/cm}^2$, $t_{reacción}=60\text{ min}$)*

Figura A.3.3. *Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=28\text{ mA/cm}^2$, $t_{reacción}=120\text{ min}$)*

Figura A.3.4. *Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=28\text{ mA/cm}^2$, $t_{reacción}=180\text{ min}$)*

III. Lista de acrónimos

ASE	Accelerated Solvent Extraction, Extracción Acelerada por Disolventes
BSTFA	N,O-bis (trimetilsilil)tri-fluoroacetamida
CG	Cromatografía de Gases
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
COT	Carbono Orgánico Total
DCDD	Dichlorodibenzodioxina
DDB	Diamante Dopado con Boro
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EC50	Concentración Efectiva Máxima Media
EM	Espectrometría de Masas
FPCP	Fármacos y Productos de Cuidado Personal
IC50	Concentración Inhibitoria Máxima Media
LC50	Concentración Letal Media
LD50	Dosis Letal Media
LOAEL	Nivel Mínimo con Efecto Adverso Observable
MeTCS	Metiltriclosán
NOAEL	Nivel sin efecto adverso observable
PCDD/F	Dibenzodioxinas/furanos policlororadas
POA	Proceso de Oxidación Avanzada
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
SHE	Standard Hydrogen Electrode, Electrodo Estándar de Hidrógeno
ST	Sólidos Totales
SVT	Sólidos Volátiles Totales
TCS	Triclosán

1. RESUMEN

Los sistemas de tratamiento convencionales en plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) son incapaces de eliminar por completo contaminantes emergentes como son los fármacos y productos de cuidado personal (FPCPs) presentes en el agua residual municipal. Los contaminantes emergentes corresponden en la mayoría de los casos a sustancias químicas no reguladas, que pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia (Barceló, 2003).

En los tratamientos primarios y biológicos algunos FPCPs pueden eliminarse por adsorción. Por ello, en general, estos contaminantes emergentes son separados en los lodos residuales que se producen al tratar el agua. En México aún no se cuenta con normatividad para el control de este tipo de contaminantes en aguas y lodos residuales. Sin embargo, se requieren tratamientos más eficaces y específicos para reducir el impacto ambiental cuando se lleva a cabo el aprovechamiento de los lodos residuales como fertilizantes o mejoradores de suelos. Entre los tratamientos de lodos se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POAs) para eliminar estos compuestos orgánicos tóxicos biorecalcitrantes, los cuales se basan en la generación de radicales, principalmente el radical $\text{HO}\cdot$, con alto poder oxidante.

El objetivo de este trabajo fue determinar la remoción por oxidación electroquímica de 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol (Triclosán), un agente antimicrobiano, contenido en los lodos de purga de la PTAR de Cerro de la Estrella, Distrito Federal.

El trabajo experimental se llevó a cabo en una celda que contiene electrodos de diamante dopado con boro (DDB). La eficacia del tratamiento se evaluó con base en la remoción de la demanda química de oxígeno (DQO), los sólidos totales (ST) y volátiles (SVT), y el Triclosán. Se investigaron los efectos de dos parámetros de proceso, la densidad de corriente y el tiempo de reacción. El Triclosán, en el rango de 1.19 a 8.74 $\mu\text{g/L}$, se oxidó a densidades de corriente de 20 y 28 mA/cm^2 y tiempos de reacción de 60, 120 y 180 minutos. La degradación completa de Triclosán no se logró bajo ninguna condición. No obstante, los datos experimentales indicaron que las tasas de remoción de DQO fueron 36.3% y 51.0% con 20 y 28 mA/cm^2 , respectivamente. Se eligió la densidad de corriente más alta para evaluar el tratamiento a diferentes tiempos de reacción.

A una densidad de corriente de 28 mA/cm², la DQO disminuyó en 1.7%, 11.9% y 29.0% después de 60, 120 y 180 minutos, respectivamente. Sin embargo, la concentración de Triclosán presentó los siguientes porcentajes de remoción 26.1%, 60.0% y 62.9% después de 60, 120 y 180 minutos, respectivamente. Se observó una baja remoción entre 120 y 180 minutos de reacción. Por ello, las condiciones más eficientes fueron a una densidad de corriente de 28 mA/cm² y un tiempo de reacción de 120 minutos.

2. ABSTRACT

Conventional treatment systems in wastewater treatment plants are unable to completely remove emerging contaminants, such as pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), present in municipal wastewater. Emerging contaminants are in most cases unregulated contaminants that may be candidates for future regulation, depending on research on potential health effects and monitoring data regarding its incidence (Barceló, 2003).

In primary and secondary (biological) treatments, some PPCPs may be removed by adsorption. Hence, in general, most of these emerging pollutants remain in sewage sludge. As a result, effective and specific treatments are required to reduce the potential risks when sludge is reused as fertilizer or soil amendment. Sludge treatment processes include advanced oxidation processes (AOPs) to remove these toxic biorefractory organic compounds, based on the generation of radicals, mainly the HO· radical, with high oxidizing power.

The objective of this work was to determine the removal of 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol (Triclosan), an antimicrobial agent, from waste activated sludge from Cerro de la Estrella treatment plant (Mexico City) by electrochemical oxidation. The effectiveness of the treatment was assessed by analyzing chemical oxygen demand (COD), total and volatile solids (TS & VS), and Triclosan removal. The effects of two operating parameters, current density and reaction time, on the removal rate of Triclosan and COD were investigated. Experiments were conducted in a reactor equipped with boron-doped diamond (BDD) electrodes. Triclosan, in the range of 1.19 to 8.74 µg/L, was oxidized at 20 and 28 mA/cm² for 60, 120 and 180 minutes.

Complete degradation of Triclosan was not achieved at any condition. The experimental data indicated that COD removal rates were 36.3% and 51.0% at 20 and 28 mA/cm², respectively. The highest current density was chosen for the reaction time tests. At 28 mA/cm², COD decreased by 1.7%, 11.9% and 29.0% after 60, 120 and 180 minutes, respectively. However, Triclosan removals were 26.1 %, 60.0% and 62.9% after 60, 120 and 180 minutes, respectively. Only a slight reduction was observed by increasing reaction time from 120 to 180 minutes. Thus, the most efficient conditions were 28 mA/cm² and 120 minutes.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Definir de manera preliminar las condiciones de operación para reducir considerablemente la concentración de Triclosán en lodos secundarios provenientes de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) Cerro de la Estrella, Distrito Federal mediante oxidación anódica utilizando un ánodo de diamante dopado con boro (DDB), DiaChem®.

3.2 Objetivos Particulares

- a. Muestrear lodos secundarios municipales de la (PTAR) Cerro de la Estrella, Distrito Federal.
- b. Caracterizar los lodos fisicoquímicamente antes y después del tratamiento electroquímico.
- c. Tratar los lodos modificando el tiempo de reacción y la densidad de corriente.
- d. Cuantificar la reducción de Triclosán mediante CG-EM.
- e. Analizar los cambios en los principales parámetros fisicoquímicos del lodo para la determinación de las condiciones de operación adecuadas.

4. JUSTIFICACIÓN

Hoy en día, el uso y consumo fármacos y productos de cuidado personal (FPCPs) generalizados, así como, su eliminación inadecuada en los procesos de las PTARs, en particular el Triclosán (TCS), han provocado que se encuentren altas concentraciones de estos contaminantes en efluentes de PTARs (Liu, *et al.*, 2013).

Se ha encontrado que la eficiencia de remoción de contaminantes emergentes mediante procesos convencionales, como floculación, sedimentación y lodos *activados*, es limitada (Castiglioni *et al.*, 2006; Lishman *et al.*, 2006; Santos *et al.*, 2007) haciendo que se encuentren concentraciones altas en efluentes y lodos residuales. Adicionalmente, la degradación de “contaminantes emergentes” en procesos convencionales de tratamiento de lodos residuales es igualmente limitada dejando una concentración considerable (alrededor de 60%) de Triclosán en los biosólidos (Lozano *et al.*, 2013).

Consecuentemente, son introducidos al ambiente mediante descargas de efluentes a ecosistemas acuáticos y mediante la aplicación de biosólidos en la agricultura (Wu *et al.*, 2010; Al-Rajab *et al.*, 2015).

El tratamiento electroquímico con electrodos de DDB propuesto representa una alternativa a los procesos convencionales de tratamiento de lodos para lograr la oxidación de contaminantes orgánicos mediante la generación de especies altamente oxidantes como el radical hidroxilo ($E^0 = 2.8 \text{ V vs SHE}$, $T = 25^\circ\text{C}$) (Barrera-Díaz, 2014).

Con lo que se evitaría su descarga al ambiente. Reduciéndose así los riesgos a la salud y al ambiente derivados del aprovechamiento de lodos residuales en actividades agrícolas, forestales y de restauración de suelos.

Cabe mencionar que, con base en el caudal de aguas residuales tratado a nivel nacional ($97.6 \text{ m}^3/\text{s}$; CONAGUA, 2011), se estima una generación anual de lodos residuales aproximado de 730 mil toneladas base seca, las cuales podrían ser empleadas como fertilizantes o mejoradores de suelos, principalmente en la agricultura.

Contaminantes Emergentes: sustancias que no son necesariamente nuevas en el mercado pero no se encuentran aún incluidas en programas de monitoreo, y su comportamiento, destino y efectos (eco) toxicológicos no son bien entendidos. Tienen como característica la disrupción endocrina.

5. ANTECEDENTES

5.1 Fármacos y productos de cuidado personal (FPCPs)

Los fármacos y productos de cuidado personal, sus metabolitos y productos de transformación, han recibido mayor atención recientemente como contaminantes emergentes en agua debido a sus posibles efectos a los ecosistemas acuáticos y a la salud humana. Se encuentran en un gran y diverso grupo de productos de uso diario, tales como jabones, lociones, pastas dentales y bloqueadores solares, entre otros. Estos productos son utilizados en grandes cantidades en todo el mundo por lo que su ingreso al medio ambiente ha ido en aumento.

Los FPCPs comprenden diferentes compuestos que incluyen antibióticos, hormonas, fármacos antiinflamatorios, antiepilépticos, reguladores de lípidos sanguíneos, bloqueadores β , fármacos citostáticos, agentes antimicrobianos, repelentes de insectos, preservativos y filtros solares, entre otros (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Clasificación de FPCPs (Liu y Wong, 2013)

	Subgrupos	Compuestos representativos
Fármacos	Antibióticos	Cloramfenicol Norfloxacin Sulfadimetoxina Sulfametoxazol Eritromicina Claritromicina
	Hormonas	Estrona (E1) Estradiol (E2) Etinilestradiol (EE2)
	Analgésicos y antiinflamatorios	Diclofenaco Ibuprofeno Acetaminofen Ácido acetilsalicílico
	Antiepilépticos	Carbamazepina Primidona
	Reguladores de lípidos sanguíneos	Clofibrato Gemfibrozil
	Bloqueadores β	Metoprolol Propanolol
Productos de	Agentes antimicrobianos /	Triclosán

cuidado personal	Desinfectantes	Triclocarbán
	Fragancias	Galaxolide (HHCB) Toxalide (AHTN)
	Repelentes de insectos	N,N-dietil-m-toluamida (DEET)
	Preservativos	Parabenos (alquil-p-hidroxibenzoatos)
	Filtros solares	2-etil-hexil-4-trimetoxicinamato (EHMC) 4-metil-benzilidina-alcanfor (4MBC)

5.1.1 Presencia de FPCPs en diferentes ambientes

Presencia y destino ambiental

Para determinar la presencia y el destino de los contaminantes emergentes se requiere conocer:

- a. Propiedades fisicoquímicas del compuesto
- b. Condiciones ambientales
- c. Factores antropogénicos

En primer lugar, el destino ambiental de un compuesto químico está determinado por sus propiedades físicas y químicas (Tabla 5.2), tales como constante de partición, solubilidad o constante cinética que caracterizan los diferentes fenómenos dinámicos como las reacciones de biodegradación, hidrólisis, fotodegradación, volatilización, procesos de sorción, entre otros.

Los procesos de sorción, por ejemplo, determinan el potencial de movilidad, y por lo tanto, la disponibilidad de los contaminantes para participar en los procesos de lixiviación y de degradación. El coeficiente de partición octanol/agua (K_{OW}) indica la solubilidad en compuestos lipídicos (lipofilidad), su tendencia a bioconcentrarse en organismos acuáticos y a sorberse en suelos y sedimentos. Las sustancias con altos valores de coeficiente de partición carbono orgánico (K_{OC}) son adsorbidos con mayor fuerza y; por tanto, tienden a ser menos móviles en el medio ambiente.

Tabla 5.2 Propiedades fisicoquímicas comunes para la predicción del destino ambiental de contaminantes orgánicos (Guillén et al., 2012)

Propiedad	Definición
Factor de bioconcentración	Relación al equilibrio de la concentración de una sustancia en un organismo y la concentración en los alrededores.
Potencial de bioacumulación	Potencial de un organismo a absorber una sustancia a una rapidez mayor a su excreción.
Biodegradación	Transformación de una sustancia por organismos vivos.
Temperatura de degradación	Temperatura a la cual una sustancia no es estable y comienza a romperse en sus productos de transformación.
Constante de Henry	Describe las concentraciones relativas de una sustancia en la fase vapor (aire) y disuelto en agua en un sistema cerrado en el equilibrio.
Coefficiente de partición octanol-agua ($\log K_{OW}$)	Relación al equilibrio de la concentración de una sustancia en fase octanol y su concentración en agua en un sistema de dos fases octanol/agua.
Coefficiente de partición carbono orgánico (K_{OC})	Proporción de una sustancia absorbida en una fase sólida, en equilibrio en un sistema de dos fases, agua/suelo o agua/sedimento.
Coefficiente de sorción en suelo o sedimento (K_d)	Relación al equilibrio entre una sustancia absorbida en la fase sólida en un sistema de dos fases, suelo/agua o sedimento/agua.

Las condiciones ambientales (físicas y químicas) tienen una influencia definitiva en el comportamiento y destino de los contaminantes. Los factores ambientales a considerar pueden ser: composición de la matriz, procesos biológicos, y condiciones climáticas e hidrológicas. La tabla 5.3 resume algunos de los más relevantes.

Tabla 5.3 Factores ambientales que afectan la presencia de sustancias químicas (Guillén et al., 2012)

Factores	Descripción
Composición de la matriz	<ul style="list-style-type: none"> a. pH, $CaCO_3$, dureza del agua, capacidad de intercambio catiónico b. Contenido de materia orgánica c. Potencial redox d. Textura del suelo, porosidad, densidad.
Procesos biológicos	<ul style="list-style-type: none"> a. Biodegradabilidad y su influencia en los procesos biológicos de los organismos. b. Productos de transformación
Condiciones climatológicas e	<ul style="list-style-type: none"> a. Temperatura

<i>hidrológicas</i>	<ul style="list-style-type: none"> b. Humedad c. Velocidad del viento d. Radiación solar (fotodegradación) e. Precipitaciones f. Deposición húmeda y seca
---------------------	--

Por último, es necesario conocer la emisión del contaminante como resultado de la actividad humana. La liberación de una sustancia hacia el medio ambiente puede ocurrir durante toda la etapa de su ciclo de vida, desde su producción hasta su disposición. En consecuencia, la evaluación de las tasas de emisión de productos químicos en cada compartimento ambiental (aire, suelo, agua, sedimentos) es necesaria para determinar su presencia y destino. Para esto, es necesario determinar los siguientes factores: la cantidad de producto liberado (consumo), el modo de uso y características de emisión (puntual o difusa).

5.1.1.1. FPCPs en aguas y lodos residuales

Las plantas de tratamiento de aguas residuales son consideradas como la fuente principal de FPCPs. Su presencia en PTARs ha sido reportada en diferentes partes del mundo, en niveles que oscilan los ng/L a los µg/L.

Estudios han demostrado que la eficiencia de remoción de los FPCPs mediante procesos convencionales, como floculación, sedimentación y lodos activados, es limitada (Castiglioni et al., 2006).

Por ello, después de la descarga de las aguas tratadas, los FPCPs pueden causar contaminación subsecuente a los cuerpos de agua receptores. Además, debido a sus propiedades polares, la fracción que entra al aire podría ser limitada.

Su distribución ocurre principalmente en los ambientes acuáticos. Los FPCPs también pueden ser adsorbidos sobre los lodos activados y posteriormente introducidos al ambiente a través de su aplicación en los suelos.

Además, resultados obtenidos por Evgenidou et al. (2015) sugieren que los lodos residuales y biosólidos pueden servir como reservorios principales de productos de transformación de FPCPs haciendo importante las estrategias de manejo de lodos residuales, como es el caso del tratamiento propuesto en este trabajo.

Existe una gran cantidad de reportes de presencia de fármacos, hormonas, agentes microbianos, preservativos y filtros solares, en los influentes y efluentes en países como China, Reino Unido, Suecia, Corea, Finlandia, Estados Unidos, Japón, Portugal, Canadá, Noruega, México (tabla 5.4).

Tabla 5.4. Presencia de FPCPs en influentes y efluentes de PTARs (Liu et al., 2013, **Gibson et al., 2007)

Ubicación	Compuestos	Concentración	Medio
China	Fármacos antifúngicos	1.0-1,834 ng/L	Influente-efluente
	Antibióticos	3.2-1,718 ng/L 1.3-1,176 ng/L	Influente Efluente
	Hormonas	1.2-1,368 ng/L 1.0-23.1 ng/L	Influente Efluente
Corea	Antibióticos	ND-19,401 ng/L ND-21,278 ng/L	Influente Efluente
	Hormonas	ND-802 ng/L ND-24 ng/L	Influente Efluente
	Fármacos	ND-11,239 ng/L ND-5,911 ng/L	Influente Efluente
Reino Unido	Antibióticos	<3-10,025 ng/L <3-3,052 ng/L	Influente Efluente
	Fármacos	ND-482,687 ng/L ND-97,616 ng/L	Influente Efluente
	Agentes antimicrobianos	27-65,381 ng/L 13-888 ng/L	Influente Efluente
	Preservativos	<2-30,688 ng/L <0.6-155 ng/L	Influente Efluente
Suecia	Antibióticos	ND-2,480 ng/L ND-1,340 ng/L	Influente Efluente
Finlandia	Antibióticos	ND-4,230 ng/L ND-130 ng/L	Influente Efluente
	Fármacos	30-1,350 ng/L <5.8-1,070 ng/L	Influente Efluente
EEUU	Antibióticos	ND-1,400 ng/L 110-310 ng/L	Influente Efluente
	Fármacos	330-43,800 ng/L ND-72 ng/L	Influente Efluente
Japón	Hormonas	13.3-255 ng/L 0.3-110 ng/L	Influente Efluente
	Fármacos	1.6-19,400 ng/L 0.2-968 ng/L	Influente Efluente
	Filtros UV	<8.7-78 ng/L 2.1-<8.7 ng/L	Influente Efluente
Portugal	Hormonas	103-2,484 ng/L 20-43,563 ng/L	Influente Efluente
	Fármacos	32-106,490 ng/L 20-43,653 ng/L	Influente Efluente
Canadá	Hormonas	2.4-78 ng/L 0.2-96 ng/L	Influente Efluente
Noruega	Fármacos	ND-104,000 ng/L ND-126,000 ng/L	Influente Efluente

	Triclosán	380-430 ng/L 160-480 ng/L	Influente Efluente
México**	Diclofenaco	6.36 µg/L	Influente
	Gemfibrozil	0.64 µg/L	Influente
	Triclosán	2.04 µg/L	Influente

*ND: No Detectado

Se observa en la tabla 5.4 que los antibióticos han sido encontrados de manera ubicua en las plantas de tratamiento, en concentraciones de hasta varios µg/L. Esto se puede deber al amplio uso que tienen éstos en todo el mundo.

Las hormonas son otro grupo importante de gran preocupación en cuanto a salud pública ya que también han sido encontradas en PTARs en diferentes partes del mundo. En muchos de los casos, se encuentran en concentraciones por debajo de µg/L y; por lo tanto, relativamente menores que los antibióticos. Las hormonas más estudiadas son estrógenos esteroideos (E1, E2, E3 y EE2). Así mismo, otros nuevos grupos de estudio son andrógenos, progestágenos y glucocorticoides (Liu *et al.*, 2013).

Además de las hormonas y antibióticos, otros fármacos fueron encontrados en las PTARs. Estos incluyen medicamentos antiinflamatorios, antiepilépticos, anticonvulsivos, reguladores de lípidos sanguíneos, estimulantes y antipsicóticos; encontrados en concentraciones mayores a los 89,500 ng/L en influentes y 3239 ng/L en efluentes.

Los compuestos con mayor frecuencia de detección y concentración fueron cafeína, ibuprofeno, diclofenaco y carbamazepina debido a su amplio uso, especialmente la cafeína la cual puede actuar como indicador de la contaminación de aguas residuales domésticas por su presencia generalizada (Liu *et al.*, 2013).

Los productos de cuidado personal como los agentes antimicrobianos, fragancias, repelentes de insectos y filtros UV se presentaron en concentraciones de hasta 3,430 ng/L. Por su parte, el Triclosán y el triclocarbán fueron los agentes antimicrobianos detectados con mayor frecuencia (Zhao *et al.*, 2010).

Los niveles en aguas residuales de los productos de cuidado personal se encuentran por arriba de µg/L en muchos de los casos en China. Algunos compuestos como las fragancias policíclicas y el Triclosán han recibido mayor atención debido a su amplia aplicación en productos de cuidado personal.

Como referencia, los niveles encontrados para los productos de cuidado personal en aguas residuales para Reino Unido, Portugal, y EEUUA, mencionados en la tabla 5.4 alcanzaron niveles mayores a los 10,000 ng/L.

En México, las concentraciones de fármacos en los influentes, representados en la tabla 5.4 por el diclofenaco y el gemfibrozil, y agentes antimicrobianos, como el Triclosán, son menores que en países como Corea, Reino Unido y Estado Unidos, pero similares a las encontradas en China. Esto puede deberse a que México y China poseen PIBs per capita menores que los demás países, haciendo que el consumo de este tipo de compuestos sea menor.

Destino de FPCPs en PTARs

Dos procesos principalmente son los responsables del destino de estos compuestos en las plantas de tratamiento, biodegradación y adsorción mediante lodos activados. La biodegradación de los FPCPs mediante lodos activados puede ser afectada por diferentes factores, tales como la concentración inicial de sustrato, la temperatura y el tipo de proceso de biodegradación. En un estudio realizado por Yu y colaboradores (2009), la biodegradación de cuatro antibióticos disminuyó cuando su concentración en el influente aumentó, probablemente debido al efecto inhibitor de la actividad microbiana por parte de los antibióticos.

La biodegradación, aerobia o anaerobia, tiene diferentes efectos en cada tipo de FPCPs, por ejemplo, el diclofenaco disminuye principalmente mediante la biodegradación anaerobia, mientras que en la degradación aerobia predominan las remociones de medicamentos antiinflamatorios (ibuprofeno y naproxeno) y reguladores lipídicos (gemfibrozil, bezafibrato y ácido clofíbrico; Huang et al., 2011).

Los lodos activados pueden actuar también como adsorbentes de los FPCPs. La mayoría de los agentes antimicrobianos (66–82% para Triclosán y 82–86% para triclocarbán) fueron absorbidos en los lodos (Yu et al., 2011). A este respecto, la partición puede actuar como el mecanismo predominante para el caso de la adsorción, como en el caso del 17 β -estradiol (Yu et al., 2011), mientras que la lipofilicidad es el mecanismo predominante para la adsorción de medicamentos antifúngicos, como el clotrimazol, econazol, y miconazol (Peng et al., 2012).

Entre tanto, se observó que la desorción es reversible, implicando que los FPCPs sorbidos puedan ser introducidos al ambiente si no se lleva a cabo un tratamiento posterior para su remoción de la biomasa (Yang et al., 2011).

Además de los dos procesos mencionados, se encontró que también el proceso de desinfección podía eliminar ciertos tipos de antibióticos, tales como, la ampicilina y la cefalexina (Li y Zhang, 2011).

5.1.1.2. *FPCPs en aguas superficiales y sedimentos*

En cuerpos de agua superficial, los FPCPs pueden someterse a varios procesos ambientales, principalmente adsorción por sedimentos y fotólisis.

La mayoría de los agentes antimicrobianos, tales como el Triclosán, parecen ser adsorbidos por los sedimentos. Los poros de los sedimentos pueden capturar al Triclosán, mientras que la materia orgánica de los sedimentos puede confinarlo y reducir su solubilidad (Lin et al., 2011). Mediante adsorción pueden removerse FPCPs de los cuerpos de agua; sin embargo, los sedimentos pueden también llegar a ser sumideros para los FPCPs los cuales pueden ser liberados de vuelta al ambiente acuático (Zhao et al., 2013) debido a la reversibilidad del proceso de sorción, ya mencionado anteriormente.

Estudios realizados por Huang et al., (2015) mostraron altos K_d en sedimentos con alto contenido de carbono orgánico total (COT), sugiriendo que la adsorción de los contaminantes orgánicos se atribuye principalmente a las interacciones hidrofóbicas de éste con la materia orgánica de los sedimentos. Se observó que la capacidad de adsorción disminuye cuando la concentración de Triclosán aumenta. En el caso de la desorción, se determinó que a altas concentraciones de Triclosán se observan altos porcentajes de desorción, debido a la saturación de sitios de adsorción en los sedimentos. En este mismo estudio se comprobó que el Triclosán se degrada lentamente en los sedimentos, y la rapidez de esta degradación se ve modificada por la capacidad de sorción, concentraciones y condiciones rédox.

5.1.1.3. *FPCPs en suelo*

Los FPCPs pueden ser introducidos al suelo mediante: aplicación de biosólidos, rellenos sanitarios, uso de desechos del ganado como fertilizantes, e irrigación con agua tratada. Después de su introducción, pueden acumularse en plantas o migrar intactos o transformados a través del suelo y llegar a aguas subterráneas, donde finalmente contaminan las fuentes de agua potable.

Un estudio realizado por Lin y Gan (2011) acerca de sorción y degradación de medicamentos en suelo demostró que compuestos como el diclofenaco e ibuprofeno, mostraron una adsorción poco considerable así como persistencia en condiciones anaerobias. La irrigación de césped simulada para el estudio de lixiviación de FPCPs mostró concentraciones considerables de estrona, ibuprofeno, naproxeno, ácido clofibrico y Triclosán en perfiles de 30 cm de suelo, indicando el potencial de contaminación a aguas subterráneas.

En este rubro, la lixiviación de FPCPs puede ser afectada por las propiedades de los compuestos (tales como su pKa), propiedades del suelo (tales como materia orgánica y contenido en arcilla) y salinidad del agua de riego (Xu et al., 2010).

5.1.2 **Exposición humana**

La exposición humana puede darse principalmente a través del uso diario de estos productos, inhalación e ingesta dietética. Un estudio demostró que más del 80% de los productos investigados, como pastas dentales, productos para el cabello, jabones, lociones corporales y maquillaje, contienen fragancias sintéticas a una concentración de hasta 1.02 mg/g (Lu et al., 2011).

En contraste, debido a la baja volatilidad de los FPCPs, su concentración en el aire es limitada. Sin embargo, algunos FPCPs que poseen una relativamente alta volatilidad fueron encontrados en polvo y aire de interiores. Ejemplo de estos FPCPs son los siloxanos, parabenos y fragancias policíclicas, los cuales son ampliamente utilizados en productos comerciales.

Otra de las fuentes de exposición del ser humano son el agua potable y alimentos. Estudios realizados por Li y colaboradores (2013) demostraron que el Triclosán se encontraba tanto en agua de grifo como agua embotellada en concentraciones de

14.5 y 9.7 ng/L respectivamente. La ingesta diaria de triclosan por parte de los adultos y niños fue estimada entre 10 y 5 ng/d respectivamente.

En el norte de China fueron encontrados antibióticos a concentraciones hasta de 532 ng/g en vegetales fertilizados con desechos de ganado. Estos antibióticos pudieron ser acumulados mediante el agua y su posterior absorción, presentándose la distribución en la planta en el siguiente orden hoja>tallo>raíz (Hu et al., 2010).

5.1.3 Toxicidad y evaluación de riesgo

Una de las partes para llevar a cabo proceso de evaluación del riesgo se relaciona con los peligros asociados con el compuesto considerado. De acuerdo con la naturaleza y el uso de cada compuesto, pueden tener diferentes efectos nocivos sobre el ecosistema y la salud humana. Estos efectos se han mostrado tradicionalmente por el enfoque de PBT, que significa "Persistencia, Bioacumulación y Toxicidad", cada término caracterizado por las propiedades medibles correspondientes (Guillén et al., 2012).

Los efectos adversos más relevantes que se consideran para llevar a cabo la evaluación del riesgo se presentan en la tabla 5.5; así como mediciones experimentales.

Tabla 5.5 Efectos debido a la exposición de compuestos orgánicos como los FPCPs (Guillén et al., 2012)

Efecto	Definición	Medida
Bioacumulación	Término general que describe un proceso por el que sustancias químicas son absorbidos por un organismo ya sea directamente de la exposición a un medio contaminado o por el consumo de alimentos que contienen las sustancias.	-Coeficiente de partición octanol/agua (K_{ow}) -Solubilidad -Factor de bioacumulación (BAF)
Biomagnificación	Es un caso especial de bioacumulación en el que la concentración de una sustancia química aumenta en cada nivel sucesivo de la cadena trófica.	-Factor de biomagnificación (BMF)
Persistencia	Compuestos que, son resistentes a la degradación por parte del	-Vida media

	medio ambiente a través de procesos químicos, biológicos, y fotolíticos .	-Tasa de biodegradación (λ) -Constante de biodegradación
Toxicidad	<p>La toxicidad es el grado al cual una sustancia puede dañar a los seres humanos o animales. Se puede dividir en aguda , subcrónica y crónica:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Toxicidad aguda implica efectos nocivos en el organismo a través de una única exposición a corto plazo. • Toxicidad subcrónica es la capacidad de una sustancia para causar efectos tóxicos para más de un año pero menos de toda la vida del organismo expuesto. • Toxicidad crónica es la capacidad de una sustancia o mezcla de sustancias para causar efectos nocivos durante un período prolongado de tiempo, por lo general sobre exposición repetida o continua. 	IC50, LC50, LD50, EC50, NOAEL, LOAEL.
Alteraciones endocrinas	<p>Es la capacidad de</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Imitar las hormonas sexuales esteroideas estrógenos y andrógenos, mediante la unión a receptores hormonales o influir en las vías de señalización hormonales; 2. Bloquear, prevenir y alterar la unión a receptores hormonales o vías de señalización celular; 3. Alterar la producción y descomposición de las hormonas naturales; 4. Modificar los niveles y la función de los receptores de hormonales. 	

La exposición ambiental a antibióticos puede acelerar la persistencia o aparición de genes de resistencia a antibióticos (ARGs) los cuales pueden causar un daño potencial a los ecosistemas y la salud humana (Zhang *et al.*, 2009b).

Los genes de resistencia a antibióticos que codifican resistencia a una amplia gama de compuestos, tales como antibióticos macrólidos, sulfonamidas, fluoroquinolonas y tetraciclinas, se producen de manera ubicua en efluentes de hospitales, de alimentación del ganado y de aguas residuales municipales; así como en aguas superficiales (Pruden *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2009b).

La transferencia horizontal de genes (HGT) es un mecanismo importante para compartir ARGs entre los microorganismos, y los determinantes de resistencia a antibióticos pueden transmitirse a otros animales y seres humanos a través del consumo de agua contaminada, así como productos agrícolas y acuícolas (Kobayashi *et al.*, 2007).

Los ARGs fueron encontrados ampliamente en el medio acuático de China. Estudios demostraron la presencia de genes de resistencia a tetraciclina en las aguas residuales de las PTARs en Hong Kong y Shanghai (Zhang *et al.*, 2009a). Se ha encontrado en cuencas de Beijing *escherichia coli* resistente a los antibióticos, principalmente a sulfonamidas, tetraciclina y ampicilina (Hu *et al.*, 2008). Otros estudios reportan también la presencia de genes de resistencia a sulfonamidas. Sus concentraciones en los sedimentos eran 120-2000 veces mayor que en el agua, lo que indica que los sedimentos son probablemente también un importante reservorio para ARGs en el agua superficial.

Por otra parte, los FPCPs pueden provocar efectos adversos como la disrupción endocrina, teniendo una gran gama de efectos reproductivos y efectos en el desarrollo, por ejemplo, reducción de la fertilidad, feminización de machos, la inducción de la vitelogénesis en machos (plasma vitellogenin induction) y fenómenos intersexuales.

Se han reportado que especies acuáticas como el carpín, la trucha y la tortuga, son inhibidas sexualmente o revertidas por la presencia de estrógenos en los niveles ambientales (Liu *et al.*, 2012). Se ha demostrado que los parabenos y filtros UV también pueden actuar como disruptores endocrinos (Gómez *et al.*, 2005), mientras que se sospecha que el Triclosán también podría tener efectos de alteración endocrina (Foran *et al.*, 2000).

Además de la resistencia a los antibióticos y la disrupción endocrina, Liu y Wong (2013) reportaron que se encontró que antibióticos, el gemfibrozil, el Triclosán, el triclocarbán, la cafeína, la carbamazepina, el propanolol, HHCB (fragancia policíclica) y el diclofenaco presentan los efectos adversos que se muestran en la tabla 5.6. Además, los efectos sinérgicos de estos productos químicos tóxicos son de gran preocupación.

Tabla 5.6. Efectos adversos de los FPCPs (Liu y Wong, 2013)

<i>Sustancia</i>	<i>Efecto</i>	<i>Dosis</i>	<i>t_{exposición}</i>
Antibióticos	Inhibición de crecimiento de algas (Pseudokirchneriella subcapitata)	40-64 µg/L	3 d
Cafeína	Disrupción endocrina en peces (Carassius auratus)	2,000 µg/L	7 d
Diclofenaco	Lesiones renales y alteraciones en branquias de trucha (Oncorhynchus mykiss)	5 µg/L	28 d
Carbamazepina	Estrés oxidativo en trucha (Oncorhynchus mykiss)	200 µg/L	42 d
Gemfibrozil	Inhibición del crecimiento de algas (Anabaena sp.)	4420 µg/L	1 d
HHCB	Estrés oxidativo en peces (Carassius auratus)	1.5 µg/L	7-21 d
Triclosán y triclocarbán	Inhibición de crecimiento de algas (Pseudokirchneriella subcapitata)	0.4-10 µg/L	3 d

Otra preocupación acerca de los FPCPs es su potencial bioacumulación y biomagnificación en la cadena trófica acuática. Varios grupos de FPCPs, tales como filtros UV, desinfectantes y fragancias sintéticas, han demostrado ser capaces de bioacumularse y probablemente biomagnificarse, y finalmente pueden causar efectos adversos a los seres humanos (Brausch y Rand, 2011).

5.1.4 Regulación y estrategias de control

En México aún no se cuenta con regulaciones para el manejo de FPCPs; no obstante, existen varios países como Estados Unidos, la Unión Europea, Australia y China que cuentan con ellas.

a. EEUUA

En Estados Unidos la evaluación de riesgos ambientales de los productos farmacéuticos ha sido requerida por la Administración de Alimentos y Drogas (FDA) bajo la Ley Nacional de Política Ambiental (NEPA) desde 1969, y en 1998 las directrices para un método de evaluación de riesgos fueron publicadas por el Centro de Evaluación de Drogas y la Investigación (CDER) de U.S.FDA (CDER, 1998). También en 1998, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (U.S.EPA) promulgó regulaciones para la industria farmacéutica para controlar tanto las descargas de efluentes y emisiones a la atmósfera (U.S.EPA, 1998).

b. Europa

En Europa, en el año 2006 la Agencia Europea de Medicamentos publicó la primera Guía para la Evaluación de Riesgo Ambiental de medicamentos de uso humano (EMA, 2006). Suiza, un Estado no miembro de la UE, sólo requiere información de ecotoxicidad de los productos farmacéuticos de uso humano y ecotoxicidad y potenciales de riesgos ambientales para medicamentos veterinarios (AMZV, 2001).

c. Australia

En Australia, cuando un medicamento nuevo es registrado por la Administración Australiana de Productos Terapéuticos se requiere una evaluación del riesgo ambiental farmacéutica (TGA, 2008).

d. China

Las evaluaciones de riesgos para la salud humana de los nuevos medicamentos son requeridos bajo la Ley de Administración Farmacéutica (Liu y Wong, 2013), sin embargo, las evaluaciones de riesgo ambiental de los medicamentos y los cosméticos no están reguladas en la actualidad.

El volumen de descarga de residuos agrícolas y ganaderos está regulado por el Ministerio de Protección Ambiental (MEP) de China. El volumen de descarga de aguas residuales de los fabricantes farmacéuticos que producen 16 tipos de medicamentos, por ejemplo, cafeína, ibuprofeno y sulfadiazina, también está regulado (Liu y Wong, 2013).

e. Regulaciones necesarias en México

Debido a que los FPCPs son considerados contaminantes emergentes, en nuestro país no existen criterios o normas que regulen su descarga al ambiente. No obstante, el control desde la fuente de emisión de los contaminantes podría ser una forma eficiente de regulación y un primer paso para limitar su ingreso al ambiente. Los medicamentos caducados podrían recolectarse por medio de un sistema de gestión y recuperación de medicamentos para disminuir así su incidencia en cuerpos de agua e influentes de PTARs.

Por otro lado, se requiere incrementar la cobertura de saneamiento mediante la construcción de PTARs para reducir la descarga de aguas residuales sin tratar en el medio acuático. También se requiere mejorar la capacidad de remoción de FPCPs en las PTARs ya instaladas, así como en plantas de tratamiento de agua potable mediante la implementación de tecnologías de tratamiento avanzadas. No obstante, ello implica incrementar los costos del tratamiento, alternativa que se percibe difícil de implementar.

Otras vías de ingreso al ambiente deben ser controladas. Por ejemplo, los rellenos sanitarios en donde se disponen los lodos residuales, la aplicación de biosólidos como mejoradores de suelo y el riego con agua tratada requieren una cuidadosa evaluación considerando una posible introducción de FPCPs en el suelo y el agua subterránea. Se debe prestar atención a la protección de las fuentes de agua potable actuales. Cualquier posible fuente de contaminación de FPCPs, por ejemplo plantas de tratamiento de aguas residuales, la ganadería, hospitales y plantas cosméticas, no deben ubicarse en las proximidades de fuentes de agua potable, y cualquier descarga de aguas residuales ilegal a la fuente de agua debe ser estrictamente prohibida.

5.1.5 Triclosán

El Triclosán es un difenil éter [5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol] (Figura 5.1) con peso molecular de 289.55 g/mol. Se ha utilizado en una gran variedad de productos de consumo incluyendo jabones líquidos y sólidos, pasta de dientes debido a sus propiedades antimicrobianas de amplio alcance (Miller et al., 2008). Debido a su estabilidad térmica también es utilizado en plásticos, telas y prendas de vestir.

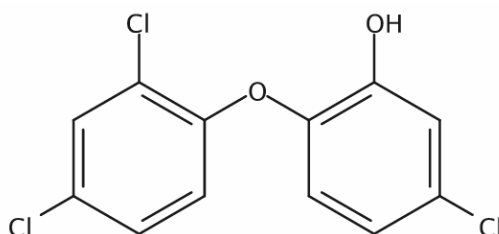


Figura 5.1 Estructura del Triclosán (CAS, 2015)

Como resultado de su uso frecuente y prolongado, el Triclosán se ha encontrado con frecuencia en muestras humanas como el plasma sanguíneo, leche materna y tejido adiposo (Geens et al., 2012). Además, la descarga continua a través de las aguas residuales y la degradación incompleta en las PTARs contribuye a que estas sustancias se encuentren de manera ubicua en el medio ambiente y penetren en tejidos animales (Lozano *et al.*, 2013)

El Triclosán y sus productos de transformación se encuentran entre los contaminantes orgánicos detectados con mayor frecuencia en muestras ambientales (Venkatesan *et al.*, 2012). Las emisiones de Triclosán son de gran preocupación debido a que este compuesto es un precursor de sustancias conocidas o presuntas carcinógenas para humanos y tóxicas (incluyendo dibenzo- p-dioxinas y anilinas cloradas) (Anger *et al.*, 2013).

5.1.5.1. Propiedades fisicoquímicas

Como se mencionó en la sección 5.1.1, el destino ambiental y remoción en las PTARs de un contaminante dependen en parte de sus propiedades fisicoquímicas, por lo que, a continuación se presenta una tabla correspondiente a las propiedades del TCS.

Tabla 5.7. Propiedades biológicas y fisicoquímicas del Triclosán (CAS, 2015)

Propiedad	
DL ₅₀ (organismo: conejo, ruta: tópico)	9300 mg/kg
DL ₅₀ (organismo: rata, ruta: oral)	5000 mg/kg
Tiempo de vida media (agua superficial)	41 min (producto 2.4-diclorofenol)
Constante ácida de disociación	7.80 ± 0.35 (T=25 °C)
Coefficiente de partición octanol-agua (log K _{ow})	5.20 ± 0.40
Coefficiente de partición carbono orgánico (suelo areno arcilloso)	2544 cm ³ /g
(suelo franco arenoso)	40809 cm ³ /g
Coefficiente de sorción en suelo o sedimento (suelo areno arcilloso)	13.9 cm ³ /g
(suelo franco arenoso)	179.6 cm ³ /g
Lixiviación (suelo areno arcilloso)	Bajo
(suelo franco arenoso)	Bajo
Punto de ebullición	280-290 °C
Punto de fusión	54-57 °C
Solubilidad en agua	10 mg/L

En cuanto a las características fisicoquímicas del Triclosán que afectan su remoción en los diferentes procesos de las PTARs, la capacidad de interactuar con partículas sólidas es un factor importante, ya que facilita su eliminación por procesos físico-químicos (sedimentación, flotación) o biológicos (biodegradación). El Triclosán posee un coeficiente de adsorción alto, por lo que no tiende a permanecer en la fase acuosa durante los procesos de tratamiento.

Generalmente, los compuestos con valores de $\log K_{ow}$ superiores a 3,0 se espera que sean adsorbidos de forma significativa a las partículas presentes en tratamientos primarios. Por otra parte, los compuestos con valores relativamente altos de $\log K_{ow}$ y pK_a por debajo del pH de las aguas residuales se espera que se disocien en la fase acuosa y no permanezcan unidos a las partículas. Por ello, la remoción del Triclosán en esos casos dependerá del pH al cual se opere el proceso.

Por otra parte, su descomposición abiótica es también probable en los procesos que involucran fotodegradación directa e indirecta, hidrólisis y reacciones oxidoreductoras (Nikolaou *et al.*, 2007).

5.1.5.2. Remoción en procesos de PTARs

En las PTARs, el Triclosán se elimina en su mayoría de la fase líquida y se acumula en los sólidos (Heidler y Halden, 2007) alcanzando concentraciones de 16.1 ± 65.1 $\mu\text{g/g}$ en los biosólidos. Uno de los metabolitos del Triclosán formado mediante procesos biológicos durante el tratamiento de aguas residuales es el metilTriclosán. Aunque el metilTriclosán está presente en el influente de las PTARs y se forma durante el tratamiento todavía las concentraciones en efluentes son generalmente inferiores a 100 ng/L. Aunque estos compuestos se consideran biodegradables en condiciones aerobias, los tiempos de retención en las PTARs sólo permiten una biodegradación limitada.

Para el análisis de la remoción de estos contaminantes en los diferentes procesos se tomará como ejemplo una planta de tratamiento analizada por Lozano y colaboradores (2013) con los siguientes procesos (Figura 5.8): pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario (lodos activados), nitrificación-desnitrificación, filtración y desinfección (cloración con hipoclorito de sodio seguida

de descloración con bisulfito de sodio). Se tomó como ejemplo este caso debido a la similitud de procesos con la PTAR Cerro de la Estrella de la cual se obtuvieron los lodos para las pruebas experimentales del presente trabajo. Además, de que no se cuenta con información suficiente de la PTAR Cerro de la Estrella para realizar un balance de materia como el presentado por Lozano y colaboradores (2013).

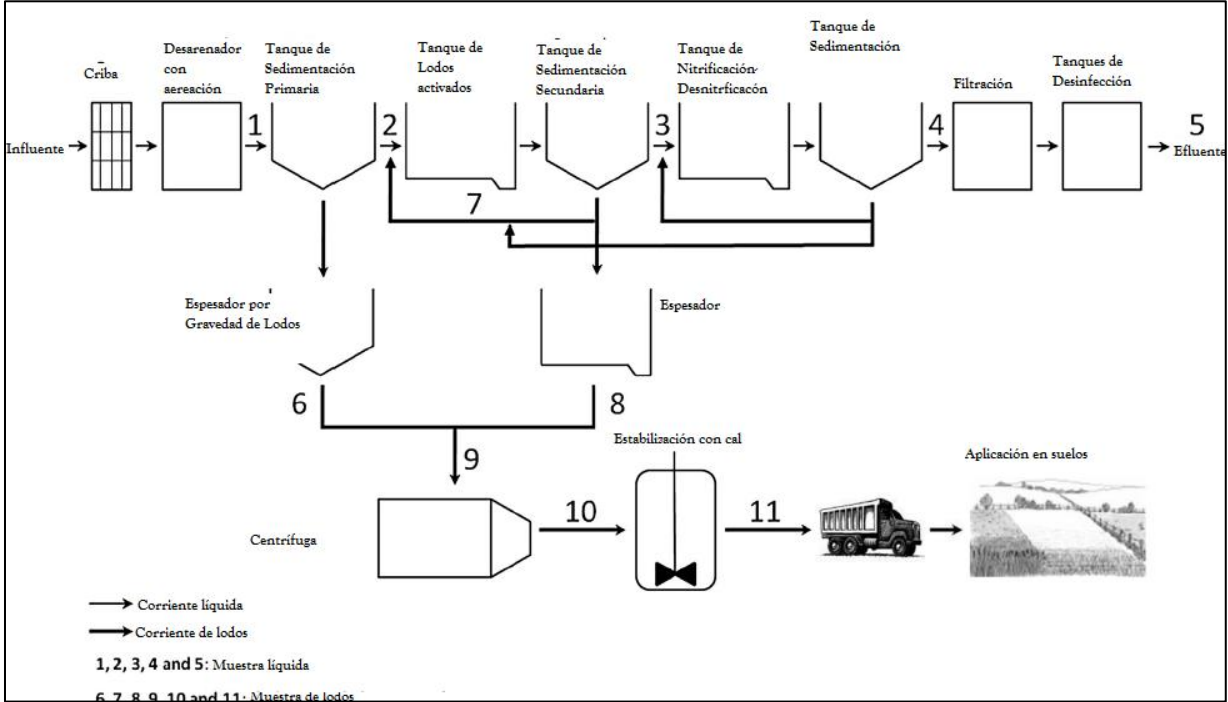


Figura 5.2. Diagrama de flujo de la PTAR ejemplo (Modificado de Lozano et al., 2013)

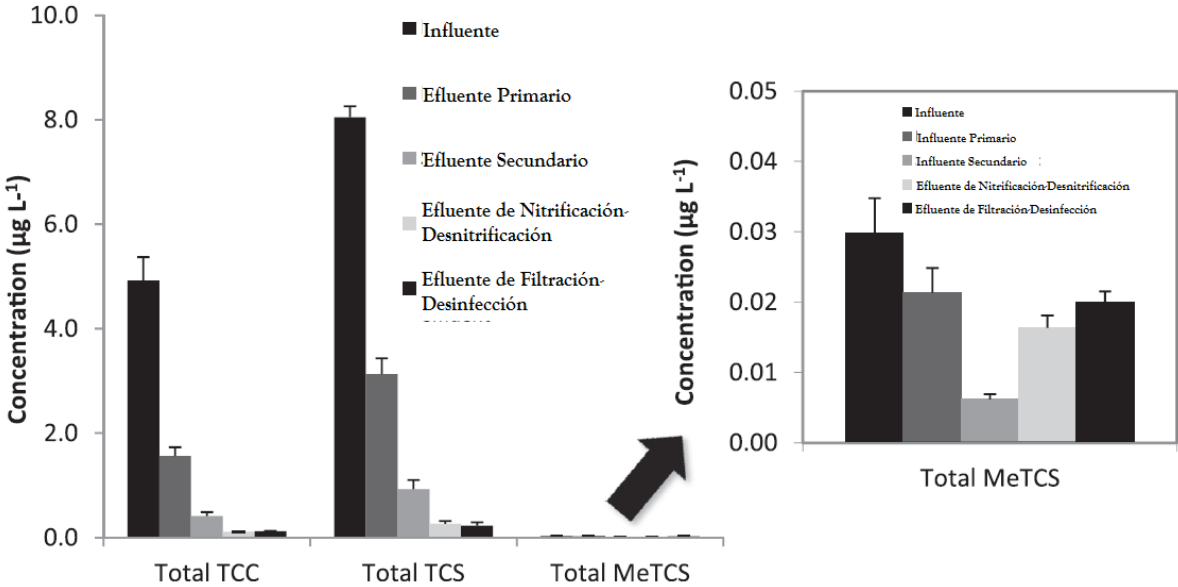


Figura 5.3 Concentración de Triclosán y metiltriclosán en µg/L en la fase líquida (disuelta+particulada) en cada tratamiento (Modificado de Lozano et al., 2013)

La concentración de Triclosán promedio en el influente se reportó de 8.05 ± 0.47 $\mu\text{g/L}$ y se reportó una remoción total en la fase líquida de 97.1% (Lozano *et al.*, 2013).

La figura 5.3 muestra que el tratamiento primario remueve una gran parte de Triclosán en la fase líquida, esto se debe a su hidrofobicidad, haciendo que alrededor del 80% se encuentre asociado a los sólidos. Considerando sólo la fase líquida, el porcentaje de eliminación en el tratamiento primario se reporta de 75.4% (Lozano *et al.*, 2013).

Durante el tratamiento secundario, la remoción en la fase líquida fue del 73.1% (Figura 5.3). Sin embargo, cuando se compara la masa removida en la fase líquida para ambos tratamientos, se observa que el Triclosán removido en el tratamiento primario es de 6.38 kg/d, mientras que la cantidad removida de la fase líquida en los tratamientos secundarios fue 2.76 kg/d, casi 2.3 veces inferior a la cantidad de Triclosán eliminado en el tratamiento primario.

En el tratamiento primario se observó que todo el Triclosán removido de la fase líquida se encuentra en los lodos primarios. Por otra parte, en los lodos secundarios se encuentra sólo una porción del Triclosán removido de la fase líquida. Lo cual sugiere que no se lleva a cabo degradación de Triclosán en el tratamiento primario, mientras que en el tratamiento secundario si se lleva a cabo (Lozano *et al.*, 2013).

En el proceso de nitrificación-desnitrificación se mostró un porcentaje de remoción de Triclosán del 80% de la fase líquida. Finalmente, no se observó eliminación del Triclosán en el proceso de filtración y desinfección.

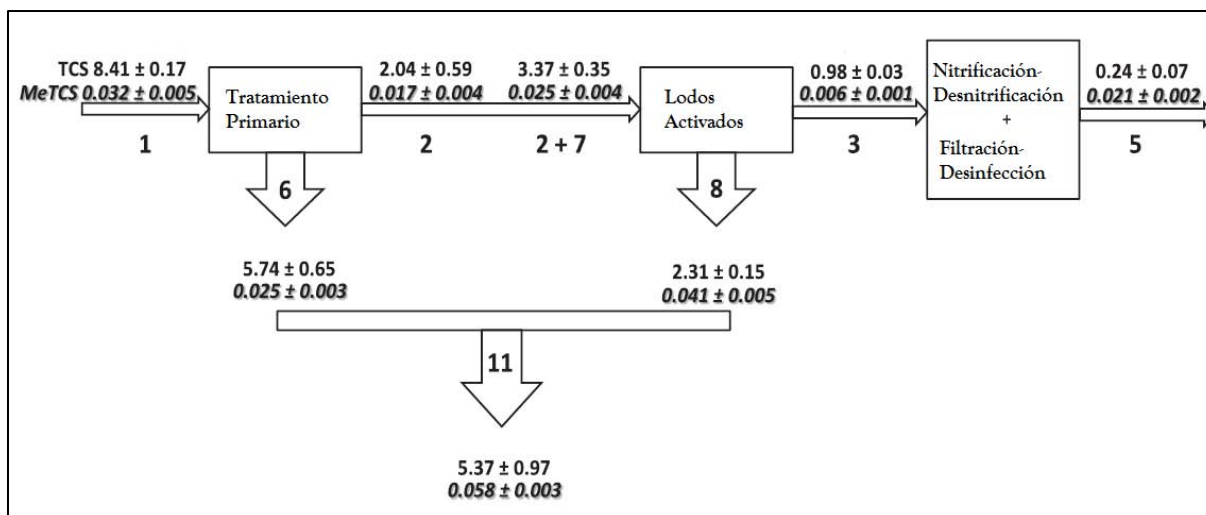


Figura 5.4. Diagrama de flujo de las cargas en la fase líquida (disuelta+SST) (kg/d) y en los lodos (fase sólida) (kg/d)

En la figura 5.4 se observa que no hubo diferencia estadística entre la masa de Triclosán en el influente (1) y la suma de las cargas en el efluente y el lodo primario (2 y 6). Esto indica que el Triclosán no se eliminó en el tratamiento primario y; por lo tanto, el Triclosán salió del tratamiento primario unido principalmente a los sólidos.

La concentración de Triclosán en (valor 1, Figura 5.4) y después (suma de los valores 2+6, Figura 5.4) del tratamiento secundario, fueron estadísticamente diferentes, lo que muestra la remoción del Triclosán. Esto se confirma con la formación de metilTriclosán en este tratamiento.

Por último, el balance de masas en la PTAR [$TCS_{\text{removido}}=1-(5+11)$, Figura 5.4] mostró una remoción de Triclosán de 2.75 kg/d que representa una eliminación de 33,0%.

La masa de Triclosán removido en el proceso de nitrificación-desnitrificación es mayor que la cantidad de Triclosán removido en el tratamiento secundario. Se sabe que el Triclosán se degrada bajo condiciones aerobias en tratamientos de lodos activados (Federle et al., 2002) y también bajo condiciones anóxicas (Chen et al., 2011). El hecho de que los procesos de nitrificación-desnitrificación abarquen ambas etapas en esta planta y que este proceso proporciona un tiempo de retención hidráulico y celular más largo podría favorecer la eliminación de Triclosán.

Aunque se encontraron pequeños cambios en las concentraciones analizadas en las muestras de lodos recogidos antes y después del tratamiento de centrifugación de los lodos residuales y en los biosólidos estabilizados con cal, no se encontraron diferencias estadísticas. Por ello, puede decirse que no existe remoción alguna de Triclosán en ninguno de estos procesos. De esta manera, es necesario implementar un tratamiento de lodos residuales capaz de lograr la remoción de este compuesto si se quiere evitar su ingreso al ambiente a través de los lodos residuales.

Las concentraciones de metilTriclosán encontradas en las muestras en fase líquida se presentan en la Figura 5.3. Mientras que las concentraciones del metilTriclosán disminuyen después del tratamiento primario, aumentan durante los tratamientos secundarios y de nitrificación-desnitrificación y se mantienen constantes después del proceso de filtración-disinfección.

Estos resultados sobre el metiltriclosán soportan la aseveración de que el Triclosán no sufrió ninguna degradación significativa durante el tratamiento primario. En contraste, durante las etapas secundarias y terciarias, su eliminación se correlacionó con la formación de metiltriclosán. Los aumentos en las concentraciones de metiltriclosán se observaron en la fase líquida durante los procesos de tratamiento secundario y nitrificación-desnitrificación, lo que sugiere que éste último se forma en ambas etapas. Este estudio (Lozano et al., 2013) demostró que sólo el 4% del influente de Triclosán se transforma en metilTriclosán en la PTAR, otro estudio realizado por Chen et al. (2011) reportó un valor de 1%.

Los estudios de laboratorio indican que el Triclosán puede ser altamente degradado (98.5%) durante el tratamiento con lodos activados (Federle et al., 2002). Sin embargo, los resultados en una PTAR real muestran que la degradación se reduce significativamente a 33%, con 3% en el efluentes y 64% permanece en los lodos.

5.1.5.3. Productos de transformación

a. Metiltriclosán

Durante el tratamiento del agua residual, el Triclosán se transforma, por metilación biológica, en metiltriclosán [5-cloro-2-(2,4 dichlorofenoxi)anisol], un compuesto más lipofílico.

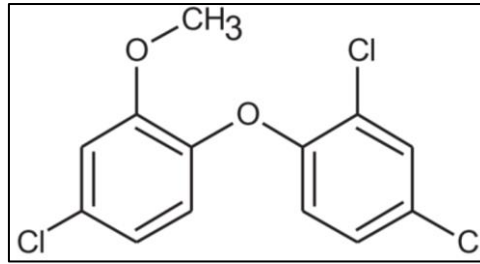


Figura 5.5. Estructura del metiltriclosán (CAS, 2015)

La presencia de metiltriclosán en el pescado se ha utilizado como marcador de exposición a efluentes de PTARs, específicamente a los contaminantes lipofílicos. La lipofilicidad del metiltriclosán y su resistencia a los procesos de biodegradación y fotólisis (Lindström et al., 2002) hace que este metabolito exhiba un mayor grado de persistencia ambiental que el Triclosán.

b. Dioxinas

La fotólisis del Triclosán constituye la vía de eliminación principal del antimicrobiano en el medio acuático. Algunos estudios han documentado la formación de 2,8-dichlorodibenzodioxina (DCDD) y otros derivados de dioxinas durante la fotodegradación del Triclosán en disoluciones acuosas (Aranami y Readman, 2007).

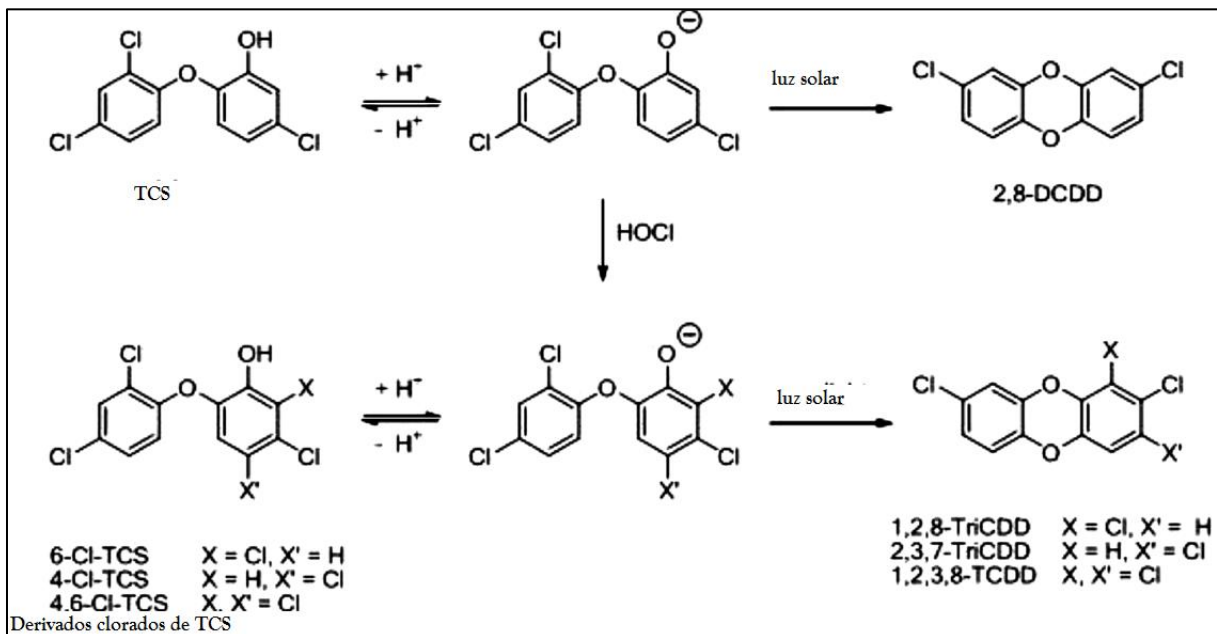


Figura 5.6. Transformaciones fotoquímicas del Triclosán (Buth et al., 2010)

Existen evidencias de que el pH de las disoluciones acuosas influye en la formación de dioxinas. Latch y colaboradores (2003) reportaron que 1-12% del Triclosán se

convierte en DCDD en soluciones acuosas a pH 8 o superior. Teniendo en cuenta que el pKa del Triclosán es de 7.8, es probable que la forma disociada del Triclosán sea la especie fotorreactiva. Así mismo, el grado de conversión fotolítica es dependiente del pH y del contenido de materia orgánica en la muestra.

Buth y colaboradores (2009) mostraron que la fotólisis del antimicrobiano dependía de su especiación, en la forma de fenolato del Triclosán se observaron degradaciones 44-586 veces más rápidas que en la forma de fenol. La conversión de los derivados clorados del Triclosán en dioxinas se mostró considerable en agua natural y pura tamponada, con rendimientos de 0.5-2.5 %, respectivamente.

c. Clorofenoles

Las dioxinas no son el único producto de transformación tóxica del Triclosán. La transformación fotoquímica del Triclosán también se ha demostrado que produce 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol, productos químicos que la US EPA ha marcado como contaminantes prioritarios. También se ha demostrado que el Triclosán reacciona con el cloro libre en agua potable y el 2,4-diclorofenol se forma a través de la disociación del enlace éter del Triclosán, que luego se somete a sustitución electrofílica para formar el 2,4,6-triclorofenol.

Canosa y colaboradores (2005) probaron concentraciones bajas de Triclosán (ng/ml) y cloro (mg/L y menos), y consistentemente detectaron 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol en todas las muestras analizadas. A pesar de que los rendimientos molares de conversión del Triclosán fueron <10 %, estos hallazgos son significativos, ya que se ha demostrado que estos dos subproductos son relativamente estables en el tiempo y potencialmente tóxicos (Canosa et al., 2005).

d. Cloroformo

Hay evidencia de que, como otros fenoles, el Triclosán en agua o en diversos productos de consumo reaccionará con cloro o cloramina para producir cloroformo y otros productos clorados en rangos específicos de pH (Fiss et al., 2007). Aun cuando es poco probable que cantidades significativas de cloroformo se generen a partir de Triclosán en aguas superficiales, se puede formar cloroformo durante el uso diario de productos para el hogar que contienen el agente antimicrobiano (Buth, 2009).

La conversión de Triclosán en sus derivados clorados también depende de la temperatura, ya que con temperaturas más altas se tiene un aumento de los rendimientos de cloroformo (Fiss et al., 2007).

e. Productos de transformación en PTARs

1. Productos de transformación en lodos activados:

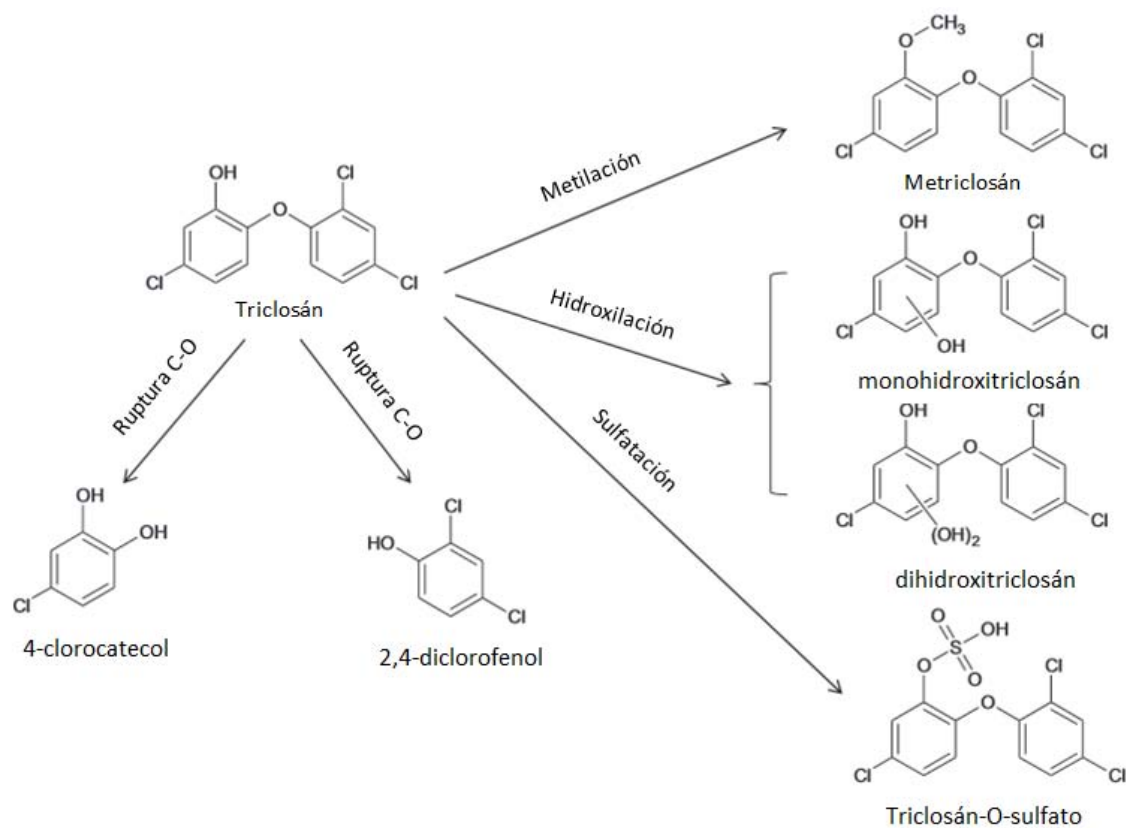


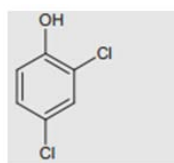
Figura 5.7. Productos de reacción del TCS en lodos activados (Chen et al., 2015)

Chen y colaboradores (2015) demostraron que en los procesos de lodos activados al menos 7% del Triclosán encontrado en el influente se transforma en 2,4-diclorofenol, 7% en Triclosán-O-sulfato, ~10% en isómeros monohidroxiTriclosán y >10% en dihidroxiTriclosán.

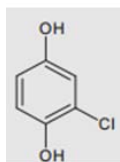
2. Productos de transformación ozonación

Se ha demostrado que mediante procesos de ozonación se puede llevar a cabo la degradación de Triclosán obteniendo los siguientes productos: 2,4- diclorofenol, clorocatecol, monohidroxiTriclosán y dihidroxiTriclosán (Chen et al., 2012). De igual manera, el Triclosán puede ser oxidado por el ozono mediante la adición de OH

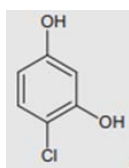
formando monohidroxi y dihidroxitriclosán y finalmente rompiendo el enlace éter resultando en 2,4- diclorofenol, 4-clorocatecol y 4-clororesorcinol.



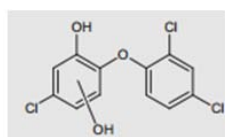
2,4- diclorofenol



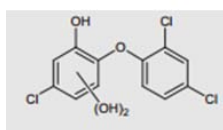
4-clorocatecol



4-clororesorcinol



monohidroxitriclosán



dihidroxitriclosán

Figura 5.8. Productos de transformación del Triclosán mediante ozonación (Chen et al., 2012)

3. Mecanismo de degradación de Triclosán mediante electro-oxidación

En general, cuando los compuestos aromáticos, como el Triclosán, se someten a procesos de oxidación anódica siguen el siguiente mecanismo de degradación (figura 5.9). El contaminante reacciona con los radicales hidroxilo generados en el electrodo DDB($\cdot\text{OH}$), y como resultado, se degrada en algunos derivados aromáticos. Posteriormente, se lleva a cabo la ruptura del anillo bencénico para formar algunos ácidos típicos tales como ácido acético, ácido maleico, y ácido fumárico, los cuales pueden ser transformados en ácido oxálico y ácido fórmico. En los procesos de oxidación anódica es difícil llevar a cabo la remoción de los ácidos oxálico y fórmico (mineralización), resultando en la eficiencia relativamente baja remoción de TOC (Yu et al., 2014).

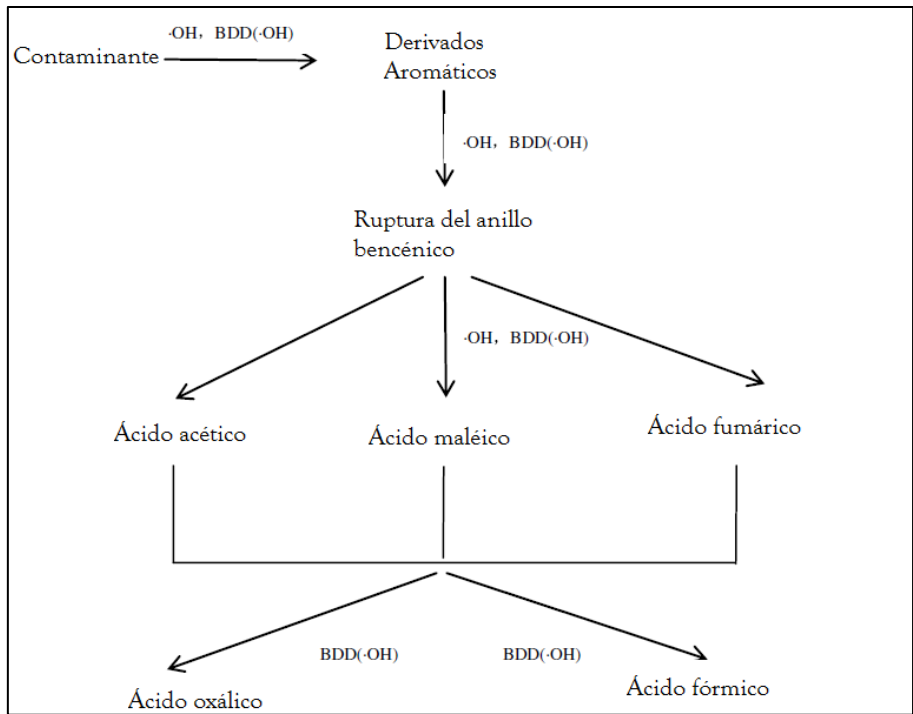


Figura 5.9. Mecanismo de degradación mediante oxidación anódica (Yu et al., 2014)

Martín de Vidales y colaboradores (2013) propusieron el mecanismo siguiente para la degradación de Triclosán mediante oxidación electroquímica con electrodos de diamante.

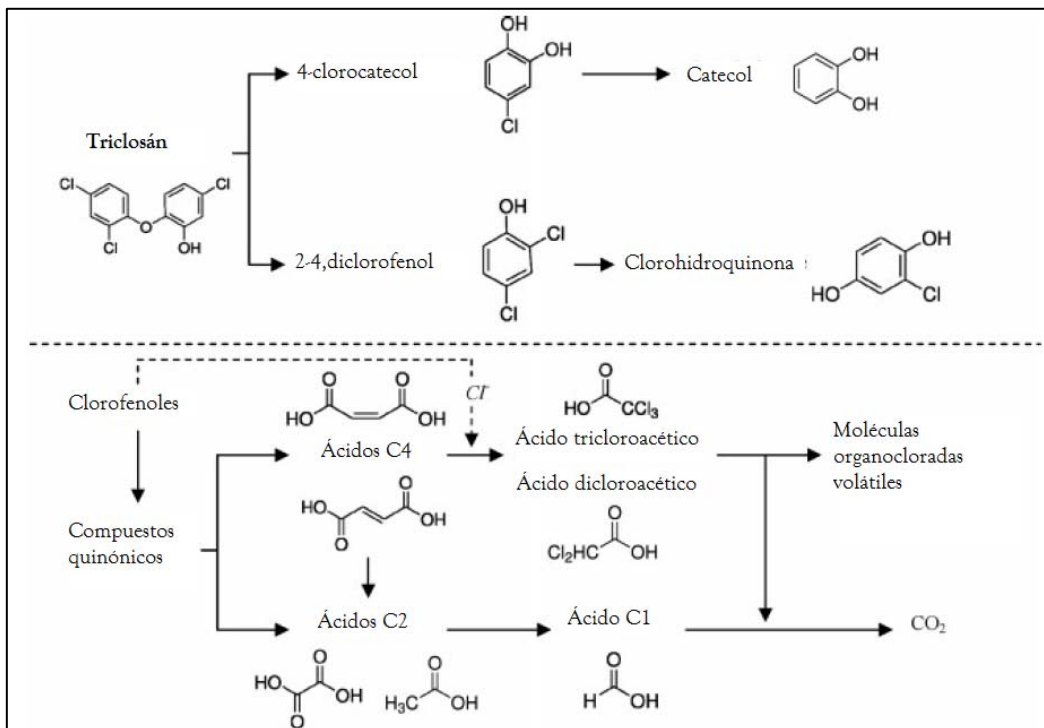


Figura 5.10. Mecanismo de degradación de Triclosán mediante electrooxidación (Martín de Vidales et al., 2013)

El mecanismo propone una ruptura de la molécula de Triclosán para formar 4-clorocatecol y 2,4-diclorofenol y su degradación a clorohidroquinona. La degradación subsecuente de los intermediarios genera ácidos carboxílicos hasta obtener CO₂ y moléculas volátiles organocloradas.

5.2 Lodos residuales

La mayoría de los procesos de tratamiento de agua produce lodos como subproducto, provenientes ya sea de sólidos originalmente presentes en el agua residual, o bien, por formación de nuevos, como resultado de la transformación de los sólidos disueltos o coloidales. Es importante notar que, en volumen, los lodos están constituidos principalmente por agua. Dependiendo del proceso del que provienen, la concentración de sólidos oscila entre 0.5-16% (m/m; Jiménez, 2001).

En estos lodos se concentran todos los contaminantes extraídos y deben ser regresados al medio ambiente sin alterar los ecosistemas. Cuando los lodos han sido tratados se les denomina biosólidos y pueden ser utilizados como mejoradores de suelos. Éstos son fuente de nutrientes esenciales para las plantas, pues contienen materia orgánica y compuestos inorgánicos (fósforo, calcio, potasio, nitrógeno, etc.).

Tabla 5.8. Comparación de los lodos y del estiércol como fertilizante (Jiménez, 2001)

Parámetro	Lodos	Estiércol
Carbono, %	33.5	36.2
Nitrógeno total, %	3.9	2.2
Fósforo total, % (P ₂ O ₅)	5.7	1.3
Potasio, % (K ₂ O)	0.48	2.8
Calcio, %	4.9	2.6
Magnesio, %	0.54	0.7
Sodio, %	0.54	0.3
Azufre, %	1.1	
Bario, %	0.02	
Hierro, %	1.1	

5.2.1 Caracterización fisicoquímica de lodos

Los principales parámetros para caracterizar los lodos se pueden dividir, según sus propiedades, en físicos, químicos y biológicos.

5.2.1.1. Concentración de sólidos (*parámetro físico*)

Se entiende por sólido todo residuo que queda después de la evaporación ($T=103\text{ }^{\circ}\text{C}$). La prueba de sólidos evalúa compuestos muy variados, por lo cual es considerada una prueba global. Los sólidos incluyen tanto las sales inorgánicas (carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sulfatos, fosfatos y nitratos de sodio, potasio, calcio, magnesio y hierro) como la materia orgánica. Estos sólidos pueden expresarse como sólidos totales (orgánicos e inorgánicos), sólidos fijos (inorgánicos) y sólidos volátiles (orgánicos).

La determinación de sólidos se emplea para el seguimiento de procesos biológicos y fisicoquímicos y, frecuentemente, es un parámetro contenido en la reglamentación de manejo de lodos. Además, debido a la variación en el contenido de sólidos en los lodos, se emplean los sólidos totales para expresar la concentración de contaminantes en base seca (masa de contaminante por masa de sólidos totales), mientras que los sólidos totales sirven para monitorear la eficiencia de los procesos de estabilización biológica de lodos (p.ej. digestión anaerobia).

5.2.1.2. pH (*parámetro químico*)

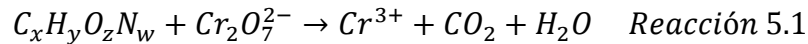
Estudios realizados por Rahmani y colaboradores (2014) demostraron que el pH es una variable que posee un efecto mínimo en la electrooxidación de lodos activados y en la reducción de la DQO. A valores de pH ácidos se lleva a cabo la electrooxidación de manera un poco más efectiva que a pH neutro o alcalino. Sin embargo, el desempeño del proceso fue bueno a valores de pH ácidos, neutro básicos. Rahmani y colaboradores (2014) sugieren que bajo circunstancias reales se puede trabajar a pH neutro (7.2 ± 0.3). Es por esto que en el presente trabajo se trabajó al pH normal del lodo activado de purga, que es muy cercano a pH neutro.

5.2.1.3. Demanda Química de Oxígeno (DQO; *parámetro químico*)

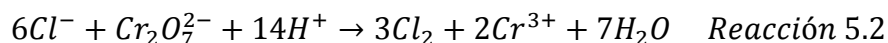
La DQO es una medida de la concentración de materia en disolución y/o suspendida que puede reaccionar en medio ácido con un oxidante fuerte ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a altas

temperaturas (350 °C). Se mide en miligramos de oxígeno equivalente a la fracción orgánica disuelta y/o suspendida por litro de disolución.

La reacción que ocurre durante la determinación es:



Es necesario notar que, si en la muestra se encuentran presentes aniones cloruro, pueden presentarse interferencias y; por tanto, valores más altos de DQO. Debido a que los aniones son oxidados por el agente oxidante (reacción 5.2).



Entre las propiedades biológicas de los lodos se encuentran los parámetros bacteriológicos, parasitológicos, virológicos y pruebas de toxicidad.

El análisis para la evaluación de la calidad biológica del agua consiste en la determinación de indicadores bacteriológicos. Tradicionalmente, los grupos de bacterias considerados como indicadores, son los coliformes totales y coliformes fecales. El indicador tradicional de la calidad microbiológica son las bacterias del grupo de las coliformes fecales, especialmente *Escherichia coli*.

5.2.2 Generación en procesos de tratamiento (PTAR)

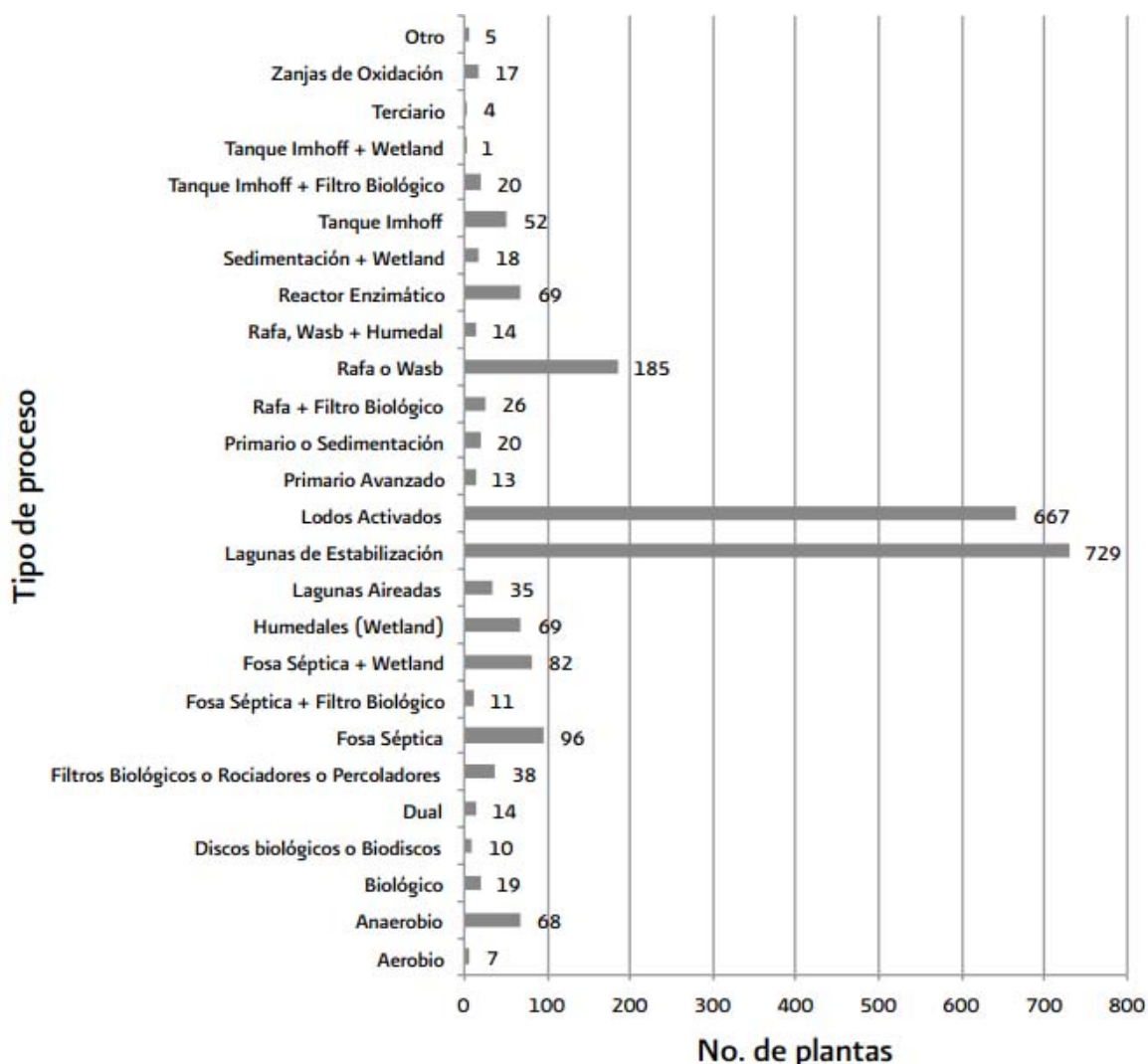
Generación de lodos en México

Al concluir el año 2010 existían registradas en el país, 2,289 plantas municipales de tratamiento en operación, con una capacidad total instalada de 137,082.13 L/s, las que daban tratamiento a 97,640 L/s, equivalentes al 46.5% del agua residual generada y colectada en los sistemas municipales de alcantarillado del país (CONAGUA, 2011).

Tabla 5.9. Resumen del inventario nacional de PTARs en operación (CONAGUA, 2011).

Estado	No. Plantas	Caudal tratado (L/s)
Aguascalientes	132	3351.7
Baja California	36	5732.9
Baja California Sur	23	1062.8
Campeche	26	147.3
Coahuila	20	3858
Colima	59	1349.1
Chiapas	31	856
Chihuahua	156	6459.2
Distrito Federal	28	3329.8
Durango	173	3345.7
Guanajuato	62	4443.6
Guerrero	58	3147
Hidalgo	17	367.2
Jalisco	151	5256.3
México	139	6493.9
Michoacán	32	2845.6
Morelos	50	1810.6
Nayarit	64	1628.4
Nuevo León	60	10250.1
Oaxaca	69	995.1
Puebla	70	2767.8
Querétaro	84	1500.3
Quintana Roo	34	1724.2
San Luis Potosí	38	2115.2
Sinaloa	210	5004.1
Sonora	81	3027.2
Tabasco	77	1613.9
Tamaulipas	45	5876.1
Tlaxcala	63	818.5
Veracruz	105	5359.4
Yucatán	28	99.1
Zacatecas	68	1004.3

Gráfica 5.1. Número de plantas en México por proceso (CONAGUA, 2011)



Como se observa en la gráfica 5.1, uno de los procesos de mayor uso en las PTARs de México es el tratamiento por lodos activados.

En el Distrito Federal existen 26 PTARs (CONAGUA, 2011) que utilizan este tipo de tratamiento de las 28 instaladas (Tabla 5.9). Generalmente, el cuerpo receptor del agua tratada, para el caso del D.F. son áreas verdes y, en algunos casos, se utiliza para riego agrícola (CONAGUA, 2011).

5.2.2.1. Tipos de lodos

Dependiendo de la operación o proceso a la cual se someta el agua residual se generan diferentes tipos de lodos. En la tabla 5.10 se muestran los lodos generados por cada operación o proceso.

Tabla 5.10. Lodos producidos en las PTARs (Jiménez, 2001)

Proceso	Lodo producido C _{Sólidos} (%m/m)
Sedimentación primaria	Lodo primario (4.0-10.0%)
Sedimentación secundaria	Lodo activado con sedimentación primaria (0.5-1.5%)
	Lodo activado sin sedimentación primaria (0.8-2.5%)

El primer tipo de lodo es el llamado lodo primario separado al inicio del tren de tratamiento. Después está el lodo orgánico o biomasa de los reactores de lodos activados, de filtros percoladores o de reactores biológicos rotatorios. El tercero es el lodo inorgánico proveniente de la adición de productos químicos, como el que se produce en la eliminación del fósforo u otras sustancias disueltas en el agua residual y que no son eliminadas por los microorganismos del tratamiento secundario (Manahan, 2011).

Tratamiento primario

Dentro de las aguas residuales están presentes partículas muy finas de naturaleza coloidal que presentan una gran estabilidad en agua. Tienen un tamaño comprendido entre 0,001 y 1 μm y constituyen una parte importante de la contaminación, causa principal de la turbiedad del agua. Debido a la gran estabilidad y tamaño que presentan, resulta imposible separarlas por decantación, flotación o filtración. La causa de esta estabilidad es que estas partículas presentan cargas superficiales electrostáticas del mismo signo, que hace que existan fuerzas de repulsión entre ellas y les impida aglomerarse para sedimentar.

El tratamiento físico químico o primario del agua residual tiene como finalidad mediante la adición de ciertos productos químicos la alteración del estado físico de estas sustancias que permanecerían por tiempo indefinido de forma estable para convertirlas en partículas susceptibles de separación por sedimentación.

Para romper la estabilidad de las partículas coloidales y poderlas separar, es necesario realizar tres operaciones: coagulación, floculación y decantación o flotación posterior.

Tratamiento secundario

La materia orgánica que queda disuelta y en suspensión así como el resto de las partículas sólidas que no se han eliminado en los tratamientos anteriores, son eliminadas mediante los denominados procesos biológicos o tratamientos secundarios. Los cuales se definen como aquellos realizados por determinado grupo de microorganismos (principalmente bacterias y protozoos) que en presencia de oxígeno, actúan sobre la materia orgánica e inorgánica disuelta, suspendida y coloidal existente en el agua residual, transformándola en gases y materia celular, que puede separarse fácilmente mediante sedimentación.

La unión de materia orgánica, bacterias y sustancias minerales forma los flóculos y el conjunto de flóculos es lo que se conoce como lodos activados.

5.2.3 Procesos de tratamiento de lodos residuales

Los costos de operación y mantenimiento de los lodos generados pueden representar hasta el 50% del costo de operación y mantenimiento total de la planta (Jiménez, 2001). Por ello, la selección del proceso de tratamiento deberá considerar factores como la cantidad y calidad del lodo generado, el tipo de reúso y la disponibilidad de terreno en las instalaciones de la planta.

Entre los tratamientos convencionales utilizados en plantas municipales se tienen:

- a. Deshidratación
- b. Digestión anaerobia
- c. Digestión aerobia
- d. Estabilización química

Sin embargo, estos tratamientos no llevan a cabo la mineralización de contaminantes orgánicos como el Triclosán. Por ello, es necesario aplicar tratamientos avanzados, como los procesos de oxidación avanzada, que degraden los contaminantes de interés.

5.2.3.1. Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) han surgido recientemente como una clase importante de tecnologías para la oxidación y degradación de una amplia gama de contaminantes orgánicos en aguas y lodos residuales. Entre las ventajas y desventajas de los tratamientos biológicos anaerobio y aerobio aplicado para la

degradación de compuestos orgánicos en aguas y lodos residuales se encuentran como ventajas la disminución de volumen, remoción de olores y patógenos, bajos insumos de energía y reciclaje de metano; sin embargo, se requieren altos tiempos de retención sin presentar mineralización completa de los contaminantes. Entre las ventajas de las POAs se encuentran: posible completa oxidación de los contaminantes, capacidad de manejar moléculas complejas recalcitrantes, posibilidad de manejar flujos y composiciones fluctuantes y ausencia de residuos secundarios. Como desventajas están los altos insumos de energía, e inversión y costos de operación altos (Mohapatra *et al.*, 2014).

Los procesos de oxidación avanzada implican la generación in situ de especies altamente reactivas, tales como el radical hidroxilo (OH·), que es el más potente agente oxidante (tabla 5.11) después del flúor con un potencial de oxidación de 2,80 V vs SHE (Parsons y Williams, 2004). El radical hidroxilo es una especie no selectiva y; por lo tanto, reacciona fácilmente con un gran grupo de compuestos orgánicos para mineralizarlos totalmente o convertirlos a productos menos complejos.

Una de las ventajas de los procesos de oxidación avanzada en cuanto a productos de transformación del Triclosán es que las dioxinas no se generan cuando los radicales hidroxilos se generan continuamente (Gao et al., 2014).

Tabla 5.11. Potenciales rédox de algunos oxidantes

<i>Especie</i>	<i>formula</i>	<i>E₀ (V, 25°C)</i>
<i>Flúor</i>	F	3.03
<i>Radical hidroxilo</i>	HO·	2.80
<i>Oxígeno atómico</i>	O ₂	2.42
<i>Ozono</i>	O ₃	2.07
<i>Peróxido de hidrógeno</i>	H ₂ O ₂	1.78
<i>Radical perhidróxilo</i>	OH ²	1.7
<i>Permanganato</i>	MnO ₄ ⁻	1.68
<i>Dióxido de cloro</i>	ClO ₂	1.57
<i>Ácido hipocloroso</i>	HClO	1.49
<i>Cloro</i>	Cl ₂	1.36

Existen diferentes métodos de POA entre los que se encuentran: fotocatalisis heterogénea y homogénea utilizando radiación UV cercana o solar, electrólisis, ozonización, reactivo de Fenton, mientras que los procesos menos convencionales, pero en evolución incluyen las radiaciones ionizantes, microondas y plasma pulsado.

a. Ozono

La ozonización es uno de los procesos más investigados de los POA debido a que se utiliza comúnmente en un gran número de PTARs como agente clarificante y desinfectante. Durante la ozonización, la degradación de los compuestos puede ser iniciada por la reacción directa con radicales hidroxilo, los cuales se generan con las reacciones en cadena incluyendo los pasos de iniciación, propagación y terminación.

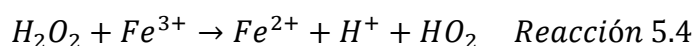
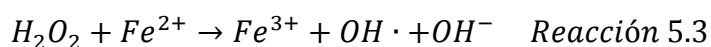
La ozonización es particularmente adecuada para el tratamiento de aguas y lodos residuales que contienen contaminantes bio-refractarios y/o contaminantes orgánicos tóxicos. El ozono tiene una fuerte actividad lítica de células, y puede matar a los microorganismos que se encuentran en los lodos activados y aún más oxidar las sustancias orgánicas liberadas de las células. El proceso de ozonación de lodos se describe generalmente por las reacciones de descomposición secuencial de desintegración de flóculos, solubilización, y la posterior oxidación de los compuestos orgánicos liberados en dióxido de carbono (mineralización).

Además, un proceso de oxidación combinado generalmente con radiación UV o H_2O_2 tiene mayor eficiencia debido a la mayor generación de radicales hidroxilo. La radiación UV aumenta la generación de radicales hidroxilo lo que conduce a una degradación eficaz de muchos contaminantes orgánicos (Klavarioti et al., 2009).

b. Procesos Fenton

La oxidación mediante reactivo Fenton se ha utilizado tanto en PTARs como en laboratorios para la estabilización de la materia orgánica incluyendo la remoción de contaminantes orgánicos. La oxidación homogénea con el reactivo de Fenton se produce en presencia de iones ferrosos o férricos con peróxido de hidrógeno a través de una reacción en cadena de radicales libres que produce radicales hidroxilo.

El mecanismo generalmente aceptado del proceso de Fenton, propone que el radical hidroxilo se forma de acuerdo a la reacción 5.3 y el catalizador, Fe^{2+} , se regenera mediante la reacción 5.4 (Bautista et al., 2008):



Las sustancias orgánicas se eliminan durante dos etapas, de oxidación y coagulación. Este es un método muy simple de producir radicales hidroxilo sin ningún reactivo o aparato especiales. El proceso Fenton es un sistema oxidativo atractivo para el tratamiento de aguas y lodos residuales debido a que el hierro es muy abundante y es un elemento no tóxico, y el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y es seguro para el medio ambiente .

Sin embargo, en el uso de sales ferrosas o férricas generalmente se presentan dos grandes inconvenientes: 1. bajo rango de pH de operación para evitar la formación y precipitación simultánea de oxihidróxidos de hierro y 2. la necesidad de recuperar los iones disueltos de la disolución tratada, por lo tanto, requiere una etapa adicional de tratamiento.

c. Fotólisis

La fotólisis mediante luz solar es probablemente el principal mecanismo de degradación para la eliminación de dioxinas cloradas (productos de transformación del Triclosán), ya que los espectros de absorción de muchos congéneres de dibenzodioxinas policlororadas (PCDD) se superponen al espectro solar incidente sobre la superficie de la tierra. En general, los compuestos orgánicos pueden reaccionar fotoquímicamente al llegar a un estado excitado a través de la absorción directa de la luz (fotólisis directa) o por especies de oxígeno reactivas tales como $\text{OH}\cdot$ formados a partir de agua y otras moléculas orgánicas disueltas (figura 5.11)

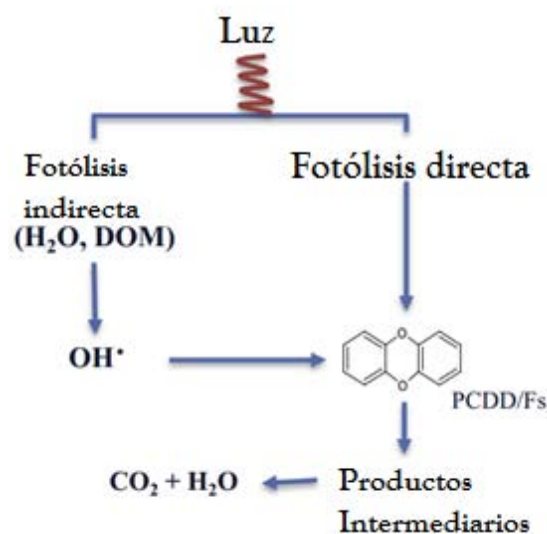


Figura 5.11 Esquema general del tratamiento fotolítico (Modificado de Vallejo et al., 2015)

d. Procesos fotocatalíticos

La fotocatalisis es un proceso muy prometedor, ya que puede operar a temperatura y presión ambiente con fotones de baja energía, no requiere catalizadores caros, y puede utilizar la luz solar. Este método se basa en la formación de electrones en la banda de conducción y huecos positivos (h^+) en la banda de valencia cuando el fotocatalizador se somete a la radiación. El hueco positivo oxida ya sea el contaminante directamente, al agua a los iones hidroxido para producir OH^\bullet , mientras que el electrón en la banda de conducción reduce el oxígeno adsorbido en el fotocatalizador al radical aniónico superóxido el cual reacciona con los protones para formar radicales peróxido, Figura 5.12.

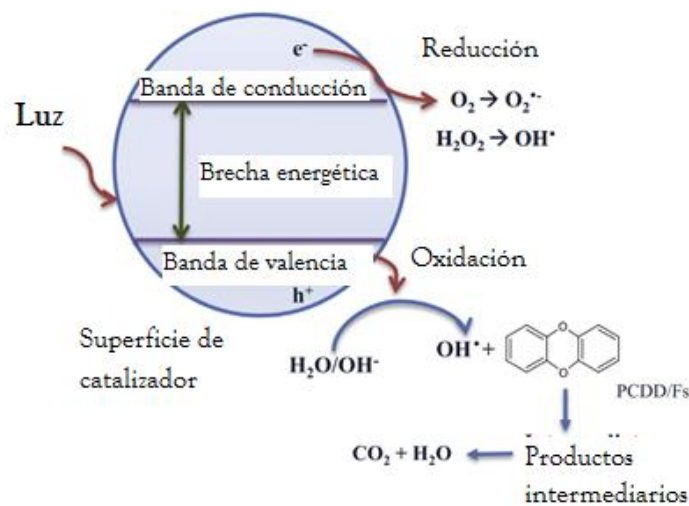


Figura 5.12. Esquema general del tratamiento fotocatalítico (Modificado de Vallejo et al., 2015)

Los procesos fotocatalíticos heterogéneos utilizan ciertos óxidos metálicos que pueden generar fácilmente los radicales hidroxilo sobre su superficie al absorber luz UV. Muchos catalizadores se han probado hasta ahora, aunque sólo TiO_2 en forma de anatasa parece tener los atributos más interesantes, tales como alta estabilidad, disponibilidad comercial en diversas formas cristalinas, buen rendimiento y bajo costo (Vallejo et al., 2015). Por lo tanto, los procesos fotocatalíticos heterogéneos más comúnmente utilizados son: TiO_2/UV y $TiO_2/H_2O_2/UV$.

e. Electrooxidación

El proceso de electrooxidación se ha encontrado como una tecnología de remediación ambiental prometedora para eliminar contaminantes orgánicos.

Entre los factores que afectan los procesos electroquímicos se encuentran:

1. Material del que están hechos los electrodos, el área de contacto, la geometría y la condición de la superficie.
2. Transferencia de masa.
3. Concentración de las especies electroactivas.
4. Diferencia de potencial e intensidad de corriente aplicada.
5. Temperatura, presión y tiempo de reacción.

Los procesos de electrólisis pueden estar dominados por dos tipos de control principal: control por corriente y control por transferencia de masa, los cuales se presentan en la Figura 5.13 (Panizza et al., 2008).

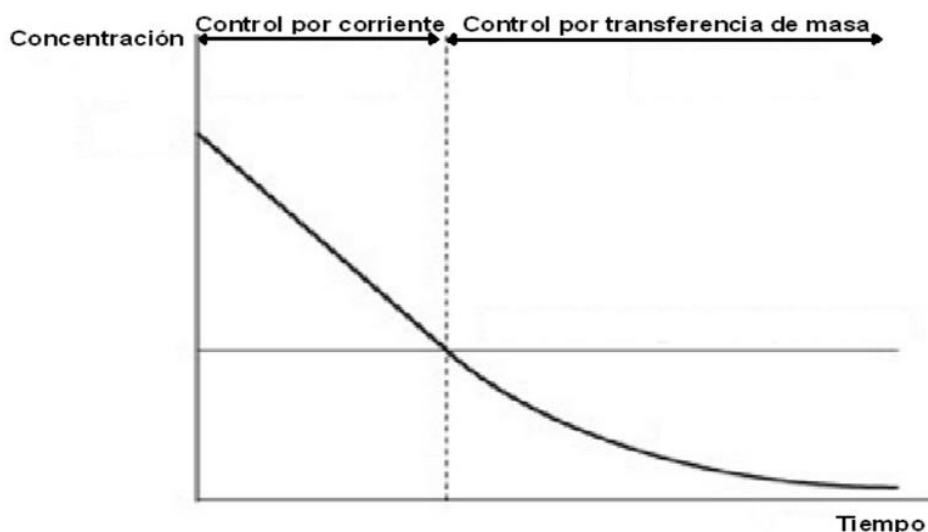


Figura 5.13. Cambio en el tipo de control de la reacción electroquímica.

Control por corriente: se da cuando la rapidez de reacción depende de la rapidez de transferencia de electrones. Se forman intermediarios orgánicos durante la oxidación, provocando que la DQO disminuya linealmente con respecto al tiempo.

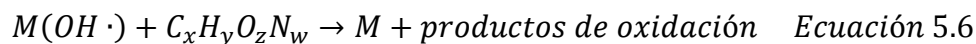
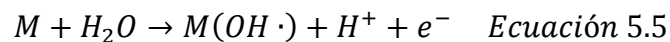
Control por transferencia de masa: se presenta cuando la rapidez de reacción es restringida por la rapidez del proceso convección-difusión de las especies. En este

intervalo de tiempo se lleva a cabo la mineralización de los compuestos orgánicos. Como consecuencia, la disminución de la DQO sigue una tendencia exponencial.

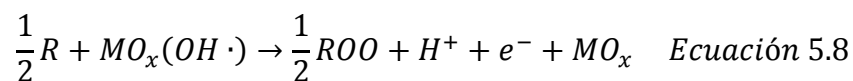
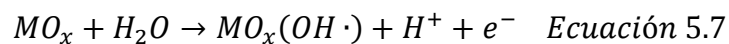
El interés de utilizar electrooxidación se basa en su capacidad de reaccionar sobre los contaminantes orgánicos mediante el uso de los efectos directo e indirecto de la corriente eléctrica.

En la oxidación directa se da la transferencia de electrones entre los compuestos orgánicos y la superficie del electrodo. En la oxidación indirecta puede ocurrir por generación de “oxígeno activo”, adsorbido físicamente (radicales libres adsorbidos OH•),

De hecho, los radicales OH• se generan exclusivamente en el ánodo de la oxidación del agua (Ecuación 5.5) y los compuestos orgánicos pueden ser completamente transformados o degradados por reacción con los radicales OH• adsorbidos (Ecuación 5.6) (Dirany et al., 2010)

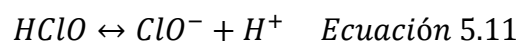
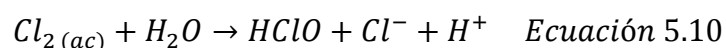
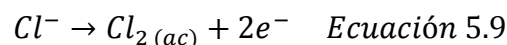


U “oxígeno activo”, quimisorbido (oxígeno en óxidos metálicos, MO_{x+1}) el cual participa en la formación de productos de oxidación selectivos.



Fuente: Curteanu et al., 2014

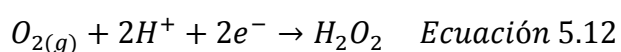
Por otra parte, la oxidación indirecta se puede lograr también mediante generación electroquímica de intermediarios como especies activas de cloro tales como Cl₂, HClO/CLO⁻, formadas en presencia de Cl⁻.



Fuente: Garcia-Segura et al., 2015

La generación de las especies activas de cloro inicia cuando se lleva a cabo la oxidación de los iones Cl^- en el ánodo de BDD dando Cl_2 (ac) (reacción 5.9). Cuando este Cl_2 se difunde fuera de la interfase del ánodo a la disolución, se hidroliza para llevar a cabo su dismutación y obtener HClO y Cl^- (reacción 5.10). En la disolución, este ácido se encuentra en equilibrio con su base conjugada (reacción 5.11) con un $\text{pK}_a = 7.55$.

Otro intermediario es el peróxido de hidrógeno (1.77 V) generado electroquímicamente en el cátodo, el cual es una molécula metaestable con altas propiedades desinfectantes y oxidantes.



En la oxidación anódica no se necesita agregar químicos a los lodos residuales o alimentar O_2 a los cátodos y no existe tendencia a producir contaminación secundaria. La parte más importante del proceso de oxidación anódica es el material anódico. La degradación está muy influenciada por el material de electrodo que puede influir en la cinética de degradación, el mecanismo de degradación y, en consecuencia, los productos de la reacción anódica.

Entre los materiales que poseen suficiente actividad al mismo tiempo que estabilidad son grafito, Pt, PbO_2 , IrO_2 , TiO_2 , SnO_2 y películas de diamante.

Electrodo de diamante dopado con boro (BDD, boron-doped diamond)

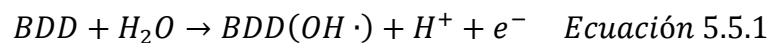
El diamante posee propiedades tecnológicas únicas e importantes tales como (Barrera-Díaz, 2014): alta resistencia, extrema dureza, resistencia al choque térmico, alta conductividad térmica, alta movilidad electrónica, transparencia óptica y químicamente inerte. Estructuralmente, el diamante es un enrejado cúbico, construido por átomos de carbono con hibridación sp^3 . La conductividad del diamante se puede mejorar significativamente mediante el dopaje con boro en una relación boro/carbono de 0.02 a 10^{-6} .

La actividad anódica depende de los valores de sobrepotencial de evolución de oxígeno. Los ánodos de DDB muestran altos valores de sobrepotencial de evolución de oxígeno. Esto implica que la oxidación se pueda efectuar en la superficie a una

significativamente alta densidad de corriente con una mínima cantidad de evolución de oxígeno. Esto lleva a un proceso efectivo y eficiente.

La comparación entre la eficiencia de los ánodos DDB y los convencionales (como aquellos dopados o no dopados PbO₂, óxido metálico mixto de Sn, Ir, o Ru) reveló la alta degradación de DDB para contaminantes orgánicos recalcitrantes dentro condiciones similares y tiempo de electrólisis (Muruganathan et al., 2007). La eficiencia de degradación fue en general atribuida a la producción importante de radicales hidroxilo débilmente adsorbidos en la superficie del electrodo DDB y una pequeña cantidad de oxígeno generado por reacciones secundarias (Domínguez et al., 2012).

El electrodo de DDB ha recibido una gran atención debido a su amplia ventana de potencial electroquímico en medios acuosos y no acuosos, capacitancia baja y extrema estabilidad electroquímica. Se sabe también que es una superficie inerte con propiedades de baja adsorción (Panakoulias et al., 2010), lo cual indica que es un electrodo no activo ideal, en el que la oxidación de compuestos orgánicos tiene lugar por vía radicalaria.



5.2.4 Manejo y disposición final

La información que se presenta a continuación es una adaptación de la información contenida en el *Global atlas of excreta, wastewater sludge, and biosolids management*. La idea de creación de este Atlas se originó en la Conferencia de biosólidos de la IWA (Asociación Internacional del Agua) celebrada en New Brunswick, Canadá, en junio 2007.

Reducir, Reusar, Reciclar

A nivel mundial, el paradigma ambiental es eliminar el concepto de residuo y sustituirlo por el concepto de reciclaje de los recursos. La jerarquía comúnmente aceptada es:

1. Prevención de la generación de residuos (evitar, minimizar),
2. Reutilización de materiales o componentes,
3. Recuperación de energía mediante incineración o gasificación, y
4. Eliminación (esto tiene una prioridad muy baja).

Este paradigma "reducir, reutilizar, reciclar" ha resultado en el aumento de uso beneficioso de biosólidos en muchas partes del mundo. Incluso en países donde la mayoría de los biosólidos se disponen en rellenos sanitarios, como Jordania y Turquía, se está haciendo investigación para encontrar maneras de aumentar los usos agrícolas. En Portugal y Eslovaquia también se centran en aumentar el uso de biosólidos en la agricultura.

Además de los usos agrícolas, los biosólidos ó lodos tratados pueden utilizarse en (Global atlas of excreta, wastewater sludge, and biosolids management, 2008):

1. Remediación de suelos

- a. Recuperación de suelos mineros (minas de metales, minas de agregados/arena/grava, minas de carbón).
- b. Cierres de rellenos sanitarios (como un componente de la capa superior del suelo en las actividades de cierre).
- c. Biosólidos estabilizados con cal para mitigar el drenaje ácido de minas.
- d. Remediación/Biorremediación (por ejemplo, con composta, biosólidos ricos en Fe) de sitios contaminados urbanos/suburbanos
- e. Creación y mejora de humedales; y restauración de litorales.

2. Horticultura y paisajismo

- a. Materia prima de composta
- b. Fertilizantes (pellets de fertilizantes)
- c. Producción de césped
- d. Céspedes, parques, campos deportivos
- e. Azoteas verdes
- f. Control de la erosión
- g. Tratamiento de aguas pluviales (filtros)

3. Silvicultura

- a. Fertilización forestal (es decir, para reforestación)
- b. Aplicaciones después de incendios forestales
- c. Silvicultura intensiva para cultivos de fibras (por ejemplo, álamo híbrido)

4. Procesos industriales
 - a. Uso en hornos de cemento
 - b. Material para fabricación de ladrillos y de construcción
 - c. Fabricación de agregado de vidrio utilizado en pavimento
 - d. Cobertura del relleno sanitario diario o final

5. Recuperación de recursos
 - a. Biosólidos como fuente de minerales y metales (por ejemplo, producción de estruvita)
 - b. Sustrato para productos de alto valor

6. Recuperación de energía
 - a. Bioenergía a partir de digestión anaerobia
 - b. Incineración (oxidación térmica o conversión térmica) con recuperación de calor y/o generación de electricidad
 - c. Gasificación y pirólisis

Rellenos sanitarios

En los países en desarrollo, el vertido sin tratamiento de lodos residuales a cielo abierto es una práctica común, debido a su bajo costo monetario. A veces se vierten en hoyos, a veces sólo en la superficie. Tales vertederos, si crecen lo suficientemente grande, tienen impactos ambientales y de salud pública. Esto conduce al desarrollo de rellenos sanitarios controlados. Los rellenos modernos no son métodos de eliminación tan baratos y fáciles. En los países desarrollados, el espacio de los rellenos es cada vez más caro debido a que las regulaciones hacen su colocación y operación más costosas .

En casi todos los países, los lodos residuales deben ser deshidratados a por lo menos 15 a 20 % de sólidos antes de su vertido en los rellenos, para evitar la generación excesiva de lixiviados y para la estabilidad de los rellenos. Debido a que la deshidratación es costosa, esto es a menudo el único requisito para la colocación de los lodos residuales en un relleno. Los lodos residuales vertidos en los rellenos sanitarios generalmente no se tratan más, ni se realizan pruebas para la determinación de diferentes contaminantes. Por lo tanto, en los países desarrollados,

el depósito en rellenos es la opción más barata en algunas áreas, pero no lo es en muchas otras áreas.

Los rellenos sanitarios son una solución especialmente fácil si existe la preocupación pública sobre la incineración o reciclaje de biosólidos a los suelos. A menudo, la sociedad prefiere que todo lo relacionado con los excrementos humanos y desechos se gestionen fuera de su vista. La presión pública es parte de la razón de que, por ejemplo, un gran número de pequeñas plantas de tratamiento de aguas residuales - y algunos otros más grandes - lleven a rellenos el 30% de los lodos de las aguas residuales producidas en los EE.UU (Global atlas of excreta, wastewater sludge, and biosolids management, 2008). Allí, y en otras partes del mundo, muchos lodos residuales de alta calidad se depositan en vertederos, a pesar de que provienen de las comunidades en las zonas agrícolas con poca o ninguna actividad industrial o de otras fuentes potenciales de contaminantes.

Incineración

La incineración reduce en gran medida el volumen de lodos residuales por oxidación de la materia orgánica rápidamente. La incineración, sin embargo, requiere una gran inversión de capital en infraestructura y requiere combustible, por lo general combustibles fósiles, para llevar a cabo la combustión. Los incineradores en los países más desarrollados están sujetos a normas de control de la contaminación del aire cada vez más estrictas, que requiere una mayor complejidad y costo.

A pesar de estos inconvenientes, la incineración de lodos residuales se ha convertido en una práctica habitual en las grandes áreas densamente pobladas de algunos países tecnológicamente avanzados. Japón incinera más del 70 % de sus lodos residuales; en los Países Bajos y Alemania, las tasas son 58 % y 34 %, respectivamente. En Canadá, aproximadamente $\frac{1}{3}$ de los lodos se incinera, y en los EE.UU., el 15%, sobre todo en grandes ciudades del este, donde la incineración resulta en un costo relativamente bajo para la eliminación de lodos - alrededor de \$ 25 por tonelada seca, incluyendo el valor de energía recuperada.

Debido a que los precios de los combustibles fósiles han aumentado dramáticamente en los últimos años, el interés en los biosólidos como combustible alternativo también ha aumentado. Esto ha llevado a que muchas instalaciones de

incineración recuperen el calor para generar electricidad y proporcionar calor para procesos de las instalaciones.

Uso en suelos

El valor de uso de biosólidos en suelos se ha demostrado a través de una extensa investigación en muchos países. Se han mostrado incrementos significativos en los rendimientos de cultivos de maíz a partir del uso de biosólidos como fertilizante (Global atlas of excreta, wastewater sludge, and biosolids management, 2008).

Sin embargo, la preocupación por parte de la sociedad sobre el uso de materiales derivados de aguas residuales requiere defensores locales y proyectos de investigación y demostración. Incluso en partes del mundo donde se han utilizado los biosólidos en suelos durante décadas, como Inglaterra, EE.UU. y Canadá, la investigación continúa.

Lo que los agricultores, jardineros y horticultores valoran en los biosólidos son los nutrientes y materia orgánica. El uso de biosólidos desplaza la necesidad de algunos fertilizantes químicos, especialmente los que proporcionan el nitrógeno y el fósforo. El reciclaje de biosólidos locales le cuesta al agricultor menos y reduce el uso de combustibles fósiles y recicla nutrientes y materia orgánica. La importancia del uso de los nutrientes en los biosólidos es subrayada por el hecho de que se espera que las reservas de fósforo naturales (P) se agoten antes de finales de este siglo.

5.2.5 Normatividad en México

En México se considera que los lodos que se generan durante el tratamiento de aguas residuales son residuos de manejo especial según la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos. Este tipo de residuo se definió en dicha Ley como aquéllos generados en los procesos productivos, que no reúnen las características (CRETI) para ser considerados como peligrosos o como residuos sólidos urbanos, o que son producidos por grandes generadores de residuos sólidos urbanos. Además, deben contar con la “Constancia de no peligrosidad de los mismos”, de acuerdo al trámite SEMARNAT 07-007.

Para llevar a cabo el aprovechamiento de los mismos, se debe cumplir con la NOM-004-SEMARNAT-2002

En la NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección ambiental.- Lodos y biosólidos.- Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final, se especifican los siguientes criterios con los que deberán cumplir los biosólidos para ser aprovechados:

- a. Los biosólidos deben ser tratados para controlar la atracción de vectores. Se recomiendan varios procesos para lograr esto, como el reducir la masa de sólidos volátiles al menos en un 38% durante su tratamiento.
- b. Los biosólidos se clasifican en excelentes o buenos de acuerdo al contenido de metales pesados que se indica en la tabla 5.12 y en clase A, B o C de acuerdo a su contenido de patógenos y parásitos indicado en la Tabla 5.14
- c. El aprovechamiento que se les podrá dar a los biosólidos depende de su clasificación, como se indica en la Tabla 5.15

Tabla 5.12. Límites máximos permisibles para metales pesados en biosólidos de acuerdo a la NOM-004-SEMARNAT

Contaminante (en forma total)	Excelentes, mg/kg base seca	Buenos, mg/kg base seca
Arsénico	41	75
Cadmio	39	85
Cromo	1,200	3,000
Cobre	1,500	4,300
Plomo	300	840
Mercurio	17	57
Níquel	420	420
Zinc	2,800	7,500

Tabla 5.14. Límites máximos permisibles para patógenos y parásitos en biosólidos de acuerdo a la NOM-004-SEMARNAT

Clase	Bacterias	Patógenos	Parásitos
	Coliformes fecales, NMP/g base seca	<i>Salmonella spp</i> , NMP/g base seca	Huevos de helminto, huevos/g base seca
A	<1,000	<3	<1
B	<1,000	<3	<10
C	<2,000,000	<300	<35

Tabla 5.15. Aprovechamiento de biosólidos de acuerdo a la NOM-004-SEMARNAT

Tipo	Clase	Aprovechamiento
Excelente	A	Usos urbanos con contacto público directo durante su aplicación Los establecidos para clase B y C
Excelente o bueno	B	Usos urbanos sin contacto público directo durante su aplicación Los establecidos para clase C
Excelente o bueno	C	Usos forestales Mejoramiento de suelos Usos agrícolas

Como se puede apreciar en los párrafos anteriores, México no cuenta con límites máximos permisibles de contaminantes emergentes para el aprovechamiento de biosólidos en suelos. Sin embargo, con base en lo presentado en este capítulo, es necesario llevar a cabo la mineralización de los contaminantes en los lodos residuales, en particular del Triclosán, debido a los efectos que posee en los diferentes ecosistemas. De otra manera, al ser aplicados como mejoradores de suelo, sin tratamiento adecuado podrían convertirse en reservorios de Triclosán y sus metabolitos.

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental consistió en la determinación de remoción de Triclosán, mediante cromatografía de gases-espectrometría de gases.

En la siguiente figura se presentan las principales actividades realizadas para la determinación de dicha remoción.

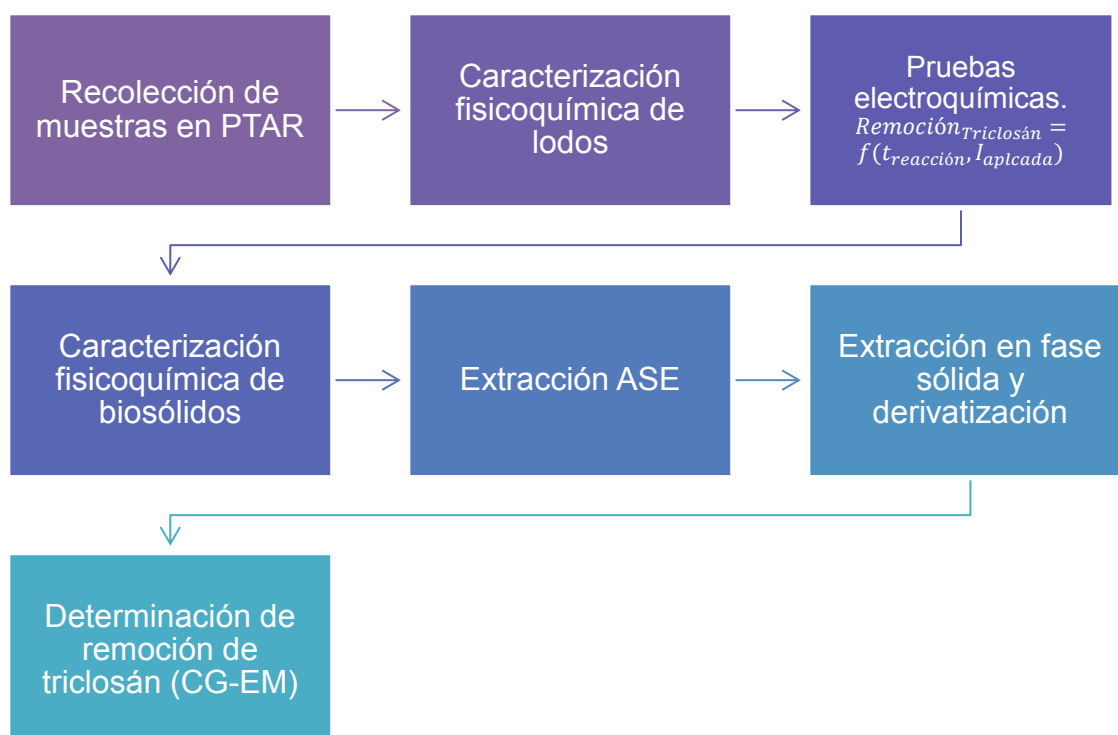


Figura 6.1. Diagrama de flujo del desarrollo experimental

6.1 Recolección de muestras de lodos

6.1.1. Descripción del sitio de muestreo

La PTAR “Cerro de la Estrella” de la cual fueron tomadas las muestras está ubicada en Avenida San Lorenzo # 312, San Juan Xalpa, Iztapalapa, México (19° 20’12.12”N 99°04’46.22”O) (Figura 6.2). Esta PTAR fue construida en 1971; su efluente se utiliza en el riego de áreas verdes y zona industrial de Iztapalapa, zona agrícola y chinampera de Tláhuac y Xochimilco; así como, en el riego agrícola en sierra de Santa Catarina.



Figura 6.2 Vista aérea de PTAR Cerro de la Estrella (Google Earth, 2015)

Los procesos de tratamiento con los que cuenta la PTAR son (Celio, 2015):

- Pretratamiento: Rejillas de contención, trituradores de basura y cribas.
- Biocatalizador: eliminación de olores no deseados.
- Medidor Parshall
- Tratamiento primario: Sedimentadores primarios.
- Tratamiento secundario: Bioselector anóxico, reactor biológico y sedimentador secundario.
- Filtración: material filtrante de arena y grava sílica soportados por una placa de material denominado porex.
- Tratamiento terciario: Desinfección con cloro gas.

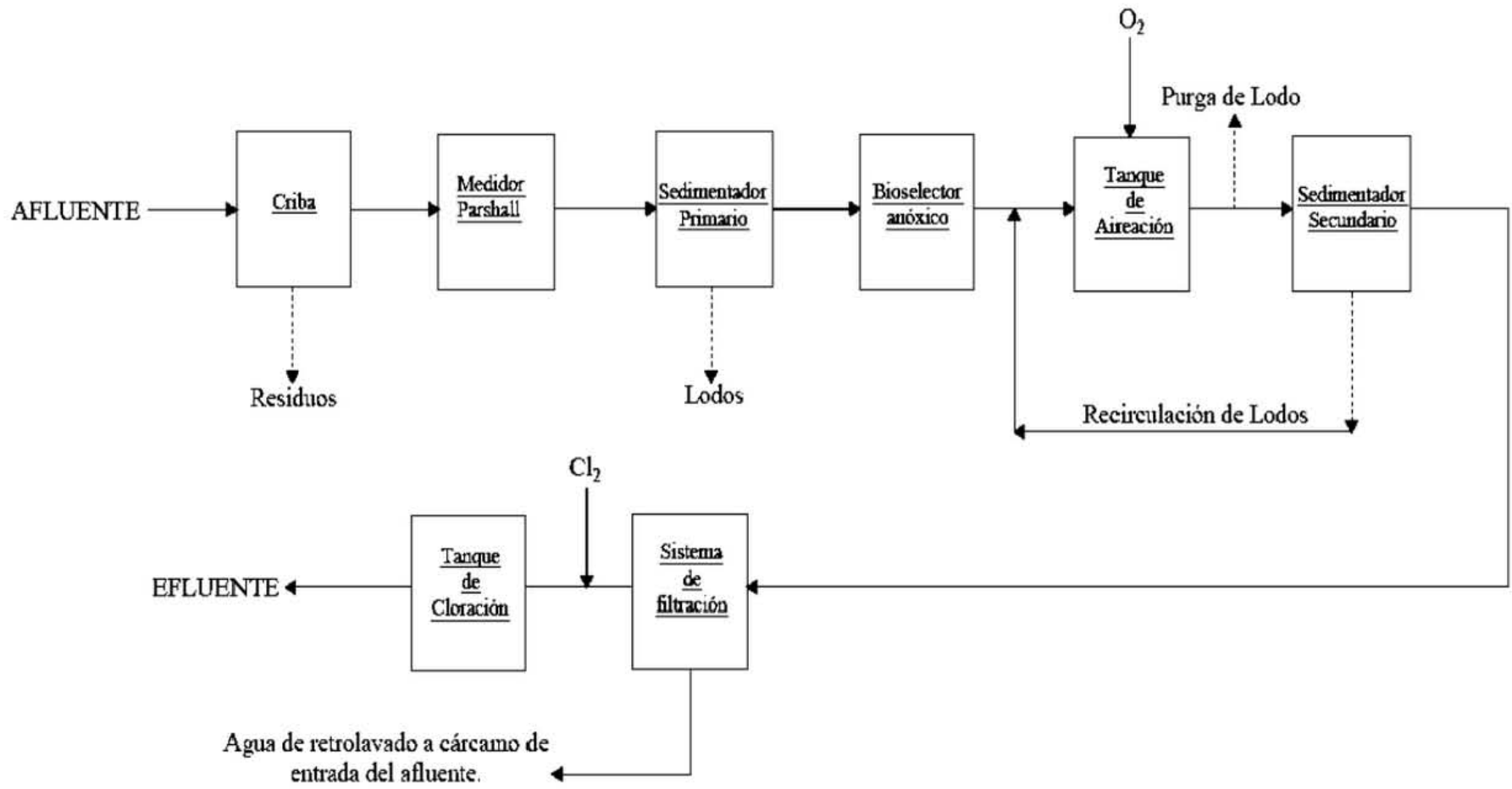


Figura 6.3 Diagrama de Flujo de la planta de tratamiento de aguas residuales Cerro de la Estrella (Celio, 2015)

Tabla 6.1. Datos PTAR Cerro de la Estrella (CONAGUA, 2011)

Proceso	Capacidad _{Instalada} (L/s)	Caudal _{Tratado} (L/s)	Lodos ^{1° y 2°} (ton/d)
Lodos activados	4,000	2,000	41.8*

*Cálculo obtenido por el Grupo Tratamiento y Reúso del Instituto de Ingeniería, UNAM.

El lodo activado utilizado en esta PTAR está compuesto por biomasa bajo condiciones 100% aerobias. Para lograrlo se inyecta aire por medio de un sistema de difusión instalado en el fondo del tanque reactor. De esta manera se propicia la degradación de la materia orgánica en un lapso de 6 a 7 horas aproximadamente.

Cabe mencionar que esta PTAR no cuenta con infraestructura para el manejo, tratamiento y disposición de los lodos generados durante el proceso de tratamiento del agua residual (Celio, 2015). Por ello, los lodos primarios y secundarios producidos son descargados al drenaje.

6.1.2. Almacenamiento, traslado y conservación de muestras

Las muestras se recolectaron de los lodos de purga de los reactores biológicos en recipientes de vidrio ámbar, se transportaron en una hielera y se guardaron en un cuarto frío (T=4°C) hasta su análisis y tratamiento.

6.1.3. Caracterización fisicoquímica

Para dar seguimiento a las pruebas experimentales se analizaron los parámetros de la Tabla 6.2 con base en las técnicas de los Métodos Estándar (APHA, 1998). Se evaluaron parámetros representativos de la cantidad de materia orgánica en el lodo como concentración de sólidos volátiles totales y demanda química de oxígeno. Por su parte, como contaminante emergente se seleccionó el Triclosán [5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol]. Este compuesto fue evaluado debido a las propiedades que ya se mencionaron en el capítulo 5.1.5 (Antecedentes).

Tabla 6.2 Parámetros analizados durante las pruebas experimentales.

Parámetro	Técnica
pH	Electrometric Method 4500-H ⁺ . Standard Methods (APHA, 1998)
Sólidos totales	Total, Fixed, and Volatile Solids in Solid and Semisolid samples, 2540 G. Standard Methods (APHA, 1998)
Sólidos volátiles	Total, Fixed, and Volatile Solids in Solid and Semisolid samples, 2540 G. Standard Methods (APHA, 1998)
Demanda química de oxígeno	Método 8000 Hach. Método colorimétrico.
Triclosán	Durán <i>et al.</i> , 2009

6.2 Reactor electroquímico

Para el tratamiento de electrooxidación se utilizó una celda electroquímica equipada con electrodos de diamante dopado con boro en un sustrato de silicio (DDB/Si; Diachem®) con las siguientes características:

- Grosor de película de diamante = 2-3 μm
- Concentración de Boro = 500-1,000 ppm
- Resistividad = 0.1 $\Omega\cdot\text{cm}$
- Geometría del sustrato = diámetro: 100mm, grosor: 2mm.
- Área superficial de electrodos: 70 cm^2

Esta celda fue seleccionada debido a su amplia ventana de potencial para operar (-1.5 a 3.0 V), lo que hace posible lograr potenciales catódicos y anódicos que no se alcanzan con otros electrodos.

Con la celda se ensambló un reactor a escala (Figura 6.4, 6.5). La celda se acopló a un tanque de balance de vidrio con agitación mecánica y baño de agua para control de temperatura, y se alimentó con una bomba peristáltica (Masterflex L/S EW-07554-90). La corriente fue suministrada con una fuente de poder con capacidad de 2 A (BK Precision 9181). El arreglo experimental se muestra en la Figura 6.4.

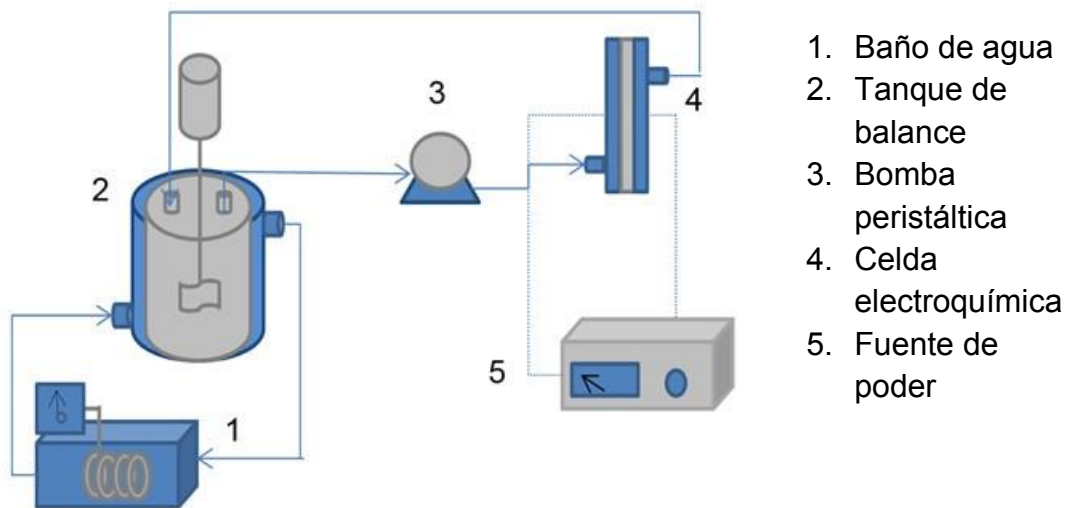


Figura 6.4. Esquema del sistema de electrooxidación.

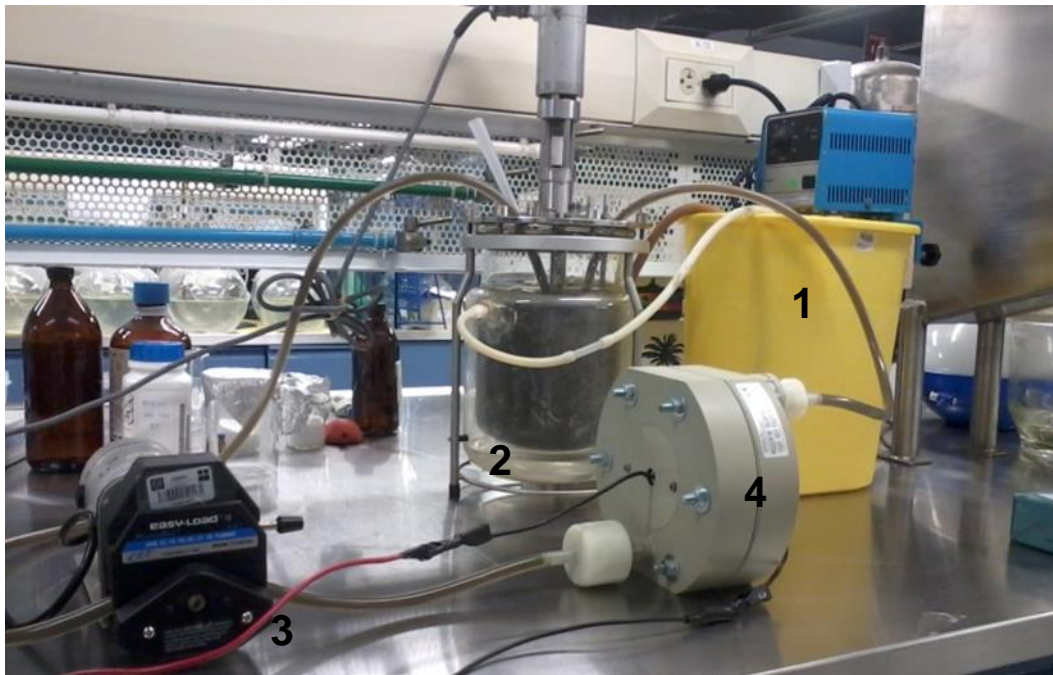


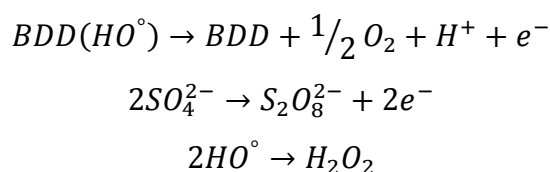
Figura 6.5. Reactor experimental en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental.

6.3 Pruebas de electrooxidación

Con base en los resultados de estudios previos reportados en la literatura (Barrios *et al.*, 2015) se establecieron las condiciones de operación evaluadas en este trabajo. Como variables del proceso se eligieron el tiempo de reacción e intensidad de corriente. Se aplicaron dos densidades de corriente (28 y 20 mA/cm²) y tres tiempos de reacción (60, 120 y 180 minutos) y se trabajó con un volumen igual a 1L.

Se eligieron dichas densidades de corriente debido a que Muruganathan y colaboradores (2008) reportan que la degradación oxidativa de contaminantes orgánicos en electrodos de DDB sólo se lleva a cabo en regiones de potencial en las cuales existe la descomposición del agua (2.3 V vs electrodo de calomel). Dichos autores indican que el intervalo para que ello se lleve a cabo es de 14.28 a 35.7 mA/cm².

A pesar de que se sabe que la rapidez de degradación de contaminantes orgánicos depende de la densidad de corriente aplicada y es más rápida cuando se aumenta la densidad de corriente, no se eligieron densidades de corriente mayores debido a que se llevan a cabo reacciones parásitas del radical hidroxilo para la formación de oxígeno, peroxodisulfato y peróxido de hidrógeno lo cual implicaría una disminución en la eficiencia de degradación.



Fuente: Muruganathan et al., 2008

Además, un aumento en la densidad de corriente aplicada se traduce en un consumo de energía eléctrica mayor y este aumento desperdicia más energía en forma de calor y aumenta la temperatura del sistema electroquímico. Aunque el aumento de temperatura mediante el uso de altas densidades de corriente conduce a un aumento en las tasas de reacciones electroquímicas y así como cantidades germicidas, estas densidades de corriente no son económicos.

Por otra parte, Garcia-Segura et al., (2015) reportaron que a densidades de corriente menores a las cuales se trabajaron en este estudio (9.8 mA/cm²) se lleva a cabo la oxidación de los compuestos orgánicos y la desinfección mediante especies activas de cloro tales como Cl₂, HClO/ClO⁻ (oxidación directa) formadas en presencia de Cl⁻. Sin embargo, estas especies llevan a la formación de subproductos clorados como los ácidos haloacéticos y trihalometanos.

6.4 Análisis CG-EM

Para el análisis mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas, se prepararon las muestras mediante extracción ASE (Accelerated Solvent Extraction) seguida de una extracción en fase sólida y derivatización siguiendo el método reportado por Durán et al., 2009 (Figura 6.6).

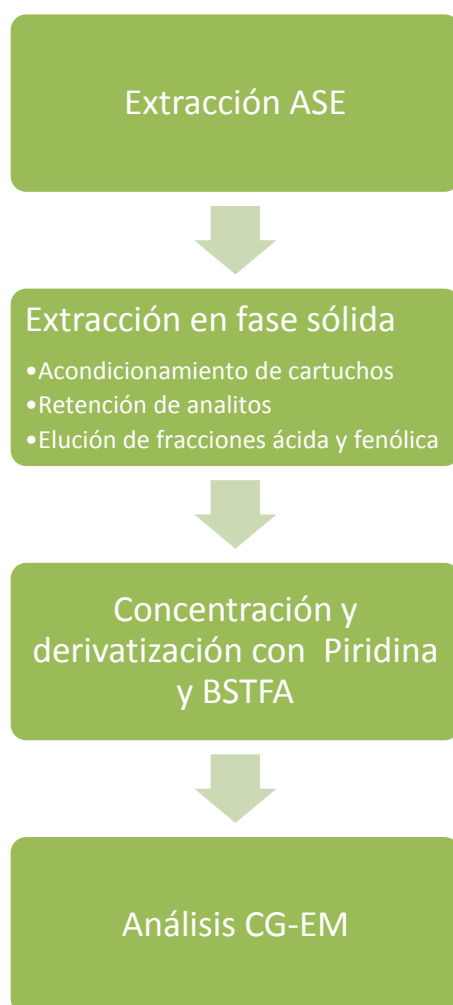


Figura 6.6. Preparación de muestra para análisis mediante CG-EM

6.4.1 Extracción ASE y extracción en fase sólida

Para el análisis se pesaron exactamente 2 g de lodo seco y se mezclaron con sílica hasta llenar la celda de extracción. Se añadieron como estándares de recobro [$^2\text{H}_4$] 4-n-nonilfenol (500 ng) y [$^2\text{H}_{16}$] bisfenol-A (500 ng). La mezcla de disolventes utilizada constó de acetona:hexano:ácido acético (50:50:2; v/v/v) y las condiciones

de ASE utilizadas fueron las siguientes: pre-calentamiento (0 min), tiempo de calentamiento (5 min), tiempo estático (5 min), temperatura: 100 °C, 2 ciclos.

Los cartuchos para la extracción en fase sólida (Oasis HLB, 200 mg) se acondicionaron con acetona (2 x 5 mL), seguido por 5 mL de ácido acético:agua (10% v/v). Las muestras se hicieron pasar a través de los cartuchos a una velocidad de flujo de 1-2 mL/min. Después de lavar los cartuchos con agua (2 mL), se eluyó la fracción ácida con 5,5 mL de una mezcla 40:60 (v/v) de acetona:buffer de bicarbonato de sodio 0,10 M (ajustado a pH 10 con solución de hidróxido de sodio 1,0 M). El cartucho se lavó con otros 2 mL de agua y se secó durante 60 minutos al vacío. Posteriormente, la fracción de fenoles se eluyó del cartucho con 6 mL de acetona.

6.4.2 Concentración y derivatización

La fracción de fenoles se evaporó hasta aproximadamente 200 µL, posteriormente se le añadió 1 mL de acetato de etilo. Se eliminó el agua por adición de sulfato de sodio anhidro y después se añadieron como estándares internos [²H₄] 4-n-nonilfenol (500 ng) y [²H₁₆] bisfenol-A (500 ng). La muestra se evaporó a sequedad bajo una corriente de nitrógeno a temperatura ambiente y el residuo se reconstituyó en 15 µL de piridina. Se añadieron 35 µL N,O-bis (trimetilsilil)tri-fluoroacetamida (BSTFA) y se produjeron derivados de N-trimetilsilil por reacción a 60 °C durante 30 min y luego se diluyeron las muestras a 250 µL con acetato de etilo antes de la inyección.

6.4.3 Análisis mediante CG-EM

Las muestras se analizaron usando un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con una columna capilar de sílice HP5-MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm), acoplado a un detector selectivo de masas HP 5973. La temperatura del puerto de inyección fue de 250 °C, se inyectó 1 µL de muestra en modo Splitless. Como gas acarreador se utilizó helio a un flujo constante de 1 mL/min y el programa del horno fue: 100 °C durante 1 min, 20 °C/min a 280 °C, 280 °C durante 10 min. La temperatura de la fuente de impacto electrónico del detector fue de 230 °C a 70 eV. El análisis cuantitativo se llevó a cabo en modo SIM y se utilizó un intervalo de escaneo de 50-500 m/z.

El límite de detección para el Triclosán del equipo utilizado es de 0.005 ng/g.

7. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

7.1. Pruebas de electrooxidación

Efecto de la densidad de corriente

Como ya se mencionó en el capítulo 6 (Desarrollo Experimental), la rapidez de degradación de contaminantes orgánicos es altamente dependiente de la densidad de corriente aplicada y es más rápida cuando se aumenta la densidad de corriente debido a que se acelera la generación de radicales hidroxilo (Garcia-Segura et al., 2015, Muruganathan et al., 2008). Sin embargo, cuando se aplican densidades de corriente demasiado altas se llevan a cabo reacciones parásitas del radical hidroxilo para la formación de oxígeno, peroxodisulfato y peróxido de hidrógeno lo cual implicaría una disminución en la eficiencia de degradación. Por esto, se decidió hacer pruebas realizando modificaciones en dicha variable de proceso y encontrar la densidad de corriente que proporcionara la remoción de Triclosán más eficiente.

Para estas pruebas se mantuvieron constantes el tiempo de reacción (60 minutos), el pH inicial (6.47), la temperatura ($T_{amb}=25^{\circ}C$) y el volumen de lodo tratado (1 L).

Efecto del pH

Estudios realizados por Rahmani y colaboradores (2014) demostraron que el pH es una variable que posee un efecto mínimo en la electrooxidación de lodos activados y en la reducción de la DQO. A valores de pH ácidos se lleva a cabo la electrooxidación de manera un poco más efectiva que a pH neutro o alcalino. Sin embargo, el desempeño del proceso fue bueno a valores de pH ácidos, neutro básicos. Rahmani y colaboradores (2014) sugieren que bajo circunstancias reales se puede trabajar a pH neutro (7.2 ± 0.3). Es por esto que en el presente trabajo se trabajó al pH normal del lodo activado de purga, que es muy cercano a pH neutro.

7.1.1 Pruebas de remoción de Triclosán variando la densidad de corriente

a. Densidad de corriente: 20 mA/cm²

Como se mencionó en el Capítulo 6, en este trabajo se probaron dos densidades de corriente en la electrooxidación del lodo activado de purga.

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas con una densidad de corriente de 20 mA/cm². La Tabla 7.1.1 presenta la caracterización fisicoquímica de la muestra de lodo sin tratamiento y después de su tratamiento.

Tabla 7.1.1. Caracterización fisicoquímica de lodos activados (I=20 mA/cm²)

Parámetro	Lodo crudo	Lodo tratado	Remoción
pH (inicial)	6.47	6.47	-
ST	0.60 % m/m	0.42 % m/m	29.74 %
SVT	63.5 %ST	60.8 %ST	32.97 %*
DQO _{Total}	6,340 mg/L	4,040 mg/L	36.3 %
C _{Triclosán}	8,738 ng/g	1,747 ng/g	80.0 %

* Eficiencia total considerando la fracción volátil de los sólidos totales.

El conocimiento de la concentración y composición de sólidos totales en los lodos es importante debido los fenómenos de sorción que se pueden presentar de moléculas de Triclosán en éstos. Estas moléculas podrían estar unidas a los sólidos pero también estar atrapadas dentro de los poros de éstos (Barrios et al., 2015), disminuyendo la interacción de las moléculas de Triclosán con las especies oxidantes. Por ejemplo, Yu y colaboradores (2011) encontraron que entre el 66-82% de Triclosán fue adsorbido en los lodos activados.

El alto K_{ow} del Triclosán y la composición de los sólidos son importantes debido a que la adsorción de los contaminantes orgánicos se atribuye principalmente a las interacciones hidrofóbicas que se pueden presentar del Triclosán con la materia orgánica, la cual en los lodos está representada por los sólidos volátiles. Ello representa un factor que puede restringir el contacto del Triclosán con los radicales •OH, limitando la oxidación del compuesto.

Para las condiciones de trabajo (I=20 mA/cm², pH=6.47, t_{reacción}=60 min), se logró una remoción de 29.74% de los sólidos totales y de 32.97% de los sólidos volátiles. Esto implica una reducción en la masa total de lodos que requieren ser enviados de una planta de tratamiento a los sitios de aprovechamiento o disposición final y por ende, una reducción en el costo de transporte.

De igual manera, se observa una reducción de 36.3% en la demanda química de oxígeno, lo cual demuestra el poder oxidante del proceso para degradar materia orgánica presente en los lodos.

Con respecto al Triclosán, el proceso de electrooxidación degradó el 80% de la concentración inicial presente en el lodo. De acuerdo con estos resultados, es probable que el Triclosán que no haya sido degradado y permanezca asociado a las partículas sólidas, lo que evite el contacto con los radicales hidroxilo responsables de la oxidación.

b. Densidad de corriente: 28 mA/cm²

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas con una densidad de corriente de 28 mA/cm². La Tabla 7.1.2 presenta la caracterización fisicoquímica de la muestra de lodo sin tratamiento y después de su tratamiento.

Tabla 7.1.2. Caracterización fisicoquímica de lodos activados (I=28 mA/cm²)

Parámetro	Lodo crudo	Lodo tratado	Remoción
pH (inicial)	6.47	6.47	-
ST	0.58 %m/m	0.23 %m/m	59.36 %
SVT	67.24 %ST	66.98 %ST	60.51 %*
DQO _{Total}	7,100 mg/L	3,480 mg/L	60.0 %
C _{Triclosán}	4,078 ng/g	1,187 ng/g	70.9 %

* Eficiencia total considerando la fracción volátil de los sólidos totales.

Para las condiciones de trabajo (I=28 mA/cm², pH=6.47, t_{reacción}=60 min), se logró una remoción de 59.36% de los sólidos totales y de 60.51% de los sólidos volátiles. De igual manera, se observa una reducción de 60.0% en la demanda química de oxígeno, lo cual es congruente con lo descrito en la literatura; a mayor densidad de corriente mayor degradación.

Con respecto al Triclosán, el proceso de electrooxidación degradó el 70.90% de la concentración inicial presente en el lodo, remoción menor que en el tratamiento a 20 mA/cm². Esto se debió a que la concentración inicial de Triclosán para el tratamiento a 20 mA/cm² (tabla 7.1.1) fue mayor que para el tratamiento a 28 mA/cm² (tabla 7.1.2), haciendo que la degradación fuera mayor a menor densidad de corriente

aplicada. Este comportamiento fue estudiado por Carvalho y colaboradores (2007), quienes concluyeron que la eficiencia del proceso aumenta con el aumento de concentración inicial de Triclosán, lo cual es un comportamiento típico de los procesos controlados por difusión.

Al comienzo de la electrólisis, la disolución suele ser homogénea. Al aplicar un potencial, distinto del de equilibrio, se produce una reacción electroquímica sobre el electrodo y, se observa un periodo transitorio durante el cual se produce el ajuste de las concentraciones en las proximidades de los electrodos. La velocidad de transporte de sustancias electrolizadas cambia hasta alcanzar un valor constante, e igual a la velocidad de electrólisis. Después de ese periodo se puede observar régimen estacionario. En estas condiciones puede establecerse la hipótesis de que existe una capa de difusión en la superficie del electrodo, y el espesor de esa capa permanece constante. Las especies electro-activas son llevadas hasta esa capa por convección, y el transporte a través de ella es por difusión como se muestra en la figura 7.1.



Figura 7.1. Transporte de especies electrolizadas (González-Pérez, 2015)

Es importante mencionar que las pruebas de electrooxidación de esta sección se realizaron con el mismo lote de lodo, sin embargo, no se pudieron realizar el mismo día. Por ello, se observa en las tablas 7.1.1, 7.1.2 y 7.3 una disminución de la concentración inicial de Triclosán la cual puede deberse a su biodegradación por parte de los microorganismos presentes en los lodos activados durante el almacenamiento de la muestra.

Se observa que la densidad de corriente suministrada con mejores remociones de sólidos y DQO_{Total} es 28 mA/cm^2 , lo cual es congruente con lo mencionado anteriormente.

El aumento en la remoción de sólidos volátiles a mayor intensidad de corriente indicó una mayor remoción de compuestos orgánicos observado también en las pruebas de DQO_{Total} mostrando una mayor generación de especies altamente oxidantes, principalmente de los radicales hidroxilo (García-Segura *et al.*, 2015, Muruganathan *et al.*, 2008).

Debido a lo anterior, no fue posible realizar la elección de intensidad de corriente suministrada con base en la remoción de Triclosán. Por lo que, para las pruebas de variación del tiempo de reacción se tomaron en cuenta la concentración de sólidos volátiles y DQO_{total} como indicadores del contenido de materia orgánica. De esta manera se eligió la intensidad de corriente de 2.0 A (28 mA/cm^2).

7.1.2 Pruebas de remoción de Triclosán variando el tiempo de reacción

a. Tiempo de reacción: 60 minutos

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas con una densidad de corriente de 28 mA/cm^2 a 60 minutos de reacción. La Tabla 7.2 presenta la caracterización fisicoquímica de la muestra de lodo sin tratamiento y después de su tratamiento.

Tabla 7.2. Caracterización fisicoquímica de lodos antes y después de tratamiento
($I=28 \text{ mA/cm}^2$, $t_{reacción}=60 \text{ minutos}$)

Parámetro	Lodo crudo	Lodo tratado	Remoción
pH (inicial)	6.6	6.6	-
ST	0.80 %m/m	0.76 %m/m	4.59 %
SVT	80.69 %ST	73.95 %ST	12.93 %*
DQO_{Total}	10,110 mg/L	9,940 mg/L	1.7%
$C_{Triclosán}$	1,192.90 ng/g	881.10 ng/g	26.1%

* Eficiencia total considerando la fracción volátil de los sólidos totales.

Los porcentajes de remoción de ST, SVT, DQO_{total} y Triclosán obtenidos en este ensayo y los obtenidos en la sección 7.1.1.b fueron considerablemente diferentes aún cuando las condiciones de reacción fueron las mismas.

Se observa en la tabla 7.1.2 que la concentración de ST es ~28% menor que la concentración en este ensayo haciendo que la remoción fuera mayor. La presencia de sólidos disminuye la eficiencia de oxidación de compuestos orgánicos debido a que una de las etapas para que se lleve a cabo el proceso electroquímico implica transferencia de masa (González, 2015), y corresponde al movimiento de los compuestos orgánicos (incluyendo la fracción orgánica de los sólidos) desde el seno de la disolución hasta la interfase del electrodo en donde se encuentran los radicales ·OH. Si existe una alta concentración de sólidos en la muestra de lodos esta transferencia se ve disminuida.

La mínima disminución en la DQO pudo deberse igualmente a la concentración de sólidos en el sistema, ya que los compuestos orgánicos permanecen adsorbidos y encapsulados en éstos, disminuyendo así el área de contacto de las especies oxidantes con los compuestos oxidables.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Barrios y colaboradores (2015), la reducción de la materia orgánica se asocia principalmente a los compuestos solubles ya que la remoción más alta ocurre en la fracción líquida y puede estar relacionada con los sólidos orgánicos disueltos. Las remociones de DQO_{Soluble} y DQO_{Total} indican que la mayoría de los compuestos orgánicos se asocian a la sólida fase (90%), la cual adsorbe, entre otros compuestos, contaminantes emergentes.

b. Tiempo de reacción: 120 minutos

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas con una densidad de corriente de 28 mA/cm² a 120 minutos de reacción. La Tabla 7.3 presenta la caracterización fisicoquímica de la muestra de lodo sin tratamiento y después de su tratamiento.

Tabla 7.3. Caracterización fisicoquímica de lodos antes y después de tratamiento
($I=28 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{reacción}}=120 \text{ minutos}$)

Parámetro	Lodo crudo	Lodo tratado	Remoción
pH (inicial)	6.6	6.6	-
ST	0.80 %m/m	0.69 %m/m	13.04 %
SVT	80.69 %ST	72.00 %ST	23.03 %*
DQO _{Total}	10,110 mg/L	8,910 mg/L	11.9 %
C _{Triclosán}	1,192.90 ng/g	477.60 ng/g	60.0 %

* Eficiencia total considerando la fracción volátil de los sólidos totales.

Para las condiciones de trabajo ($I=28 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}=6.6$, $t_{\text{reacción}}=120 \text{ min}$), se logró una remoción de 13.04% de los sólidos totales y de 23.03 % de los sólidos volátiles. De igual manera, se observa una reducción de 11.87 % en la demanda química de oxígeno, un aumento considerable con respecto al tratamiento con tiempo de reacción menor (60 min). Esto podría indicar la ruptura de los flóculos de lodo, liberando de esta manera los compuestos orgánicos y haciendo efectiva la oxidación de éstos (Barrios *et al.*, 2015). Este fenómeno se explica a mayor detalle más adelante en este capítulo.

Con respecto al Triclosán, el proceso de electrooxidación degradó el 60.0 % de la concentración inicial presente en el lodo, haciendo evidente que a mayor tiempo de reacción mayor remoción de Triclosán (Wang *et al.*, 2013).

c. Tiempo de reacción: 180 minutos

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas con una densidad de corriente de 28 mA/cm^2 a 180 minutos de reacción. La Tabla 7.4 presenta la caracterización fisicoquímica de la muestra de lodo sin tratamiento y después de su tratamiento.

Tabla 7.4. Caracterización fisicoquímica de lodos antes y después de tratamiento
($I=28 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{reacción}}=180 \text{ minutos}$)

Parámetro	Lodo crudo	Lodo tratado	Remoción
pH (inicial)	6.6	6.6	-
ST	0.80 %m/m	0.65 %m/m	9.41%
SVT	80.69 %	70.84 %	28.67 %*
DQO _{Total}	10,110 mg/L	7,180 mg/L	29.0 %
C _{Triclosán}	1,192.90 ng/g	443.10 ng/g	62.9 %

* Eficiencia total considerando la fracción volátil de los sólidos totales.

Para las condiciones de trabajo ($I=28 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}=6.6$, $t_{\text{reacción}}=180 \text{ min}$), se logró una remoción de 9.41 % de los sólidos totales y de 28.67 % de los sólidos volátiles. De igual manera, se observa una reducción de 29.0 % en la demanda química de oxígeno, aparentemente la remoción aumenta exponencialmente debido a que el proceso ya no está dependiendo de la transferencia de masa de los compuestos orgánicos como en los primeros 60 minutos.

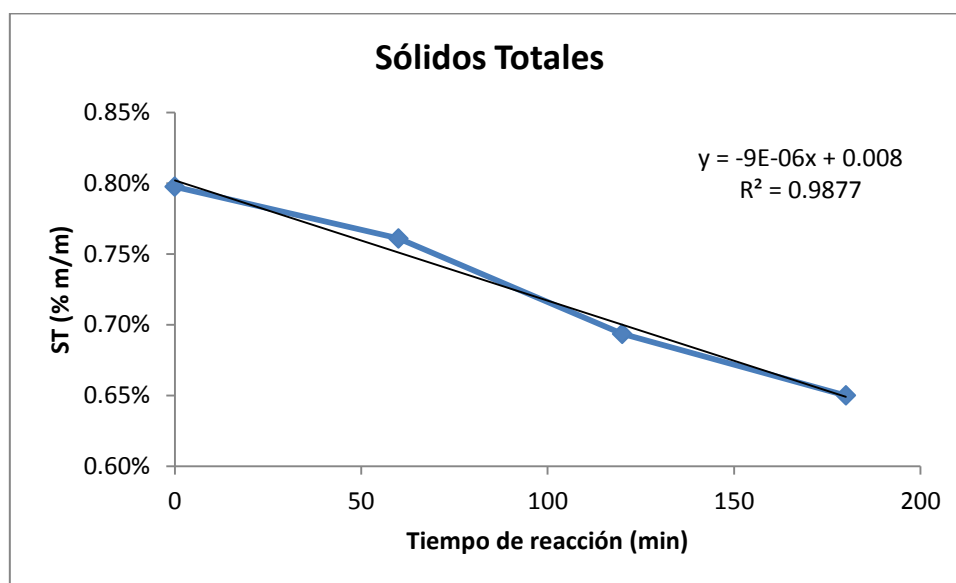
Con respecto al Triclosán, el proceso de electrooxidación degradó el 62.9% de la concentración inicial presente en el lodo, una diferencia en remoción muy baja con respecto al tratamiento a 120 minutos. Ello puede deberse a que a bajas concentraciones de Triclosán el proceso ya no está siendo controlado por la difusión, haciendo que el contacto con la interfase del electrodo y con las especies oxidantes disminuya. A medida que transcurre el tiempo, se incrementa el espesor de la capa de difusión, el gradiente de concentración se hace menos pronunciado y la velocidad de difusión disminuye (González, 2015).

Este fenómeno de disminución de concentración de Triclosán no se ve reflejado en la DQO_{total}. Indicando que la concentración de otros compuestos orgánicos es suficientemente alta para observar una remoción considerable de DQO_{total}.

7.1.3. Perfiles de remoción de ST, SVT, DQO y C_{Triclosán}

Con base en los datos obtenidos a cada tiempo de muestreo se obtuvieron los siguientes perfiles de remoción de ST, SVT, DQO_{total} y Triclosán.

Gráfico 7.1. Contenido de ST en lodo crudo y tratado a los diferentes tiempos de reacción.

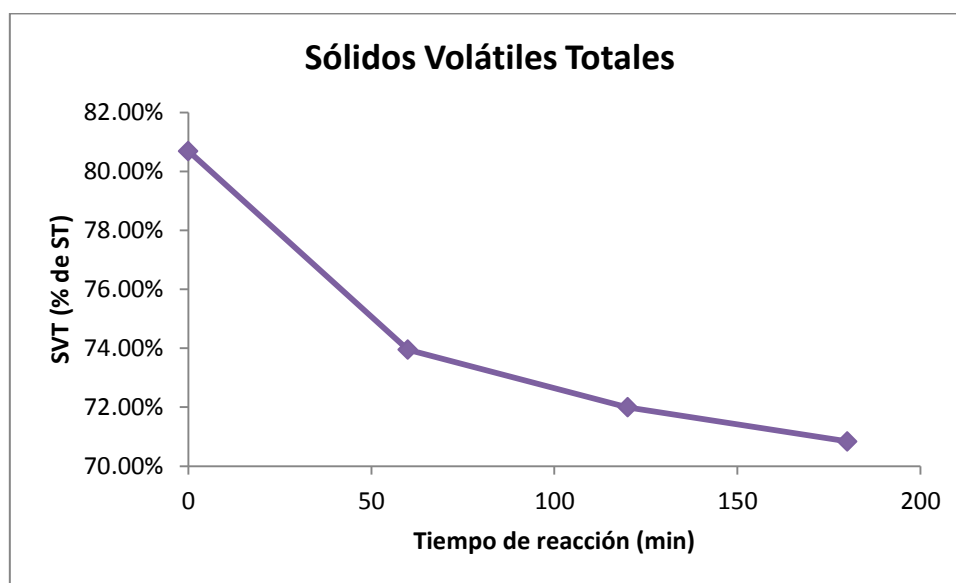


La disminución de ST presentó un comportamiento lineal cuyo perfil queda representado por la ecuación de la recta:

$$STT = -9 \times 10^{-6} t + 0.008$$

Es importante conocer el perfil de remoción de los sólidos totales debido a que, como ya se mencionó anteriormente, éstos juegan un papel importante en el proceso electrolítico. La transferencia de masa disminuye a mayor concentración de sólidos debido a los fenómenos de sorción que se presentan entre los sólidos y los compuestos orgánicos.

Gráfico 7.2. Contenido de SVT en lodo crudo y tratado a los diferentes tiempos de reacción.

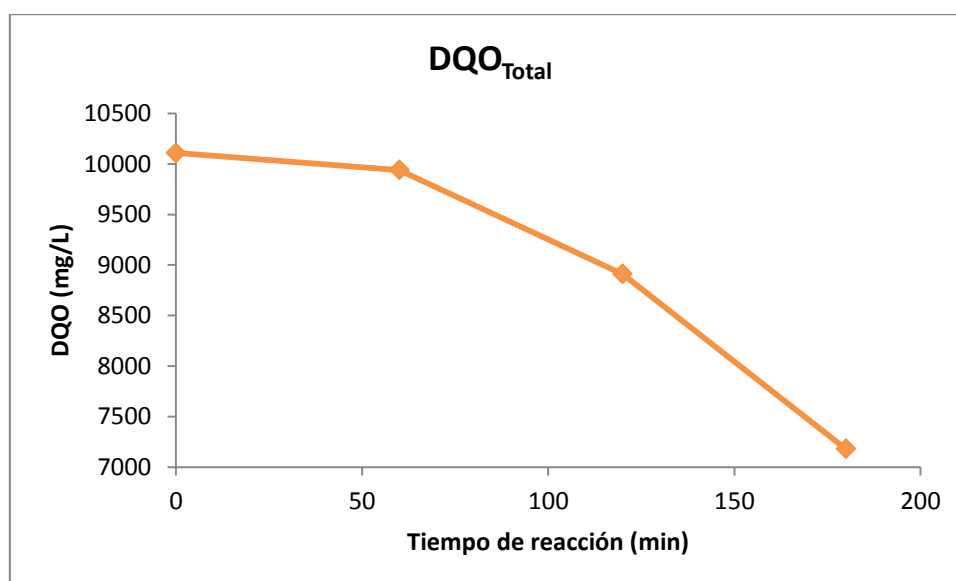


El perfil de disminución de SVT (gráfico 7.2) presenta una razón de cambio $SVT/t_{reacción}$ mayor en los primeros 60 minutos de reacción, esto es congruente con lo que se presenta en el gráfico 7.5. Ambos se encuentran relacionados, ya que los SVT representan la materia orgánica, incluyendo compuestos como el Triclosán.

Como ya se mencionó, una razón de cambio $SVT/t_{reacción}$ mayor a tiempos menores de reacción se debe a la alta concentración de Triclosán y a la difusión que existe de moléculas de Triclosán hacia la interfase del electrodo, como consecuencia del gradiente de concentración establecido entre la superficie del electrodo y el resto de la disolución.

Wang y colaboradores (2013) observaron un comportamiento similar en la eficiencia de remoción de sólidos volátiles. Al aumentar el tiempo de reacción, la eficiencia de remoción aumenta. Sin embargo, al llegar a cierto tiempo de reacción, el aumento en remoción no era considerable. En este trabajo ocurrió después de los 120 minutos. Este fenómeno puede ser atribuido en parte a la baja concentración de compuestos oxidables en la mezcla de lodos activados.

Gráfico 7.3. DQO_{total} en función del tiempo de reacción



En el gráfico 7.3, después de los 60 minutos de reacción, se observa un cambio de pendiente considerable, el cual indica que después de ese tiempo la rapidez de las reacciones electroquímicas aumenta observándose así una mayor disminución de la DQO.

Antes de los 60 minutos de reacción se observa una rapidez de degradación baja, lo cual puede ser atribuible a la presencia de sólidos en el sistema y la presencia de moléculas de Triclosán en éstos. La oxidación de las moléculas de Triclosán atrapadas en los sólidos se podría dar en dos etapas: 1. Ruptura de los flóculos para la liberación de las moléculas y 2. Contacto de las especies oxidantes con moléculas de Triclosán.

En el presente trabajo se observaron cambios físicos en el lodo después de realizado el tratamiento electroquímico que confirman la ruptura de los flóculos (figura 7.2). De igual manera se observa una separación de fases (líquida/sólida) debido a la generación de microburbujas de oxígeno que hacen flotar las partículas sólidas en un proceso similar a la flotación con aire disuelto.

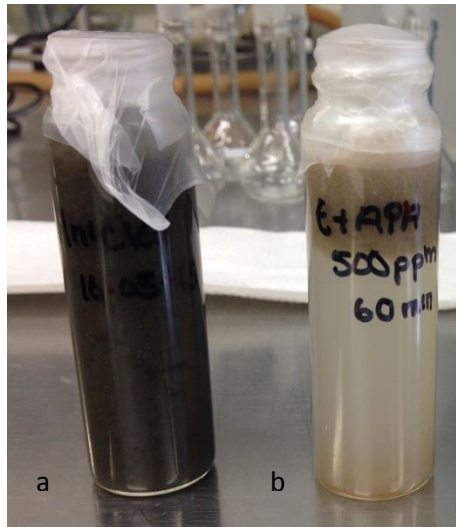


Figura 7.2. a) Lodo activado sin tratamiento, b) Lodo activado con tratamiento electroquímico ($I=28 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{reacción}}=60 \text{ minutos}$).

En el estudio realizado por Barrios y colaboradores (2015) se presentaron micrografías en las cuáles se observa que la superficie de la fase sólida del lodo tratado es irregular y más grande (figura 7.3a) que la fase sólida del lodo crudo (Figura 7.3b). Lo anterior sugiere que existe una ruptura de los flóculos, aumentando el área de contacto de las especies oxidantes con las moléculas adsorbidas en la fase sólida de los lodos. No obstante, existe una fracción de Triclosán que quedaría adsorbida a las partículas sólidas, lo que limitaría el contacto con los radicales OH y por consiguiente su oxidación, lo que se observa en la figura 7.5 (concentración residual).

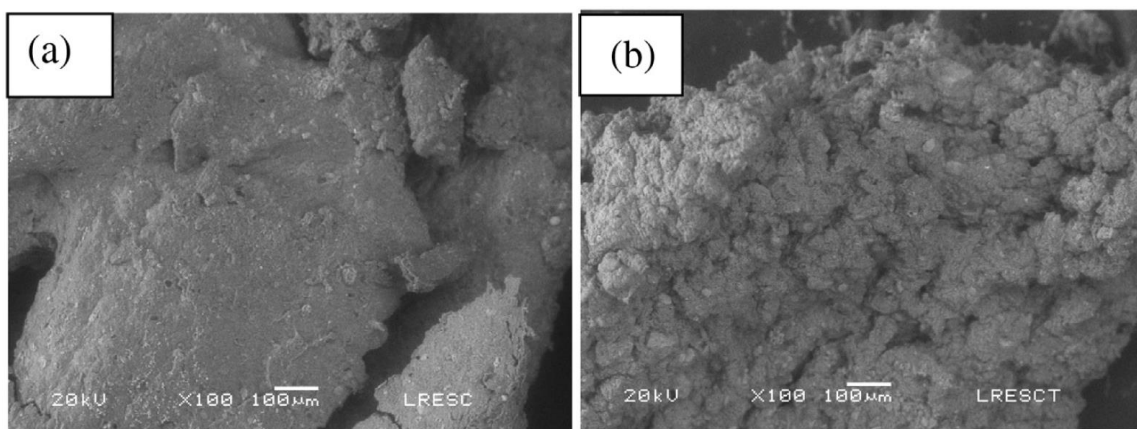
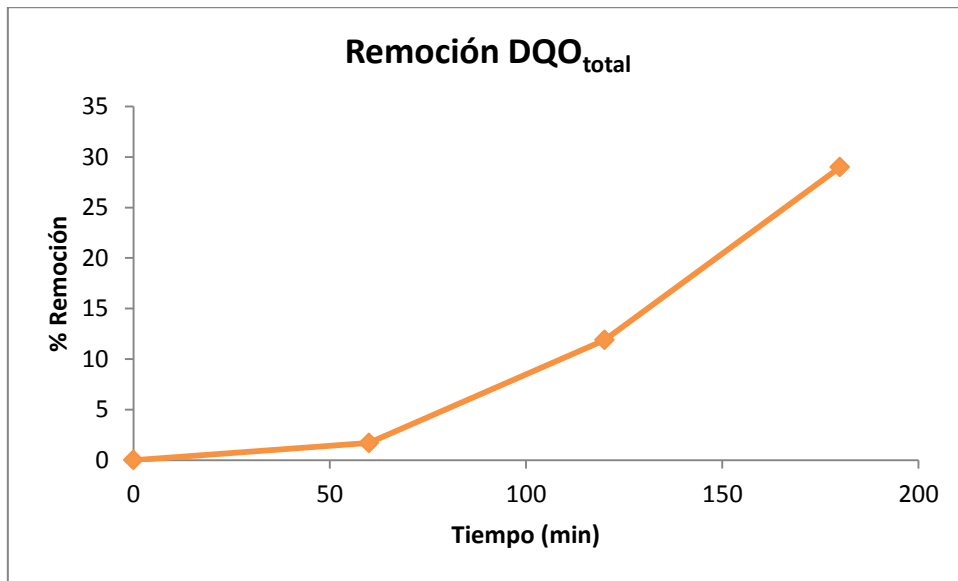


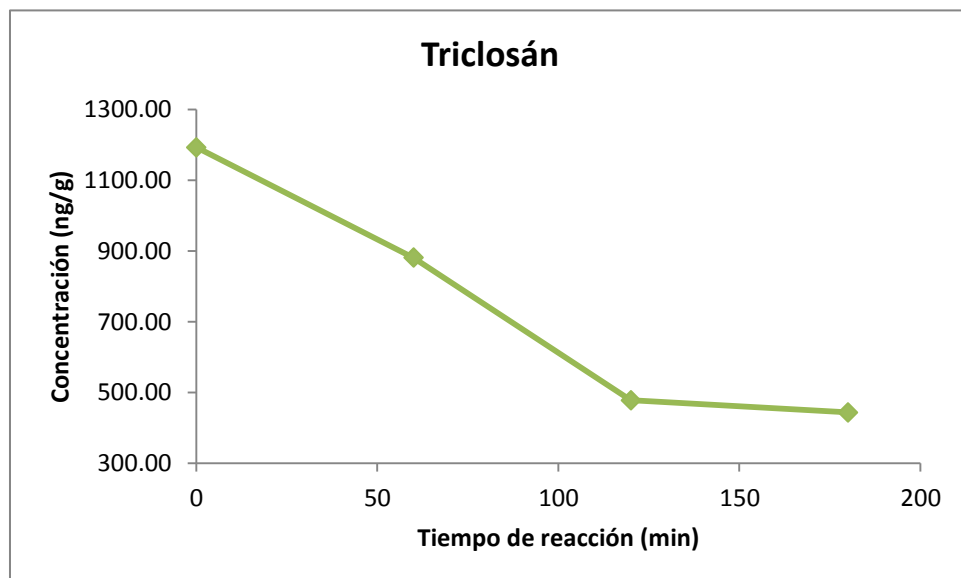
Figura 7.3.a. Micrografía de lodo crudo, b. Micrografía de lodo tratado (Barrios et al., 2015)

Gráfico 7.4 Remoción de DQO_{total} en función del tiempo de reacción ($I= 28 \text{ mA/cm}^2$).



En el gráfico 7.4 se observa que a las condiciones de tratamiento ($t=180 \text{ min}$, $I=28 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}=6.6$) se obtiene un perfil de remoción de DQO_{total} exponencial. Esto indica que, a pesar de que en el gráfico 7.5 se observan razones de cambio mayores en los primeros 60 minutos, la contribución a la DQO por parte del Triclosán no es considerable pues se tiene en niveles de nanogramos por gramo de materia seca.

Gráfico 7.5. $C_{Triclosán}$ en función del tiempo de reacción ($I= 28 \text{ mA/cm}^2$).



En el gráfico 7.5 se observa un cambio de pendiente en el intervalo 120-180 minutos, apareciendo una posible asintota. La disminución en la rapidez de degradación del Triclosán pudo deberse al hecho del consumo competitivo de radicales hidroxilo por parte de compuestos intermediarios o por parte de otros

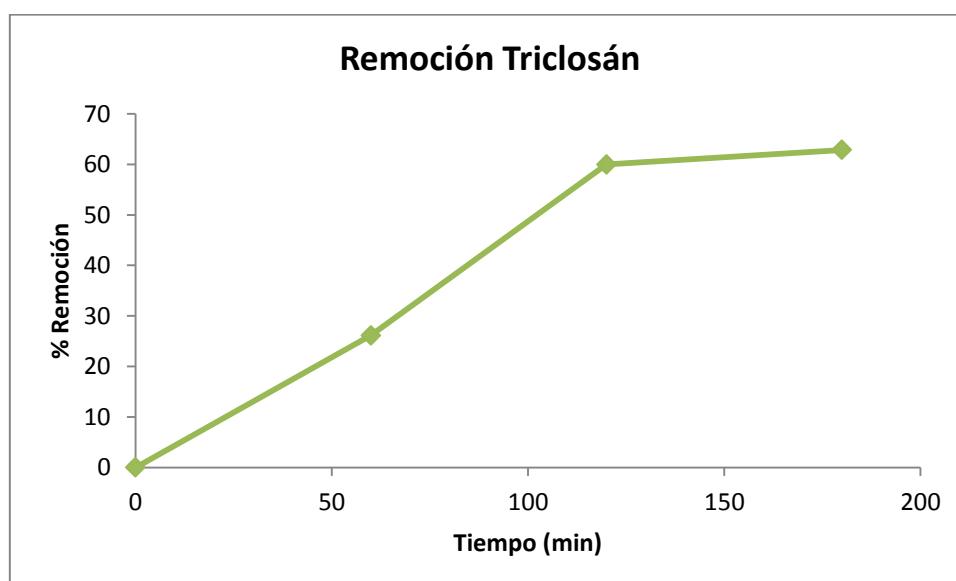
contaminantes orgánicos. La oxidación no específica de todas las moléculas especialmente de intermediarios con los radicales hidroxilo lleva a reacciones secundarias y a un consumo paralelo de estos radicales.

Otra de las razones de esta disminución podría atribuirse también a la adsorción de los flocúlos presentes en el lodo sobre los electrodos, formando una película en su superficie, lo que disminuiría su actividad; es decir, la eficiencia de producción de especies oxidantes como el radical hidroxilo.

Otro de los factores que pudo influir en la baja remoción de Triclosán es la rapidez de mezclado del sistema. Para llevar a cabo la mineralización de los compuestos orgánicos, en particular del Triclosán, es necesario llevar a cabo un mezclado adecuado para que se lleve a cabo un contacto efectivo entre los compuestos orgánicos, la superficie del electrodo y los radicales producidos en éste. Un mezclado adecuado y contacto efectivo aumenta tanto la rapidez de reacción como la oxidación de los compuestos orgánicos (Rahmani *et al.*, 2014). En este caso, se pudo haber presentado un contacto poco efectivo haciendo que la rapidez y cantidad de degradación disminuyera, como se observa en el gráfico 7.5.

Esta disminución en la razón $C_{\text{Triclosán}}/ t_{\text{reacción}}$ sugiere que el tiempo de reacción óptimo es 120 minutos.

Gráfico 7.6 Remoción de Triclosán en función del tiempo de reacción



Como ya se mencionó, y se observa en el gráfico 7.6, se presentó después de los 120 minutos un baja remoción del contaminante en comparación con los tiempos de reacción anteriores. Esto puede deberse a la alta concentración de productos de transformación del Triclosán y de otros compuestos orgánicos cuya reacción electroquímica esté favorecida termodinámica o cinéticamente.

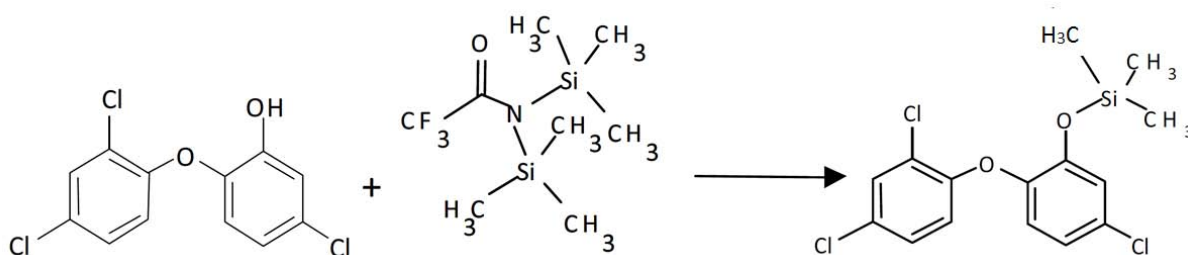
En el gráfico 7.5 se observa una pendiente ($\% \text{ Remoción}_{\text{DQO}} / t_{\text{reacción}}$) igual a 0.03 % ng/g/min para el intervalo de reacción 0-60 minutos. No obstante, la pendiente ($\% \text{ Remoción}_{\text{Triclosán}} / t_{\text{reacción}}$) del gráfico 7.6 es mayor (0.44% % ng/g/min). Lo cual indica que la concentración del Triclosán no posee una aportación considerable a los valores de $\text{DQO}_{\text{total}}$.

Anexo 1

Cromatogramas y Espectros de masas

En este anexo se presentan los cromatogramas y espectros de masas de análisis del Triclosán mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometro de masas en modo de ionización por impacto electrónico.

Como ya se mencionó en el capítulo 6 (Desarrollo Experimental), para llevar a cabo el análisis de las muestras se llevó a cabo la derivatización con BSTFA (bis-(trimetilsilil)trifluoracetamida). El Triclosán presenta en su estructura un grupo hidroxilo susceptible de sufrir una reacción con el agente sililante dando lugar a un éter de silicio (Reacción A.1) con 73 unidades de masa sobre el peso molecular del Triclosán.



Reacción A.1. Obtención de derivado de silicio de Triclosán

El compuesto trimetilsililado, al entrar en contacto con la fuente de ionización, da lugar a un fragmento característico de m/z $[M-15]^+$, correspondiente a la pérdida de un metilo. Debido a la presencia de átomos de cloro en el Triclosán, se obtuvo el patrón de fragmentación derivado de la abundancia isotópica de este elemento. Para el cloro elemental existen dos isótopos en la naturaleza: el ^{35}Cl y el ^{37}Cl , con abundancias relativas de 75.77 % y 24.23%, respectivamente. Por lo que, los iones moleculares poseen como relación $m/z = 360$ y 362 . Además, los iones de fragmentación $[M-15]^+$ y $[M+2-15]^+$ presentan abundancias relativas 1:1 lo cual se puede observar en todos los espectros de masas obtenidos en este trabajo.

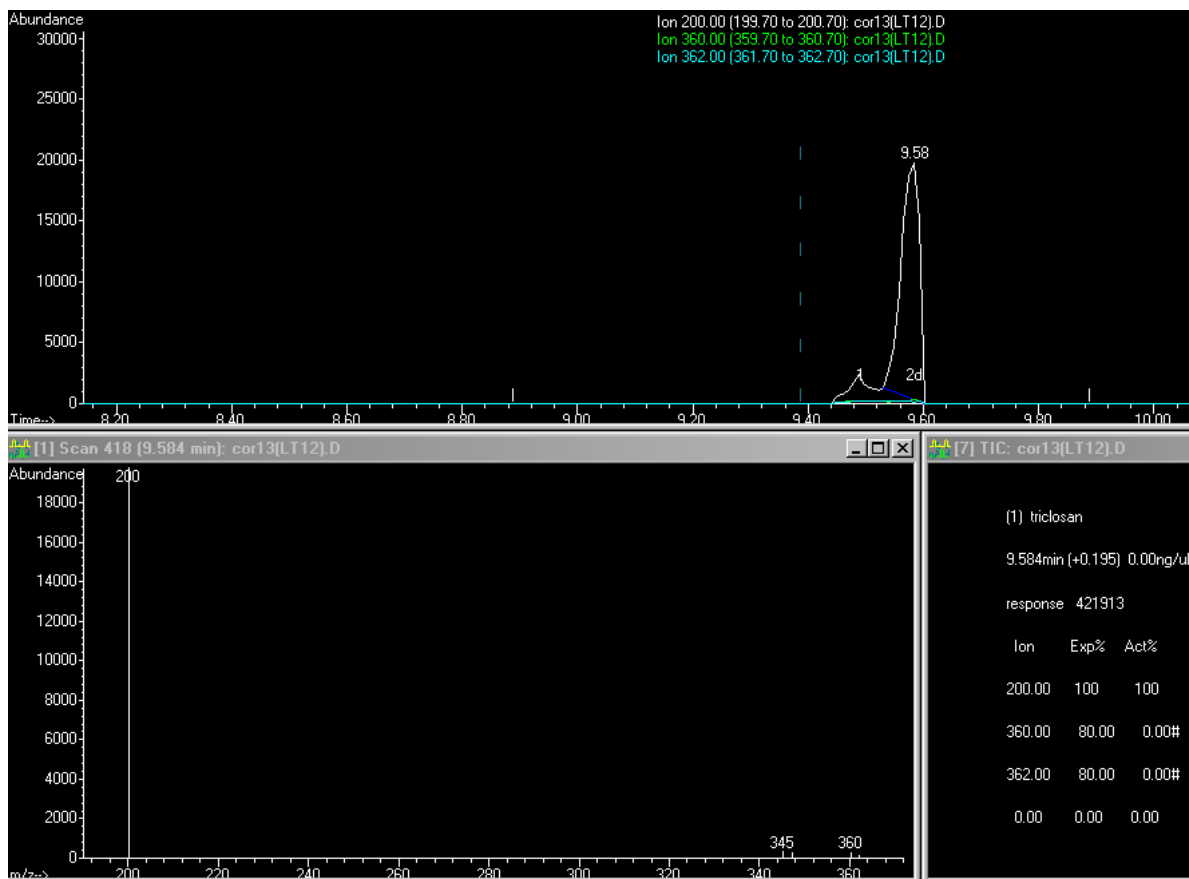


Figura A.1.1. Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=20 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{reacción}}=0 \text{ min}$)

En el cromatograma (Figura A.1.1) se aprecia un pico a un tiempo de retención igual a 9.58 perteneciente al Triclosán.

Es apreciable el pico base con razón $m/z=200$, cuyo ión tiene como estructura:

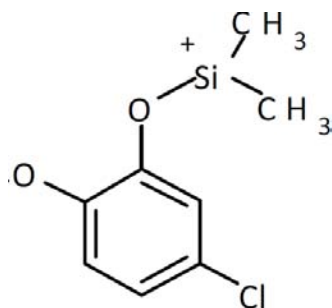


Figura A.1.1.1. Estructura correspondiente al ión de $m/z=200$

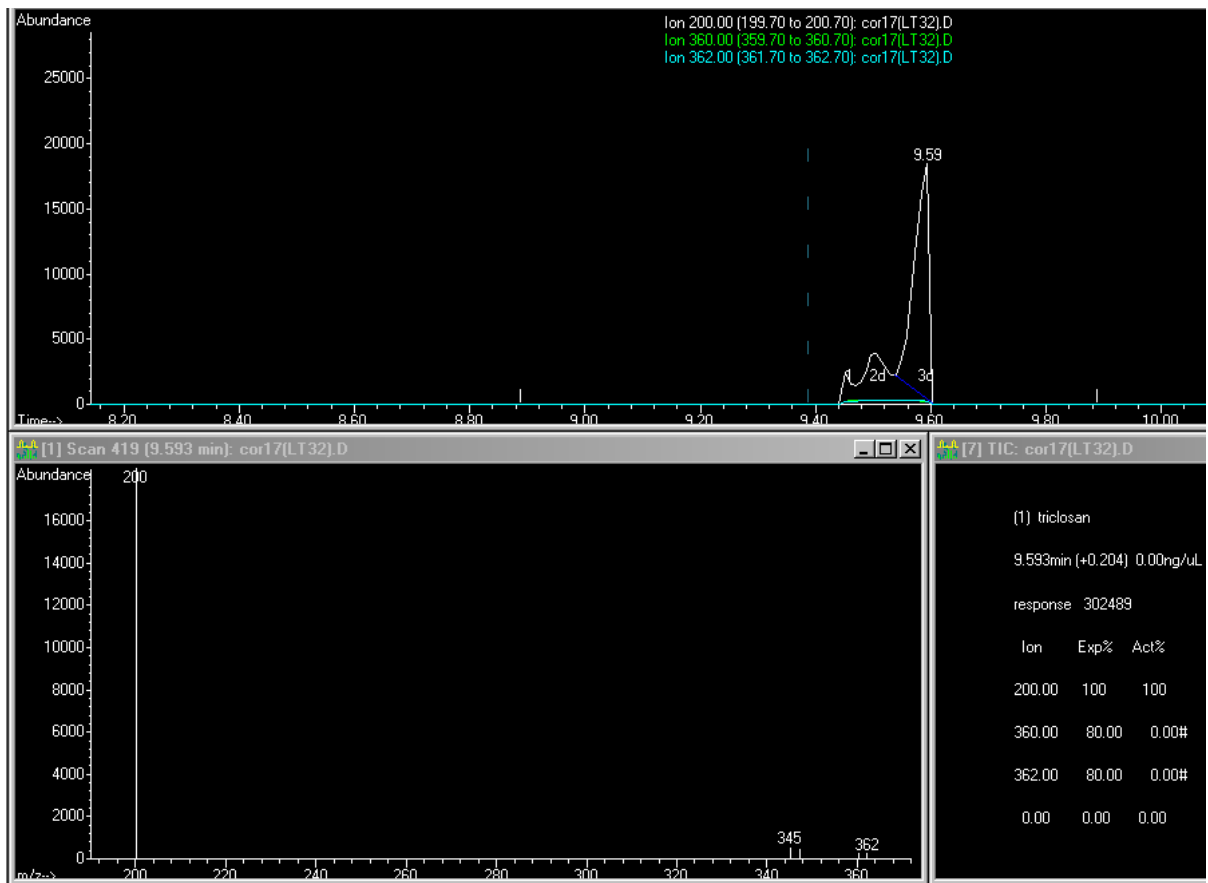


Figura A.1.2. Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=20 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{reacción}}=60 \text{ min}$)

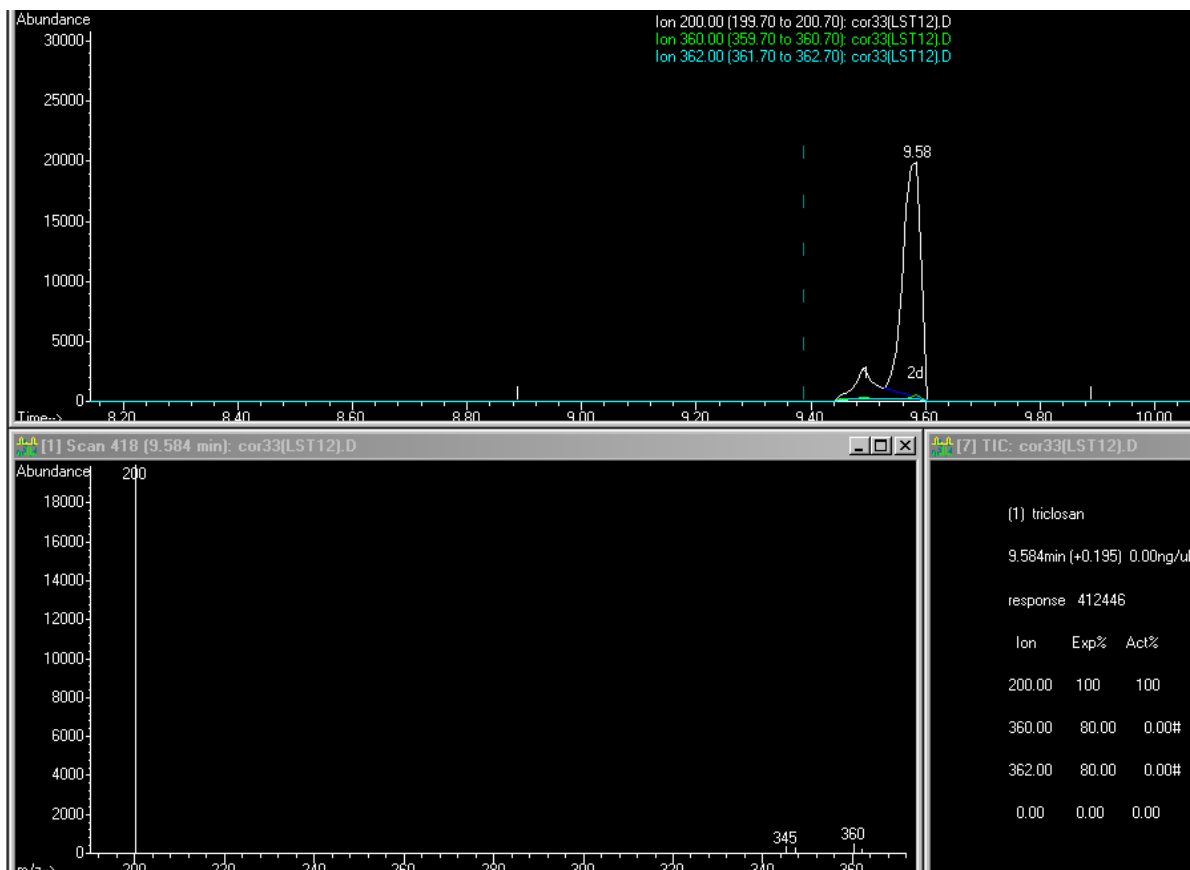


Figura A.2.1. Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=28$ mA/cm², $t_{\text{reacción}}=0$ min)

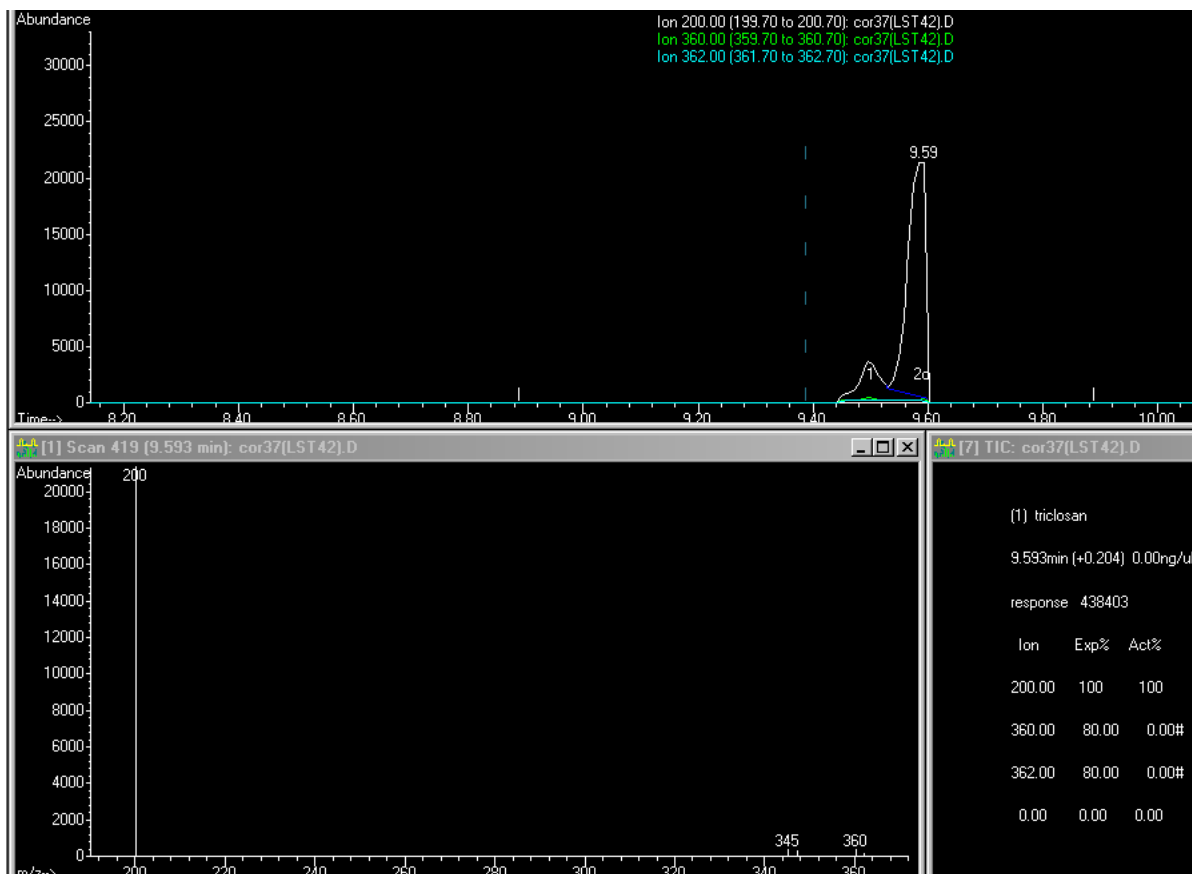


Figura A.2.2. Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=28$ mA/cm², $t_{\text{reacción}}=60$ min)

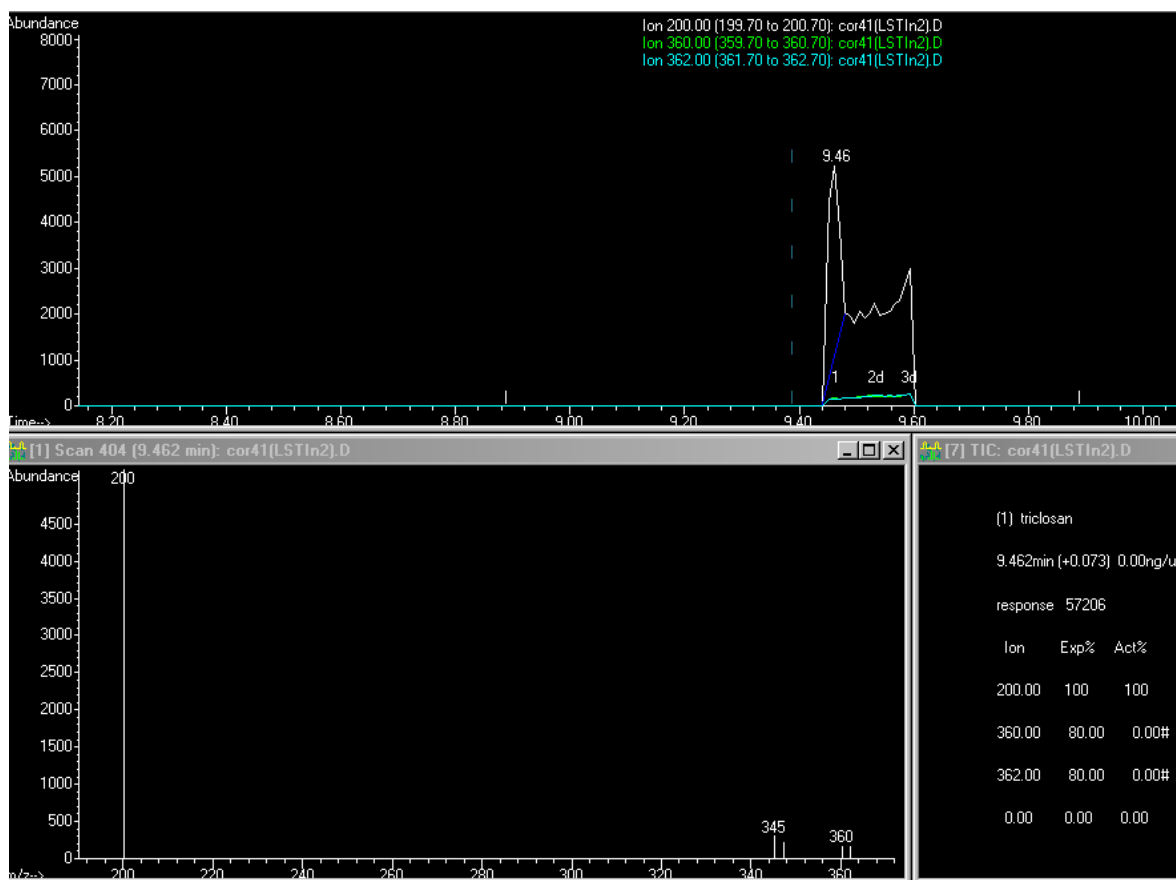


Figura A.3.1. Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán (I=28 mA/cm², t_{reacción}=0 min)

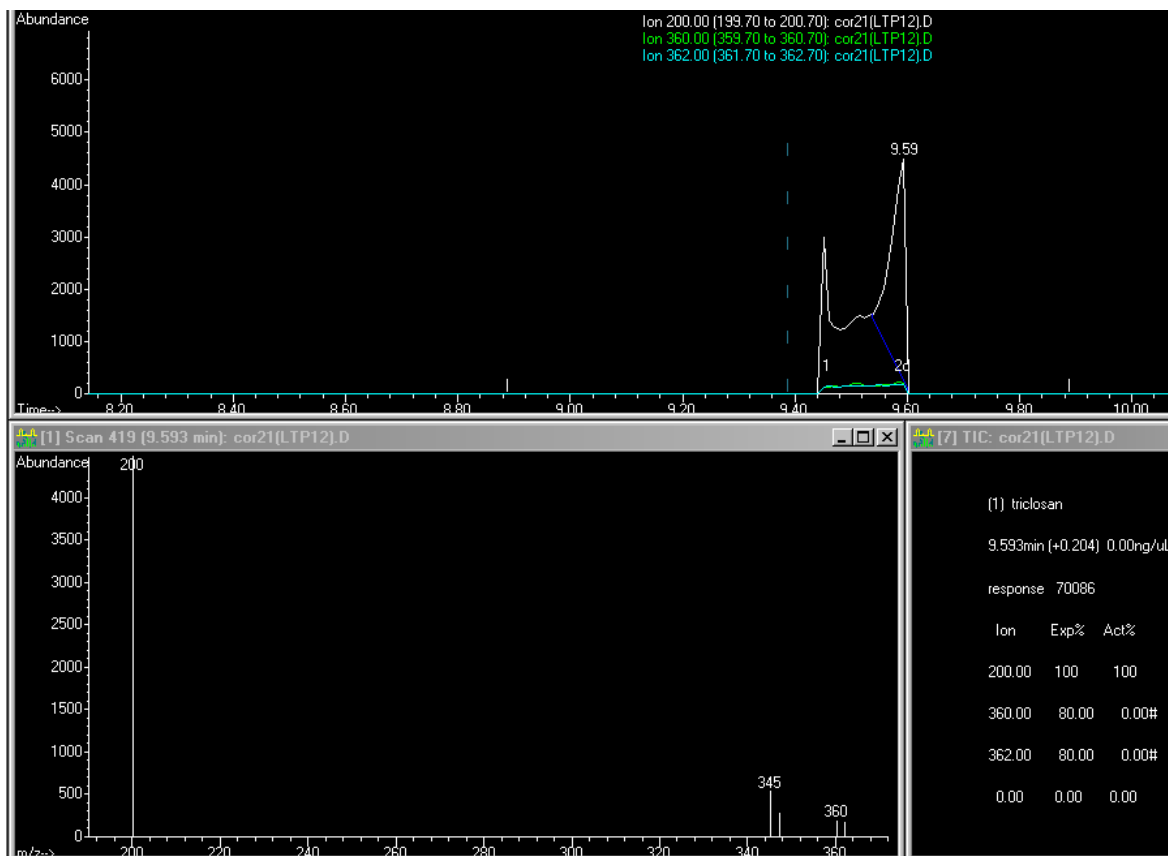


Figura A.3.2. Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=28$ mA/cm², $t_{\text{reacción}}=60$ min)

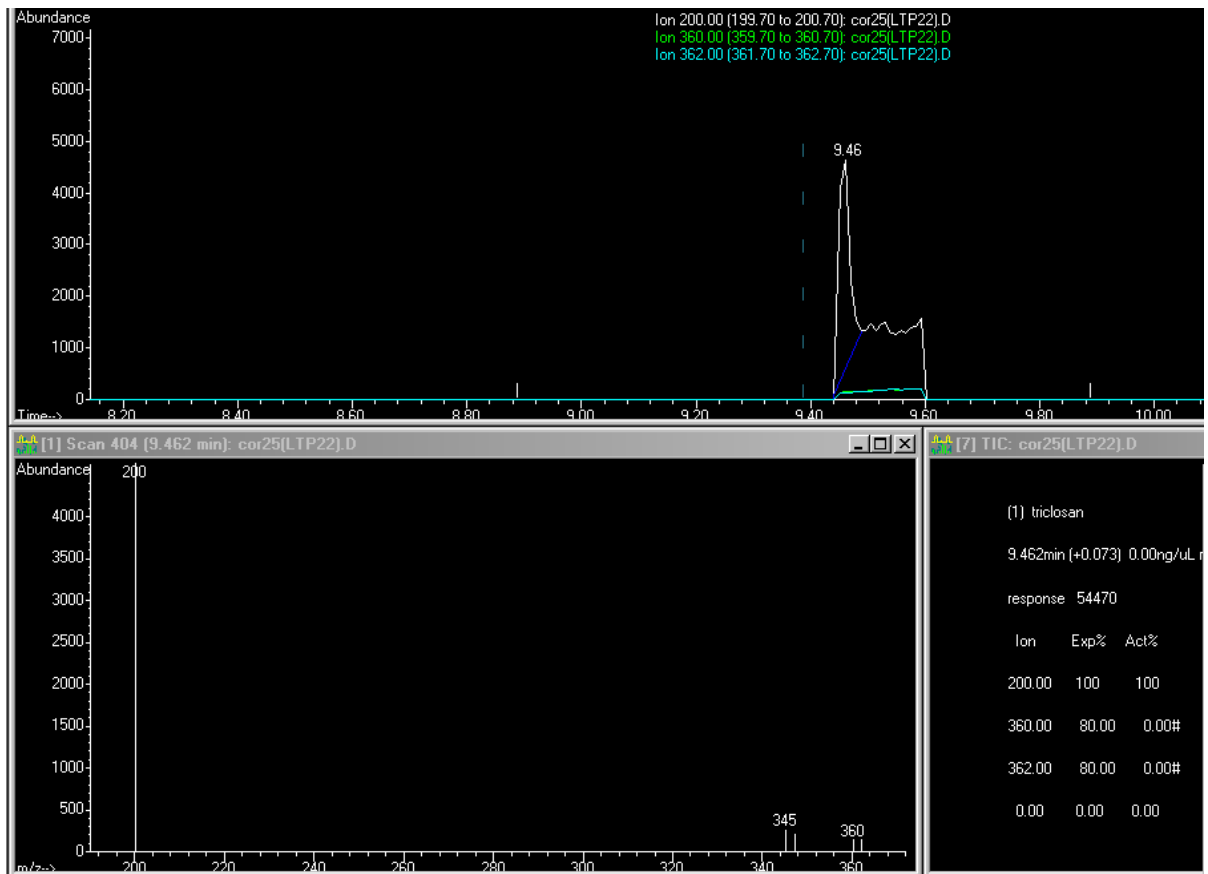


Figura A.3.3. Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán (I=28 mA/cm², t_{reacción}=120 min)

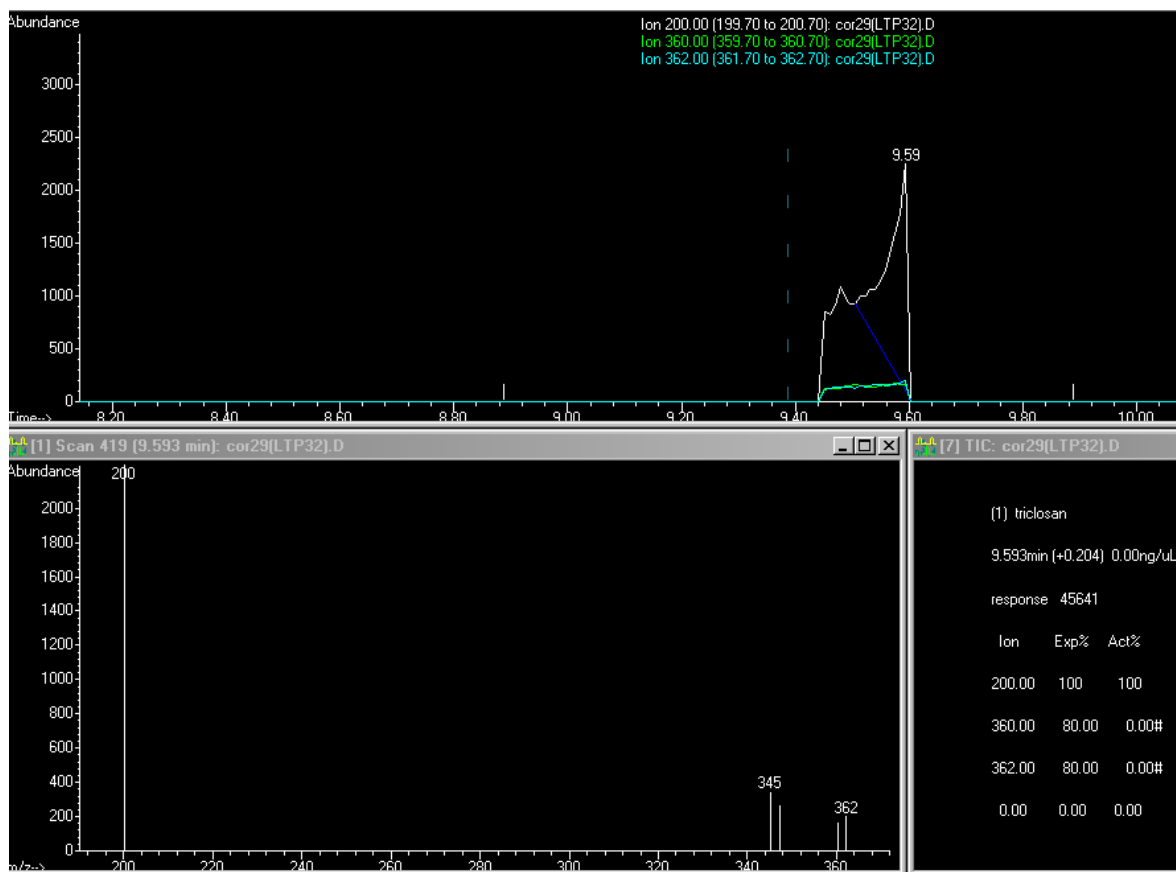


Figura A.3.4. Cromatograma y espectro de masas del análisis de Triclosán ($I=28$ mA/cm², $t_{\text{reacción}}=180$ min)

8. CONCLUSIONES

En los últimos años, los ánodos de DDB, por sus propiedades electroquímicas únicas, como son buena estabilidad electroquímica y alto sobrepotencial de evolución de oxígeno, han hecho que aumente su estudio sobre la oxidación electroquímica indirecta mediante radicales $\cdot\text{OH}$ fisisorbidos para la degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales. Sin embargo, existen pocos estudios en lodos residuales. De aquí la trascendencia del presente trabajo.

A partir de este trabajo se obtuvieron resultados concluyendo lo siguiente:

- a. A partir de la electrooxidación de 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol (Triclosán) presente en muestras de lodos de purga de tratamiento biológico (lodos activados), se obtuvieron remociones de $\text{DQO}_{\text{Total}}$ de hasta 60% y 70% para la $C_{\text{Triclosán}}$, bajo las siguientes condiciones de operación: $\text{pH}=6.5$, $i=28 \text{ mA/cm}^2$ y bajo condiciones de mezclado. Comprobando que la remoción de $\text{DQO}_{\text{Total}}$, sólidos totales y sólidos volátiles aumenta al suministrar un mayor densidad de corriente.
- b. Es de gran trascendencia en la remoción de $\text{DQO}_{\text{Total}}$ y $C_{\text{Triclosán}}$ la concentración de sólidos volátiles en los lodos activados debido a los procesos de sorción que presenta la materia orgánica con las moléculas de Triclosán. Estas moléculas podrían estar unidas a los sólidos pero también estar atrapadas dentro de los poros de éstos (Barrios et al., 2015), disminuyendo la interacción de las moléculas de Triclosán con las especies oxidantes.

Las propiedades del sistema (composición de sólidos) y del contaminante a remover (K_{OW} del Triclosán) son aspectos importantes a considerar para entender el destino del contaminante durante el tratamiento de los lodos residuales. El alto valor de K_{OW} del Triclosán y el porcentaje de sólidos volátiles en los lodos son propiedades que son determinantes en la remoción de dicho contaminante debido a que la adsorción de los contaminantes orgánicos se atribuye principalmente a las interacciones hidrofóbicas que se pueden presentar del Triclosán con la materia orgánica, la cual en los lodos está representada por los sólidos volátiles. Ello representa un factor que

puede restringir el contacto del Triclosán con los radicales $\cdot\text{OH}$, limitando también la oxidación del compuesto.

- c. Se presentó una disminución de la concentración inicial de Triclosán debido a su posible biodegradación por parte de los microorganismos presentes en los lodos activados durante el almacenamiento de la muestra.

Se observó que la concentración inicial del contaminante a remover posee un efecto considerable en su remoción. La eficiencia del proceso aumenta con el aumento de concentración inicial de Triclosán, lo cual es un comportamiento típico de los procesos controlados por difusión. La difusión que existe de moléculas de Triclosán hacia la interfase del electrodo se da como consecuencia del gradiente de concentración establecido entre la superficie del electrodo y el resto del sistema.

- d. En las pruebas realizadas a diferentes tiempos de reacción se observó una baja remoción de $\text{DQO}_{\text{Total}}$ a tiempos cortos (60 minutos) debido a la necesidad de romper los flóculos del lodo activado para aumentar el área de contacto de los radicales $\cdot\text{OH}$ con los compuestos orgánicos. Notando así que la remoción más alta ocurre en la fracción líquida del sistema.
- e. A tiempos de reacción altos la eficiencia de remoción aumenta. Sin embargo, al llegar a cierto tiempo de reacción, el aumento en remoción no fue considerable, presentándose un comportamiento de remoción asintótico. En este trabajo ocurrió después de los 120 minutos. Este fenómeno puede ser atribuido en parte a la baja concentración de compuestos oxidables en la mezcla de lodos activados. a bajas concentraciones de Triclosán el proceso ya no está siendo controlado por la difusión, haciendo que el contacto con la interfase del electrodo y con las especies oxidantes disminuya. A medida que transcurre el tiempo, se incrementa el espesor de la capa de difusión, el gradiente de concentración se hace menos pronunciado y la velocidad de difusión disminuye.
- f. Es necesario un mezclado adecuado para que reducir la separación de las fases líquida y sólida del lodo; y se lleve a cabo un contacto efectivo entre los compuestos orgánicos y los radicales fisisorbidos en el electrodo. Un mezclado adecuado y contacto efectivo habría aumentado la oxidación de los compuestos orgánicos y; por tanto la remoción de $\text{DQO}_{\text{Total}}$ y $C_{\text{Triclosán}}$ como se ha presentado en otros estudios (Barrios et al, 2015).

Como conclusión final, se puede decir que el tratamiento reduce la concentración de Triclosán en el lodo residual hasta en 80% y, por ende, el riesgo derivado de la aplicación del biosólido en la agricultura. Como se mencionó anteriormente, es necesario realizar la evaluación de otros parámetros que afectan de manera notable la remoción de Triclosán (como el flujo en la celda, diferentes concentraciones de sólidos totales y diferentes concentraciones iniciales de Triclosán) para determinar de manera más precisa la aplicabilidad del tratamiento.

Es de notar también que, la concentración del Triclosán es muy baja y aun así el proceso remueve más del 50% del compuesto. Es un método relativamente nuevo y queda un gran campo de estudio de esta tecnología. Sin embargo, los resultados preliminares lo definen como una alternativa.

9. REFERENCIAS

Al-Rajab, A., Sabourin, L., Lapen, D., Topp E. (2015) Dissipation of triclosan, triclocarban, carbamazepine and naproxen in agricultural soil following surface or sub-surface application of dewatered municipal biosolids, *Sci. Total Environ.* 512–513, 480–488.

Anger, C. T.; Sueper, C.; Blumentritt, D. J.; McNeill, K.; Engstrom, D. R.; Arnold, W. A. (2013) Quantification of triclosan, chlorinated triclosan derivatives, and their dioxin photoproducts in lacustrine sediment cores. *Environ. Sci. Technol.*, 47 (4), 1833–43.

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed. Washington, DC, USA: American Public Health Association; 1998.

Aranami, K. and Readman, J.W. (2007) Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. *Chemosphere* 66(6): 1052–1056.

Barceló, D., (2003) Emerging pollutants in water analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 14-16.

Barrera-Díaz, C., Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales, Reverté, México, 2014.

Barrios, J.A., Becerril, E., De León, C., Barrera, C., Jiménez, B., (2015) Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge, *Fuel* 149, 26–33.

Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J., 2008. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83, 1323–1338.

Brausch, J.M. and Rand, G.M. (2011) A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*; 82, 1518–32.

Buth, J.M., Grandbois, M., Vikesland, P.J., McNeill, K., Arnold, W.A. (2009) Aquatic photochemistry of chlorinated triclosan derivatives: potential source of polychlorodibenzo-p-dioxins. *Environ. Toxicol. Chem.* 28(12), 2555–2563.

Buth, J., Steen, P., Sueper, C., Blumentritt, D., Vikesland, P., McNeill, K., Arnold, W., (2010) Dioxin Photoproducts of Triclosan and Its Chlorinated Derivatives in Sediment Cores, Environ. Sci. Technol., 44 (12), 4545–4551.

Canosa, P., Morales, S., Rodriguez, I., Rubi, E., Cela, R., Gomez, M. (2005) Aquatic degradation of triclosan and formation of toxic chlorophenols in presence of low concentrations of free chlorine. Anal. Bioanal. Chem., 383, 1119–1126.

Carvalho C., Fernandes, A., Lopes, A., Pinheiro, H., Goncalves, I., (2007) Electrochemical degradation applied to the metabolites of Acid Orange 7 anaerobic biotreatment, Chemosphere 67, 1316–1324

CAS, American Chemical Society, Disponible en: <http://www.cas.org/index.html>
Acceso 2 Abril, 2015.

Castiglioni S, Bagnati R, Fanelli R, Pomati F, Calamari D, Zuccato E. (2006) Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. Environ Sci Technol; 40, 357–63.

CDER (Center for Drug Evaluation, Research). Guidance for industry-environmental assessment of human drug and biologics applications. U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, U.S. Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Center for Biologics Evaluation and Research (CBER); 1998 www.fda.gov/downloads/Drugs/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/Guidances/ucm070561.pdf

Acceso 16 Abril, 2015.

Celio-Hernández, S., 2015, Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico *Propuesta de tratamiento de lodos generados en la planta de tratamiento de aguas residuales “Cerro de la Estrella”, FES Zaragoza, UNAM*

Chen, X., Nielsen, J.L., Furgal, K., Liu, Y., Lolas, I.B., Bester, K. (2011) Biodegradation of triclosan and formation of methyltriclosan in activated sludge under aerobic conditions. Chemosphere 84 (4), 452e456.

Chen, X., Richard, J., Liu, Y., Dopp, E., Tuerk, J., Bester, K. (2012) Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment, Water Research, 46, 2247-2256.

Chen, X., Casas, M.E., Nielsen, J.L., Wimmer, R., Bester, K. (2015) Identification of Triclosan-O-Sulfate and other transformation products of Triclosan formed by activated sludge, *Science of the Total Environment*, 505, 39–46.

CONAGUA (2011), Inventario nacional de plantas municipales de potabilización y de tratamiento de aguas residuales en operación, www.conagua.gob.mx Acceso 16 Marzo, 2015.

Dirany, A., Sirés, I., Oturan, N., Oturan, M. (2010) Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere*, 81, 594–602.

Durán, J.C., Becerril-Bravo, E., Silva-Castro, V., Jiménez-Cisneros, B., Gibson, R. (2009) The analysis of a group of acidic pharmaceuticals, carbamazepine, and potential endocrine disrupting compounds in wastewater irrigated soils by gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*;78:1159–66.

EMA (European Medicines Agency). Note for guidance on environmental risk assessment of medicinal products for human use. London: European Medicines Agency; (2006) <http://www.ema.europa.eu/pdfs/human/swp/444700en.pdf>. Acceso 29 Marzo, 2015.

Evgenidou, E., Konstantinou, I., Lambropoulou, D., (2015) Occurrence and removal of transformation products of FPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review, *Science of the Total Environment*, 505, 905–926.

Federle, T.W., Kaiser, S.K., Nuck, B.A., (2002) Fate and effects of triclosan in activated sludge. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21 (7), 1330-1337.

Fiss, E.M., Rule, K.L., Vikesland, P.J. (2007) Formation of chloroform and other chlorinated byproducts by chlorination of triclosan-containing antibacterial products. *Environ. Sci. Technol.* 41(7), 2387–2394.

Foran, C.M., Bennett, E.R., Benson, W.H. (2000) Developmental evaluation of a potential non-steroidal estrogen: triclosan. *Mar Environ Res*, 50, 153–6.

Fuchsman P, Lyndall J, Bock M, Lauren D, Barber T, Leigh K, Perruchon E, Capdevielle M. (2010) Terrestrial ecological risk evaluation for triclosan in land-applied biosolids. *Integr. Environ. Assess. Manage.*, 6, 405–418.

Gao, Y., Ji, Y., Li, G., An, T., (2014) Mechanism, kinetics and toxicity assessment of OH-initiated transformation of triclosan in aquatic environments, *Water Research*, 49, 360-370.

Geens, T.; Neels, H.; Covaci, A. (2012) Distribution of bisphenol-A, triclosan and n-nonylphenol in human adipose tissue, liver and brain. *Chemosphere*, 87 (7), 796–802.

Gibson, R., Becerril-Bravo, E., Silva-Castro, V., Jiménez, B. (2007) Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1169, 31–39.

Gómez, E., Pillon, A., Fenet, H., Rosain, D., Duchesne, M.J., Nicolas, J.C. (2005) Estrogenic activity of cosmetic components in reporter cell lines: parabens, UV screens, and musks. *J Toxicol Env Health*, 68, 239–51.

González-Pérez, C., (s.f.), Introducción a los métodos electroanalíticos, Recuperado el 23 de abril de 2015, del Sitio web del OpenCourseWare de la Universidad de Salamanca: http://ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course_files/Tema_7.pdf

Guillén, D., Ginebreda, A., Farré, M., Darbra, R.M., Petrovic, M., Gros, M. (2012) Prioritization of chemicals in the aquatic environment based on risk assessment: Analytical, modeling and regulatory perspective, *Science of the Total Environment* 440, 236–252.

Heidler, J. and Halden, R. U. (2007) Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment. *Chemosphere*, 66 (2), 362–9.

Hu, J.Y., Shi, J.C., Chang, H., Li, D., Yang, M., Kamagata, Y. (2008) Phenotyping and genotyping of antibiotic-resistant *Escherichia coli* isolated from a natural river basin. *Environ Sci Technol*, 42, 3415–20.

Hu, X.G., Zhou, Q.X., Luo, Y. (2010) Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environ Pollut*, 158, 2992–8.

Huang, Q.X., Yu, Y.Y., Tang, C.M., Zhang, K., Cui, J.L., Peng, X.Z. (2011) Occurrence and behavior of non-steroidal anti-inflammatory drugs and lipid regulators in wastewater and urban river water of the Pearl River Delta, South China. *J Environ Monit*, 13, 855–63.

Huang, X., Wu, C., Hu, H., Yu, Y., Liu, J. (2015) Sorption and degradation of triclosan in sediments and its effect on microbes, *Ecotoxicol Environ Saf.*, 116, 76-83.

Jiménez, B., *La contaminación ambiental en México*, Limusa, México, 2001.

Jiménez B. and Wang L. (2006) *Sludge Treatment and Management in Municipal Wastewater Management in Developing Countries: Principles and Engineering*, Chapter 10, pp 237-292, Ujang Z. and Henze M. Editors. International Water Association Publishing. London, U.K.

Klavarioti, M., Mantazavinos, D., Kassinos, D. (2009) Removal of residual pharmaceuticals from aqueous system by advanced oxidation processes. *Environ Int.*, 35, 402–17.

Kobayashi, T., Suehiro, F., Tuyen, B.C., Suzuki, S. (2007) Distribution and diversity of tetracycline resistance genes encoding ribosomal protection proteins in Mekong river sediments in Vietnam. *FEMS Microbiol Ecol*, 59, 729–37.

Latch, D.E., Packer, J.L., Arnold, W.A., McNeill, K. (2003) Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 158(1), 63–66.

Li, X., Ying, G.G., Zhao, J.L., Chen, Z.F., Lai, H.J., Su, H.C. (2013) 4-Nonylphenol, bisphenol-A and triclosan levels in human urine of children in China, and the effects of drinking these bottled materials on the levels. *Environ Int.*, 52, 81–6.

Li, B. and Zhang, T. (2011) Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 83, 1284–9.

Lin, K.D., and Gan, J. (2011) Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs in soils. *Chemosphere*, 83, 240–6.

Lindström, A., Buerge, I.J., Poiger, T., Bergqvist, P.A., Müller, M.D., Buser, H.R. (2002) Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its

methyl derivative in surface waters and in wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (11), 2322–9.

Liu, J.L., Wang, R.M., Huang, B., Lin, C., Zhou, J.L., Pan, X.J. (2012) Biological effects and bioaccumulation of steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in high-back crucian carp exposed to wastewater treatment plant effluents. *Environ Pollut.*, 162, 325–31.

Liu, J.L. and Wong, M.H., (2013) Pharmaceuticals and personal care products (FPCPs): A review on environmental contamination in China, *Environment International*, 59, 208–224.

Lozano, N., Rice, C.P., Ramírez, M., Torrents, A. (2010) Fate of triclosan in agricultural soils after biosolid applications. *Chemosphere* 78(6), 760–766.

Lozano, N., Rice, C.P., Ramírez, M., Torrents, A. (2013) Fate of Triclocarban, Triclosan and Methyltriclosan during wastewater and biosolids treatment processes. *Water Res.*, 47 (13), 4519–27.

Lu, Y., Yuan, T., Wang, W.H., Kannan, K. (2011) Concentrations and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China. *Environ Pollut.*, 159, 3522–8.

Martín de Vidales, M, Sáez, C, Cañizares, P, Rodrigo, M. (2013) Removal of triclosan by conductive-diamond electrolysis and sonoelectrolysis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88, 823–828

Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 4^o edición, Estados Unidos: McGraw-Hill.

Miller, T.R., Heidler, J., Chillrud, S. N., DeLaquil, A., Ritchie, J.C., Mihalic, J.N., Bopp, R., Halden, R.U. (2008) Fate of triclosan and evidence for reductive dechlorination of triclocarban in estuarine sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (12), 4570–6.

Muruganathan, M., Yoshihara, S., Rakuma, T., Uehara, N., Shirakashi, T. (2007) Electrochemical degradation of 17 β -estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/DDB) thin film electrode. *Electrochim. Acta*, 52, 3242–3249.

Nikolaou, A., Meric, S., Fatta, D. (2007) Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal Bioanal Chem.*, 387, 1225–34.

Panakoulias, T., Kalatzis, P., Kalderis, D., Katsaounis, A. (2010) Electrochemical degradation of reactive red 120 using DSA and BDD anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 40, 1759–1765.

Panizza, M., Kapalka, A., Comninellis, Ch. (2008) Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochim. Acta.* 53, 2289-2295.

Parsons, S.A. and Williams, M. (2004) *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment.* London, UK: IWA Publishing.

Peng, X.Z., Huang, Q.X., Zhang, K., Yu, Y.Y., Wang, Z.F., Wang, C.W. (2012) Distribution, behavior and fate of azole antifungals during mechanical, biological, and chemical treatments in sewage treatment plants in China. *Sci Total Environ.*, 426, 311–7.

Pruden, A., Pei, R.T., Storteboom, H., Carlson, K.H. (2006) Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: Studies in Northern Colorado. *Environ Sci Technol*, 40, 7445–50.

Rahmani, A.R., Godinib, K., Nematollahic, D., Azariana, G. (2014) Electrochemical oxidation of activated sludge by using direct and indirect anodic oxidation, *Desalination and Water Treatment*, 1-12.

Sirés, I., Brillas, E. (2012) Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environ Int.*, 40, 212–29.

Vallejo, M., San Román, F., Ortiz, I., Irabien, A. (2015) Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment, *Chemosphere*, 118, 44–56.

Venkatesan, A. K., Pycke, B. F., Barber, L. B., Lee, K. E., Halden, R. U. (2012) Occurrence of triclosan, triclocarban, and its lesser chlorinated congeners in Minnesota freshwater sediments collected near wastewater treatment plants. *J. Hazard. Mater.*, 229–230, 29–35.

- Wang, L., Li, C., Li, X., Wang, L. (2013) Reduction Efficacy of Activated Sludge by Electrochemical Oxidation, *Advanced Materials Research*, 610-613, 2255-2258
- Xu, J., Wu, L.S., Chen, W.P., Chang, A.C. (2010) Leaching potential of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in soils. *Environ Toxicol Chem.*, 29:800–7.
- Yang, S.F., Lin, C.F., Lin, Y.C., Hong, P.K. (2011) Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions. *Water Res*, 45, 3389–97.
- Yu, Y.Y., Huang, Q.X., Wang, Z.F., Zhang, K., Tang, C.M., Cui, J.L. (2011) Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China. *J Environ Monit.*, 13, 871–8.
- Yu, X., Zhou, M., Hu, Y., Yu, F. (2014) Recent updates on electrochemical degradation of bio-refractory organic pollutants using BDD anode: a mini review, *Environ Sci Pollut Res*, 21, 8417–8431.
- Zhang, T., Zhang, M., Zhang, X.X., Fang, H.P. (2009a) Tetracycline resistance genes and tetracycline resistant lactose-fermenting Enterobacteriaceae in activated sludge of sewage treatment plants. *Environ Sci Technol.*, 43, 3455–60.
- Zhang, X.X., Zhang, T., Fang, H. (2009b) Antibiotic resistance genes in water environment. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 82, 397–414.
- Zhao, J.L., Ying, G.G., Liu, Y.S., Chen, F., Yang, J.F., Wang, L. (2010) Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: from source to the receiving environment. *J Hazard Mater.*, 179, 215–22.
- Zhao, J.L., Zhang, Q.Q., Chen, F., Wang, L., Ying, G.G., Liu, Y.S. (2013) Evaluation of triclosan and triclocarban at river basin scale using monitoring tools: implications for controlling of urban domestic sewage discharge. *Water Res*; 47, 395–405.