



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**  
**AMBIENTAL – CAMPO DISCIPLINARIO AGUA**

**“EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE DOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO  
PARA LA REMOCIÓN DE ESTEROIDES EN AGUAS RESIDUALES”**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA**

**PRESENTA:  
JUAN MANUEL GALINDO MIRANDA**

**TUTOR: DRA. GABRIELA ELEONORA MOELLER CHÁVEZ, UPEMOR**  
**COTUTOR: DRA. GABRIELA MANTILLA MORALES, FI-CM**

**COMITÉ TUTORAL**  
**DRA. ALMA CONCEPCIÓN CHÁVEZ MEJÍA, II**  
**DR. OSCAR GONZÁLEZ BARCELÓ, II**

**MÉXICO, DF. OCTUBRE 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: Dr. López López Alberto  
Secretario: Dra. Chávez Mejía Alma Concepción  
Vocal: Dr. González Barceló Oscar  
1<sup>er.</sup> Suplente: Dra. Moeller Chávez Gabriela Eleonora  
2<sup>do.</sup> Suplente: Dra. Mantilla Morales Gabriela

Lugar donde se realizó la tesis:

Facultad de Ingeniería UNAM campus Morelos  
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)

Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del estado de Jalisco  
(CIATEJ), Tecnología Ambiental

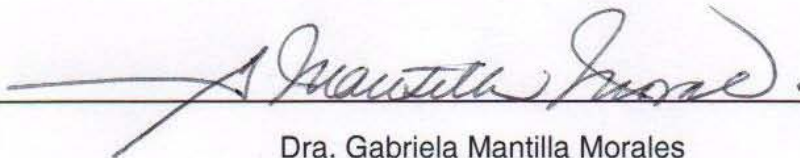
**TUTOR DE TESIS:**



---

Dra. Gabriela Eleonora Moeller Chávez

**COTUTOR DE TESIS:**



---

Dra. Gabriela Mantilla Morales

## *Dedicatoria*

A Dios por permitirme llegar a este momento, y a mi familia y amigos por el amor compartido y la compañía que me han brindado en esta etapa.

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México a través de la Facultad de Ingeniería por permitirme ser parte de sus egresados y la experiencia obtenida durante mis estudios de posgrado.

A mis tutoras de tesis la Dra. Gabriela E. Moeller Chávez y la Dra. Gabriela Mantilla Morales por sus valiosas aportaciones y el apoyo brindado en la realización de mi tesis.

A mi comité tutorial el Dr. Oscar González Barceló y la Dra. Alma C. Chávez Mejía por sus estimables consejos y aportaciones a mi proyecto.

Al Dr. Alberto López López y al Dr. Ramiro Vallejo Rodríguez por su confianza y apoyo brindado en el análisis de los esteroides, realizado en el laboratorio Mario Molina del Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, CIATEJ.

Al jefe de la planta piloto en el IMTA Ing Ernesto Bahena por los consejos otorgados durante la realización de mi etapa experimental, así como a todos los compañeros del IMTA.

# Índice

Abreviaturas.....	iii
Índice de tablas.....	iv
Índice de figuras.....	vi
Resumen.....	viii
Abstract.....	ix
<b>1 Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos .....	3
1.2 Justificación .....	4
<b>2 Antecedentes.....</b>	<b>6</b>
2.1 Sistema endócrino .....	6
2.2 Disrupción endócrina .....	7
2.2.1 Compuestos disruptores endócrinos .....	9
2.2.2 Normatividad .....	12
2.3 Esteroides.....	13
2.3.1 Hormonas esteroideas .....	14
2.3.2 Características fisicoquímicas .....	15
2.3.3 Síntesis biológica y degradación .....	16
2.3.4 Presencia de hormonas esteroideas en aguas residuales .....	17
2.4 Sistemas de tratamiento de aguas residuales .....	19
2.4.1 Sistema de lodos activados .....	20
2.4.1.1 Remoción de los esteroides E1, E2, EE2 por medio de lodos activados.....	23
2.4.2 Biofiltración sobre cama orgánica.....	26
2.4.2.1 Utilización de biofiltros empacados con turba .....	27
2.4.2.1.1 Características del material de relleno.....	27
2.4.2.1 Remoción de contaminantes mediante biofiltros empacados con turba .....	29
<b>3 Parte experimental.....</b>	<b>31</b>
3.1 Etapas del sistema experimental .....	31

3.2 Ensamblaje y operación de los dos sistemas de tratamiento.....	32
3.2.1 Sistema de Biofiltración .....	33
3.2.2 Sistema de Lodos Activados.....	35
3.3 Agua residual de alimentación.....	36
3.4 Seguimiento de los sistemas experimentales .....	36
3.5 Determinación de la remoción de esteroides por medio de CG/SM.....	39
3.6 Cinética de adsorción .....	40
3.7 Estimación de la remoción de los esteroides mediante adsorción/absorción en la turba. .....	42
<b>4 Resultados .....</b>	<b>45</b>
4.1 Ensamblaje y pruebas preliminares .....	45
4.2 Características del agua residual.....	46
4.3 Condiciones de operación .....	48
4.4 Parámetros de campo .....	50
4.5 Remoción de contaminantes .....	53
4.6 Remoción de esteroides.....	57
4.7 Cinética de adsorción .....	62
4.8 Evaluación de los dos sistemas de tratamiento.....	65
<b>5 Conclusiones .....</b>	<b>67</b>
<b>6 Bibliografía.....</b>	<b>70</b>
<b>7 Anexos .....</b>	<b>76</b>

## Abreviaturas

CDE	Compuestos disruptores endócrinos
CG/SM	Cromatografía de gases/ Espectrometría de masas
cm	Centímetro
CM	Campus Morelos
COD	Chemical oxygen demand
COT	Carbono orgánico total
DQO	Demanda química de oxígeno
eV	Electronvoltio
E1	Estrona
E2	17 $\beta$ -Estradiol
EE2	17 $\alpha$ -ethinielestradiol
FI	Facultad de Ingeniería
F/M	Alimento/Microorganismo
g	Gramo
II	Instituto de Ingeniería
IMTA	Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
IVL	Índice volumétrico de lodos
L	Litro
m	Metro
mg	Miligramo
$\mu$ g	Microgramo
min	Minuto
ml	Mililitro
$\mu$ L	Microlitro
$\mu$ m	Micrómetro
ng	Nanogramo
N-NH <sub>4</sub>	Nitrógeno amoniacal
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
pg	Picogramos
Q	Caudal
rpm	Revoluciones por minuto
SDT	Sólidos disueltos totales
SST	Sólidos suspendidos totales
SSVLM	Sólidos suspendidos volátiles del licor mezclado
TDS	Total dissolved solids
TRC	Tiempo de retención celular
TRH	Tiempo de retención hidráulico
TRS	Tiempo de retención de sólidos
TSS	Total suspended solids
V	Volumen de operación



## Índice de tablas

<b>Tabla</b>		<b>Pág.</b>
2.1	Algunos compuestos disruptores endócrinos	12
2.2.	Características fisicoquímicas de las hormonas esteroideas	15
2.3	Concentración típica de los esteroides en los efluentes de las plantas de tratamiento y en los ríos (Moschet 2009)	18
2.4	Concentraciones de esteroides en aguas residuales obtenidas en algunas investigaciones	18
2.5	Parámetros de diseño para las variantes del sistema de lodos activados (Metcalf & Eddy 2003)	22
2.6	Tiempos de vida media de los esteroides en diferentes condiciones del tratamiento de lodos activados (Moschet 2009).	24
2.7	Características físicas y químicas de la turba (Anónimo 2005)	28
3.1	Parámetros medidos durante la etapa experimental y frecuencia de muestreo	37
3.2	Coeficientes Kd para los esteroides E2 y EE2 con diferentes masas de turba (Andreia 2011)	43
4.1	Caracterización del agua residual proveniente de la planta de tratamiento del IMTA	47
4.2	Caracterización del agua residual proveniente de la planta de tratamiento del Texcal	47
4.3	Condiciones de operación para el sistema de biofiltración	48
4.4	Reacciones bioquímicas y valores de ORP correspondientes (Gerardi 2007)	49
4.5	Condiciones de operación para el sistema de lodos activados	50
4.6	Resumen de los valores promedio de los parámetros de campo durante el sistema experimental	52

4.7	Resumen de los valores promedio de la remoción de contaminantes durante el sistema experimental	57
4.8	Fechas de muestreo de las muestras analizadas por CG/SM	58
4.9	Concentración de esteroides de las muestras analizadas.	59
4.10	Porcentaje de remoción de los esteroides durante las cuatro semanas de análisis	60
4.11	Porcentaje de remoción de los esteroides en el sistema de adsorción	62
4.12	Cantidad de masa de esteroides adsorbida en el sistema de adsorción	63
4.13	Resumen de los parámetros de adsorción en el sistema de adsorción de esteroides	65
4.14	Porcentaje de remoción y resultados del análisis de varianza del sistema experimental	66

## Índice de figuras

Figura		Pág.
2.1	Principales órganos y tejidos que forman parte del sistema endócrino (Lehninger 2008)	7
2.2	Destino de los contaminantes emergentes en el ambiente (Ikehata <i>et al.</i> 2007)	10
2.3	Estructura del núcleo esteroideo (Carey 2006)	13
2.4	Síntesis biológica de las hormonas esteroideas (Lehninger 2008)	16
2.5	Ruta de degradación de E1 (Coombe <i>et al.</i> 1966)	17
2.6	Unidades fundamentales del sistema de lodos activados	20
2.7	Diagrama del biofiltro con empaque orgánico	27
2.8	Fotografía de la turba	29
3.1	Etapas del sistema experimental	32
3.2	Diagrama del sistema de biofiltración	34
3.3	Diagrama del sistema de lodos activados	35
3.4	Extracción en fase sólida de las muestras	40
3.5	Agitación de los sistemas de adsorción	42
3.6	Isotermas de Freundlich para las hormonas E2 y EE2 (Andreia 2011)	43
3.7	Relación entre el factor Kd y la relación de masa de suelo y solución para diferentes porcentajes de compuesto adsorbido (OECD 2000)	44
4.1	Sistema de Biofiltro empacado con turba	45
4.2	Sistema de lodos activados: (izquierda) reactor aireado, (derecha) sedimentador	46
4.3	Comportamiento del pH de los dos sistemas durante la etapa de tratamiento de agua con esteroides	51

4.4	Comportamiento de la conductividad de los sistemas durante la etapa de tratamiento de agua con esteroides	51
4.5	Comportamiento de la temperatura de los sistemas durante la etapa de tratamiento de agua con esteroides	52
4.6	Remoción de DQO en el sistema de Lodos activados	53
4.7	Remoción de DQO en el sistema de Biofiltración	54
4.8	Remoción de N-NH <sub>4</sub> en el sistema de Lodos activados	55
4.9	Remoción de N-NH <sub>4</sub> en el sistema de Biofiltración	56
4.10	Remoción de SDT en los sistemas de tratamiento en la segunda etapa de tratamiento de agua con esteroides	56
4.11	Remoción de 17β-estradiol en los dos sistemas de tratamiento	59
4.12	Remoción de 17α-etinilestradiol en los dos sistemas de tratamiento	60
4.13	Remoción de 17β-estradiol en relación a la concentración del influente	61
4.14	Remoción de 17α-etinilestradiol en relación a la concentración del influente	61
4.15	Remoción de 17β-estradiol y 17α-etinilestradiol en el sistema de adsorción	62
4.16	Cantidad de masa adsorbida en el sistema de adsorción	64
4.17	Cantidad de masa adsorbida por gramo de turba en el sistema de adsorción	64
4.18	Remoción de los contaminantes evaluados en la etapa de tratamiento de agua con esteroides	66

## Resumen

Los esteroides como los estrógenos forman parte de una gran variedad de compuestos con posibles efectos contaminantes que pueden comprometer el equilibrio ecológico de organismos individuales o poblaciones ya que están considerados como compuestos disruptores endocrinos. Efectos como la feminización y la disminución de poblaciones de peces han sido observados en varias partes del mundo.

En este trabajo se estudió la remoción de los esteroides  $17\beta$ -estradiol (E2) y  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2) para evaluar el desempeño en dos sistemas de tratamiento de agua residual. La remoción se llevó a cabo empleando un sistema convencional de lodos activados y un sistema de biofiltración con turba como medio de empaque. En ambos sistemas se estableció el mismo tiempo de residencia hidráulica y fueron operados a escala laboratorio. El agua residual con la que se alimentaron los reactores fue enriquecida con los esteroides, empleando una concentración inicial de 1000 ng/L de cada esteroide. Durante el experimento los parámetros DQO,  $N-NH_4$ , SST y SDT fueron también evaluados con el objetivo de observar el desempeño para remover estos contaminantes en presencia de los estrógenos. Los resultados obtenidos muestran que en ambos sistemas la remoción de  $17\beta$ -estradiol alcanzó más del 99%. Sin embargo el esteroide  $17\alpha$ -etinilestradiol fue mejor removido en el sistema de biofiltración, alcanzando 97.84% mientras que el sistema de lodos activados removió 91.37%. En relación a la remoción de materia orgánica y nitrógeno, la DQO alcanzó 88% y 86% en el biofiltro y lodos activados respectivamente. La remoción de  $N-NH_4$  fue de 95% en ambos sistemas.

En cuanto a la cinética de adsorción que se realizó, se demostró que en el biofiltro se adsorbe más el esteroide natural  $17\beta$ -estradiol que el sintético  $17\alpha$ -etinilestradiol, 98.44% y 96.50% de adsorción en 24 horas en E2 y EE2 respectivamente. Argumentando estos resultados, se deduce que la degradación de  $17\alpha$ -etinilestradiol en el biofiltro se ve favorecida en mayor medida por el proceso de biodegradación que se atribuye a las condiciones del biofiltro que promovieron un mejor desempeño para la degradación de EE2 como el TRH, la nitrificación y el consorcio bacteriano.

El mejor porcentaje de remoción alcanzado en la remoción de EE2 en el biofiltro prueba su capacidad de ser una opción en el tratamiento de aguas con altas concentraciones de este esteroide y poder llevar a cabo pruebas a una escala mayor con el propósito de tratar efluentes de la industria farmacéutica, en donde se encuentren altas concentraciones de este esteroide en sus aguas residuales.

## Abstract

Steroids like estrogens are part of a wide range of compounds with possible contaminant effects that can compromise the ecological fitness of individual organisms or a population because they are considered as endocrine disrupting chemicals. Effects like feminisation and decline in fresh water fish populations has been observed in many parts of the world.

The removal of steroids:  $17\beta$ -Estradiol (E2) and  $17\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) was studied to assess the performance in two wastewater treatment systems. The removal was carried out employing a conventional activated sludge treatment and a filtration system, employing peat as packing media. In both systems, the same hydraulic retention time was set and operated in lab-scale. Hormones on influent wastewater were supplemented, using an initial concentration of 1000 ng/L of each steroid. During the experiment, COD, N-NH<sub>4</sub>, TSS and TDS were also monitored in order to observe the removing performance of these contaminants in presence of the steroids. Results obtained showed that in both systems, the removal of  $17\beta$ -Estradiol achieve more than 99%. Although the estrogen  $17\alpha$ -ethinylestradiol was removed better in the biofilter system, achieving 97.84% while the activated sludge treatment removed just 91.37%. Whereas the removing performance of carbon and nitrogen, COD achieve 88% and 86% for biofilter and activated sludge respectively. The removal of N-NH<sub>4</sub> was 95% in both systems.

The adsorption kinetic that was carried out shows that the natural steroid  $17\beta$ -Estradiol is better adsorbed than the synthetic  $17\alpha$ -ethinylestradiol in the biofilter system, 98.44% and 96.59% of E2 and EE2 adsorption in 24 hours respectively. According to these results, its deduced that the  $17\alpha$ -ethinylestradiol degradation in the biofilter system is subserved in greater extend by the biodegradation process that is attributed to the biofilter conditions which boost a better degradation performance for EE2 as the HRT, nitrification process and the biomass presence.

The best degradation of EE2 performance in the biofilter system proves its capacity to be an option for the treatment of wastewater with high concentration of this steroid and could develop a prototype in pilot scale to test the performance to treat effluents of pharmaceutical industry in which concentration of EE2 could be high.

# 1 Introducción

Uno de los objetivos principales en el tratamiento de las aguas residuales es disminuir o eliminar los contaminantes como materia orgánica, nutrientes, grasas y aceites etc. que están considerados un factor de riesgo para el ambiente y la salud. Sin embargo, ante el creciente aumento demográfico y mayor industrialización se han encontrado nuevos contaminantes que no habían sido estudiados ni regulados por las autoridades sanitarias y de salud, denominados contaminantes emergentes. Estos incluyen una amplia categoría de compuestos como los farmacéuticos y de cuidado personal, compuestos perfluorados, nanomateriales y compuestos disruptores endócrinos (CDE) (Sharif 2014), es decir, compuestos que interfieren en el funcionamiento normal de los procesos hormonales del sistema endócrino; otra de sus características es su baja concentración que es del orden de micro y nanogramo, lo que hace difícil su detección. Un ejemplo de estos son los esteroides naturales y sintéticos, cuya exposición puede dificultar la función gonadal, alterar el comportamiento reproductivo y reducir la fertilización y fecundación en algunas especies de peces (Sumpter 2005, Martinovic *et al.* 2007).

Las hormonas esteroideas son producidas naturalmente por los animales y los humanos, de los cuales, los esteroides más importantes son los estrógenos estrona (E1),  $17\beta$ -Estradiol (E2), y la hormona sintética  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2), así como también la testosterona, una hormona androgéna (Moschet 2009).

Uno de los estrógenos más potentes encontrado en aguas superficiales es el  $17\alpha$ -etinilestradiol, este compuesto como otros estrógenos naturales se encuentra presente en las aguas residuales hasta en concentraciones de 27 nanogramos por litro (Estrada-Arriaga 2012) y puede provocar el exterminio de poblaciones de peces en concentraciones trazas menores a seis nanogramos por litro (Kidd *et al* 2007).

Aunado a este efecto de disrupción endócrina en menores concentraciones, se ha evidenciado que durante los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales, este tipo de compuestos no es removido en su totalidad por procesos convencionales de tratamiento (Johnson 2004) ocasionando afectaciones a la fauna de los cuerpos receptores.

Un tratamiento alternativo para remover este tipo de contaminantes es la biofiltración con empaque de turba que de acuerdo a diversos estudios, se han obtenido buenos resultados en cuanto a la remoción de materia orgánica, Brooks *et al*

(1984) reportó una remoción del 84% de DQO, Buelna (1990) una remoción también de DQO del 87%, y recientemente en un estudio llevado en el IMTA, García Martínez (2012) reportó una remoción del 79% de DQO.

En el presente trabajo se estudió la remoción de los esteroides  $17\beta$ -estradiol (E2) y  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2) de las aguas residuales mediante un proceso de tratamiento no convencional constituido por un biofiltro empacado con turba, al mismo tiempo que se evaluó su desempeño con el sistema de Lodos Activados.

Las razones por las que se decidió remover los esteroides  $17\beta$ -estradiol y  $17\alpha$ -etinilestradiol de las aguas residuales empleando un bioreactor empacado con turba son:

- Las características físicas de la turba le permiten servir como soporte para formar una biopelícula que permita la biodegradación de estos compuestos.
- La turba tiene una área superficial mayor a  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  y una porosidad de 95% (García 2007) que le confiere la capacidad de adsorber y absorber, contribuyendo a la remoción de los contaminantes.
- Las características de esta tecnología biológica en cuanto a eficiencia y economía hacen de ella una alternativa adaptada al contexto socio-económico, operación, inversión y mantenimiento asociados a los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales (Buelna 1994).



## 1.1 Objetivos

### Objetivo General

Evaluar el desempeño de dos sistemas de tratamiento para la remoción de esteroides: en un sistema convencional de lodos activados y uno no convencional por medio de un biofiltro empacado con turba.

### Objetivos Particulares

Ensamblar los dos sistemas de tratamiento a nivel laboratorio

Operar los dos sistemas de tratamiento bajo las condiciones previamente establecidas

Evaluar la remoción de la DQO y  $N-NH_4$  en presencia de los esteroides

Estimar la remoción de los esteroides mediante los procesos de adsorción y absorción en la turba.

### Meta

Remover los esteroides  $17\beta$ -estradiol y  $17\alpha$ -etinilestradiol presentes en el agua residual con una eficiencia mayor al 80% a través de los sistemas de tratamiento empleados

## 1.2 Justificación

Se sabe que la principal causa de la presencia de los CDE en los sistemas acuáticos se halla en las descargas de las aguas residuales municipales, siendo la fuente principal de liberación de los estrógenos las excreciones humanas (heces fecales y orina), y el vertido incontrolado de medicamentos caducos y productos de higiene personal. Estos se descargan al ambiente sin recibir algún tratamiento y recientemente se ha estimado un aumento de ellos debido a la sobrepoblación de las áreas urbanas (Katori *et al.* 2002; Johnson *et al.* 2000; Korner *et al.* 2000).

Estas descargas llegan al sistema de alcantarillado y de ahí a las plantas de tratamiento de aguas residuales en donde son removidos solo parcialmente, quedando concentraciones traza en sus efluentes y contaminando de esta manera las aguas superficiales y los suelos, y en consecuencia alterando los ecosistemas acuáticos. Algunos de los efectos como la feminización de organismos macho ha sido observada en ríos y lagos en los cuales se vierten los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Masunaga *et al.* 2000) debido a que no fueron diseñadas con el propósito de remover este tipo de contaminantes (Petrovic *et al.*, 2003).

En México se ha detectado la presencia de esteroides en las aguas residuales municipales, Estrada-Arriaga (2012) reportó concentraciones trazas de estos contaminantes en 24 ng/L, 34 ng/L y 24 ng/L de Estrona (E1), 17 $\beta$ -Estradiol (E2) y 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) respectivamente, provenientes del canal Emisor central en la ciudad de México. González (2013) reportó una concentración de 763 ng/L de Estrona en el influente de la planta de tratamiento El cerro de la estrella, también en la ciudad de México.

En este sentido, los esteroides como E2 y EE2 con alta actividad estrogénica presentes en aguas residuales crudas y también en los efluentes de las plantas de tratamiento pueden afectar el equilibrio ecológico de organismos individuales o incluso de una población que este expuesto al contacto con el agua contaminada.

Por otro lado, se han estudiado diversos tratamientos potenciales que pueden mejorar notablemente las remociones de estos compuestos, como biorreactores con membranas sumergidas, nanofiltración, procesos de oxidación avanzada y adsorción con carbón activado. Sin embargo, la implementación de estas técnicas puede incrementar el costo del tratamiento del agua residual. Por este motivo, existe la necesidad de implementar nuevas tecnologías de tratamiento de aguas residuales tanto municipales como industriales que no incrementen en gran medida los costos del tratamiento de las aguas residuales y que no requiera de grandes modificaciones en la infraestructura de las plantas de tratamiento, para poder enfrentar nuevos retos como lo es la presencia de CDE, especialmente estrógenos naturales y sintéticos en las aguas residuales.

Con este propósito se propone implementar una tecnología de reciente aplicación adaptada a partir de los sistemas de tratamiento de filtros percoladores; la biofiltración sobre empaque orgánico, específicamente, un biofiltro empacado con turba como una alternativa viable para la eliminación de estos contaminantes, evaluando su desempeño de remoción junto con el sistema convencional más empleado para el tratamiento de aguas residuales municipales, el proceso de lodos activados.

## 2 Antecedentes

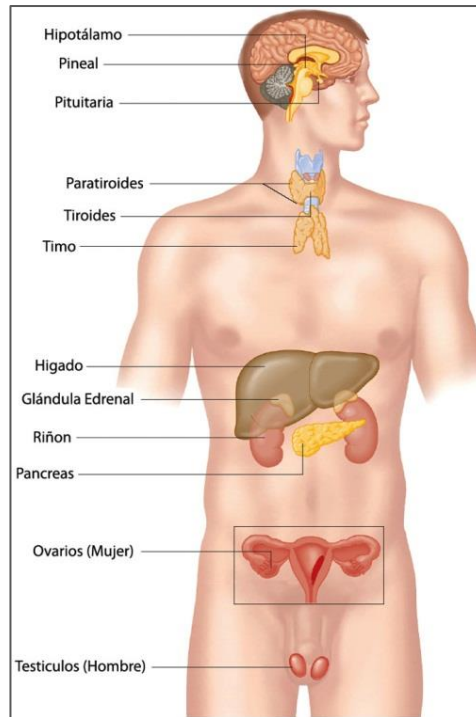
### 2.1 Sistema endócrino

Prácticamente todos los procesos de los organismos complejos están regulados por una o más hormonas; el mantenimiento de la presión arterial, el volumen sanguíneo y el equilibrio de los electrolitos; la embriogénesis; la diferenciación sexual, el desarrollo y la reproducción, el hambre y el suministro de glucosa por citar unos pocos, y es gracias a esta señalización hormonal que las actividades metabólicas se integran y coordinan para optimizar el funcionamiento de cada órgano.

Existen varias clases de hormonas en los mamíferos que se distinguen por sus estructuras químicas y sus modos de acción. Las hormonas peptídicas, aminadas e icosanoides actúan desde el exterior de las células blanco, a través de receptores de superficie, mientras que las hormonas esteroideas, de la vitamina D, retinoides y tiroideas penetran en la célula y actúan a través de receptores nucleares (Lehninger, 2008).

Las hormonas también pueden clasificarse por la forma como viajan desde el punto de su liberación hasta su tejido blanco. Las hormonas endocrinas del griego *endon*, que significa dentro y *krenin* liberar, son liberadas en la sangre y transportadas hasta las células blanco a través del organismo, las hormonas paracrinas se liberan en el espacio extracelular y se difunden hasta las células blanco vecinas. Las hormonas autocrinas son liberadas por una célula y afectan a la misma célula uniéndose a receptores de la propia célula. Una característica general que comparten todas las hormonas es que son tan potentes que no es necesario producirlas a gran escala, ya que su actividad regulatoria en el organismo se lleva a cabo a muy bajas concentraciones, por ejemplo, la concentración de algunos estrógenos en el organismo produce actividad biológica en un rango de 10 – 900 pg/mL (Schug 2013).

El sistema endócrino está comprendido principalmente por las glándulas del hipotálamo, hipófisis, tiroides, paratiroides, tejido adiposo, suprarrenales, páncreas, riñones, ovarios y testículos. En la figura 2.1 se muestra algunos de los principales órganos y tejidos que forman parte del sistema endócrino.



**Figura 2.1.** Principales órganos y tejidos que forman parte del sistema endócrino (Lehninger 2008)

## 2.2 Disrupción endócrina

La disrupción o perturbación endócrina ocurre cuando un agente altera la señalización hormonal y en cierta manera también al organismo. De acuerdo a la asociación científica mundial de investigación en endocrinología, un compuesto disruptor endócrino (CDE) es una sustancia o una mezcla de agentes químicos exógenos que puede interrumpir desde cualquier aspecto la actividad hormonal (Schug 2013).

Esta interrupción se puede llevar a cabo por diversos factores, ya que existen dos mecanismos generales de acción hormonal: las hormonas que actúan mediante un receptor en la membrana celular, es decir que actúan sin penetrar la célula, y las hormonas que penetran en la célula, uniéndose a un receptor nuclear (Lehninger 2008). La unión hormona-receptor, en el caso de las hormonas esteroideas que se

unen a un receptor nuclear, desencadenan la expresión genética y también algunos procesos psicológicos, dependiendo del receptor, la concentración de la hormona, el estado de desarrollo de la célula, tejido u organismo. Por lo general debido al mecanismo como actúan, las hormonas que llevan a cabo su función en la membrana celular tienen una actividad mucho más rápida que las que se unen a un receptor nuclear (Schug 2013).

Los CDE actúan interfiriendo en el proceso de señalización hormonal sin importar que sean similarmente estructurales o no a las hormonas. De acuerdo a Schug (2013) existen cinco mecanismos por los cuales los CDE pueden interrumpir la señalización normal en el sistema endocrino, estos son:

- i) *Los CDE se unen al receptor aumentando la señal que desencadena el proceso al unirse el receptor con la hormona.*
- ii) *Los CDE se unen al receptor nuclear bloqueando la señalización normal.*
- iii) *Los CDE interfieren en la síntesis de la hormona, aumentando o disminuyendo la cantidad normal de hormona que se requiere para la señalización.*
- iv) *Los CDE alteran el metabolismo de las hormonas o su transporte, almacenándose en los tejidos del cuerpo, y de esta manera alterando nuevamente la cantidad de la hormona en el organismo.*
- v) *Los CDE afectan los niveles de maduración del complejo hormona receptor por medio de interrupción, modulación de la expresión genética, doblamiento o transporte.*

Un aspecto crucial en el proceso de señalización hormonal es que se lleva a cabo a concentraciones muy bajas, esto es gracias a la gran especificidad que tiene la hormona hacia su receptor y que biológicamente es necesario debido a la enorme cantidad de moléculas de señalización presentes en el organismo. Esta especificidad hace posible que la hormona se una a su receptor entre un enorme número de moléculas de señalización coexistiendo (Welshons 2003), y de esta manera la célula puede reducir o eliminar la interrupción por compuestos exógenos guardados en la memoria evolutiva del organismo. Sin embargo, hoy en día se sintetizan un gran

número de compuestos nuevos. Sólo en el siglo pasado se sintetizaron más de 80 000 (Schug 2013), de los cuales algunos son tóxicos y con características disruptivas. De acuerdo al servicio CAS, "Chemical Abstracts Service", a la fecha consultada (20-septiembre 2015) existe un total de 102, 007, 664 sustancias orgánicas e inorgánicas sintetizadas (CAS 2015).

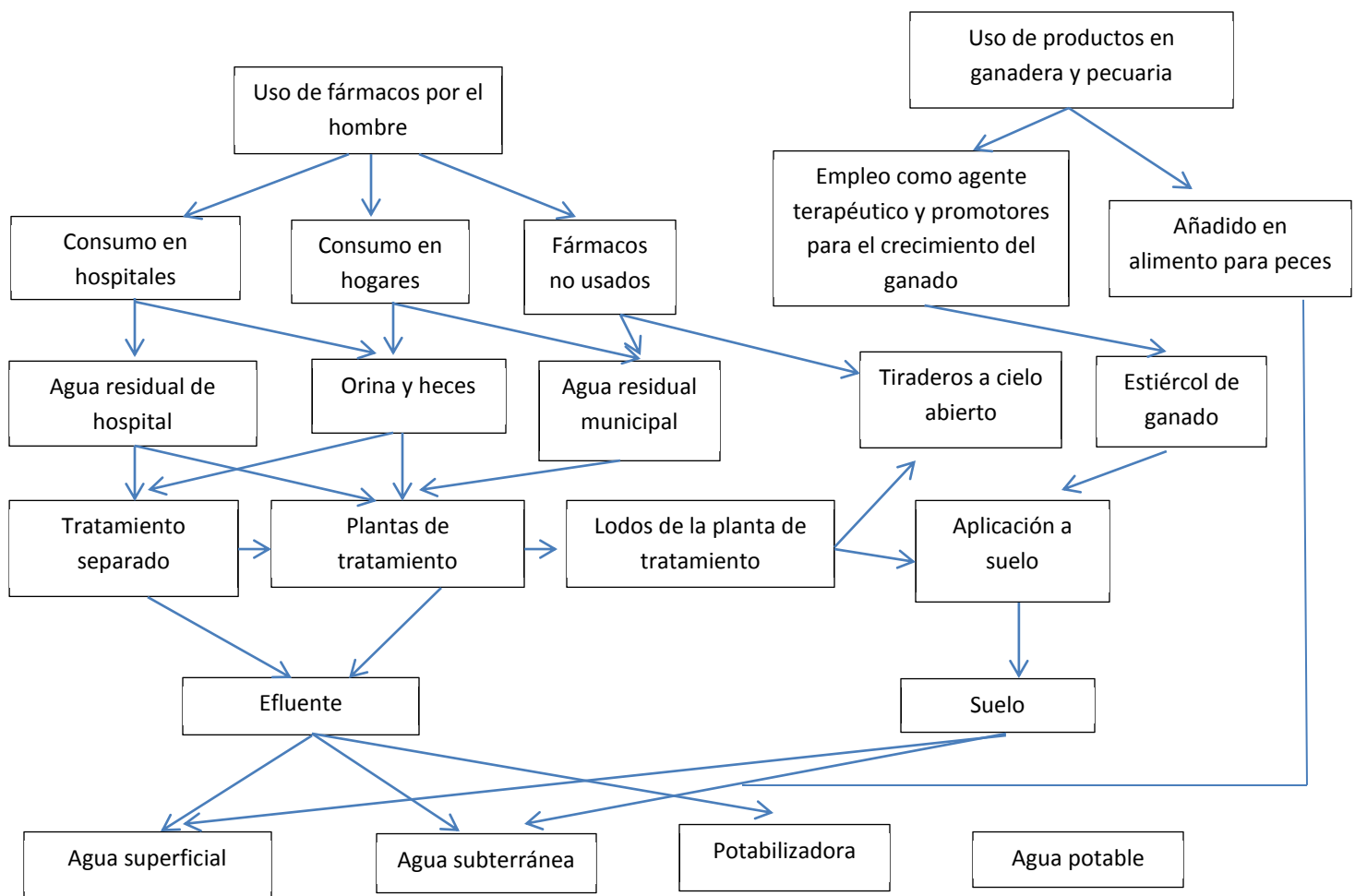
El problema de la disrupción endócrina tomó mayor controversia desde la década de los noventa por diversas asociaciones industriales y gubernamentales sobre todo en Europa y países como Estados Unidos y Japón, esto derivado del interés en estudios epidemiológicos en la vida silvestre, y particularmente por el interés sobre aquellos efectos relacionados a la salud reproductiva que se podrían presentar frente a una exposición a los CDE en la vida cotidiana (Phillips 1999), desde entonces la mayor parte de la investigación en disrupción endocrina se ha llevado a cabo con hormonas que se unen a un receptor nuclear, especialmente receptores estrogénicos.

### **2.2.1 Compuestos disruptores endócrinos**

Los CDE, que se encuentran dentro de los micro-contaminantes orgánicos, son compuestos detectados en el ambiente en concentraciones por debajo de miligramo por litro (mg/ L); que pueden ser productos químicos sintéticos, sustancias de origen antropogénico, plaguicidas, productos de desinfección, de higiene personal, etc.

Los contaminantes emergentes y por lo tanto también los CDE tienen dos características importantes: que están presentes en varios compuestos químicos que son de origen natural o sintético, que se encuentran en los hogares, trabajo, e incluso en los alimentos y agua potable (Benotti 2007). La otra característica es que son persistentes o recalcitrantes, una vez que son descargados al sistema de alcantarillado, estos contaminantes pueden experimentar una serie de procesos bioquímicos y fisicoquímicos tales como la dilución, la fotólisis, biodegradación y la adsorción en lodos y sedimentos los cuales pueden contribuir a su eliminación en el ambiente. Sin embargo, todavía están presentes en concentraciones del orden de ng/L (Desbrow *et al.* 1998). En la figura 2.2 se muestra un diagrama que describe la dispersión de estos compuestos desde su fuente hasta los cuerpos de agua contaminados.

Comenzando con el uso de fármacos principalmente en el hogar y hospitales que provoca que los excesos sean desechados por medio de las heces y orina o directamente los que no son utilizados se vierten al agua residual que llega a las plantas de tratamiento y a los lodos de desecho. Posteriormente, el efluente puede contaminar el agua superficial, el agua subterránea o llegar directamente a las plantas potabilizadoras contaminando el agua potable. De manera similar, los residuos sólidos como los lodos y los desechos que son depositados en tiraderos a cielo abierto pueden llegar al agua superficial y subterránea debido a los lixiviados de estos residuos. De igual manera los contaminantes emergentes pueden expandirse con el uso de los productos en la industria ganadera y pecuaria.



**Figura 2.2.** Destino de los contaminantes emergentes en el ambiente (Ikehata *et al.* 2007)



Los estudios sobre los CDE se han enfocado recientemente sobre los efectos de disrupción en los sistemas de reproducción por medio de interacciones entre el receptor nuclear y las hormonas andrógenas y estrógenas, se ha encontrado evidencia durante la década pasada y ahora está demostrado que los mecanismos por los cuales se puede llevar a cabo la disrupción endocrina son mucho más extensos que lo que anteriormente se conocía (Schug 2013).

Algunos otros efectos relacionados a los CDE son afectaciones al metabolismo, diabetes, obesidad, daño a la función del hígado, depresión del sistema inmune y cambios en el comportamiento (Schug 2013). En la tabla 2.1 se muestran algunos de los CDE conocidos y sus características.

**Tabla 2.1** Algunos compuestos disruptores endócrinos (Phillips 1999)

<b>Compuesto</b>	<b>Presencia y características</b>
<b>Hormonas naturales y sintéticas</b>	Hormonas naturales, añadiéndole los fármacos hormonales como los anticonceptivos orales, que son excretados por animales y humanos y están presentes en las aguas superficiales por depuración del organismo.
<b>Fitoestrógenos</b>	Son constituyentes naturales de productos alimenticios como los frijoles, germen, repollo, espinacas, soya y lúpulo. La mayor parte de estos son isoflavonoides y lignina.
<b>Micotoxinas</b>	Son producidas por el reino <i>Fungi</i> y pueden también contaminar las raíces. Un ejemplo es la Zearalenona que se encuentra comúnmente en el maíz, y es estrogénica.
<b>Pesticidas organoclorados</b>	DDT, Lindano y beta HCH son comunes y forman parte de los contaminantes orgánicos persistentes.
<b>Bifenilos policlorados</b>	Un contaminante persistente muy extendido.
<b>Polietoxilatos alquilfenólicos</b>	Son surfactantes no iónicos usados en detergentes, pinturas, herbicidas, pesticidas y plásticos. Los productos desechados como nonilfenol y octilfenol se encuentran en aguas residuales e industriales.
<b>Esteres de ftalato</b>	Ampliamente usado para recubrir de plástico el PVC.
<b>Bisfenol A</b>	Un componente plástico policarbonatado y resina epóxica usado en las latas de alimento.

## 2.2.2 Normatividad

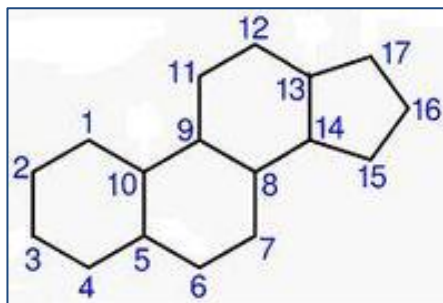
En México, la norma NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales; los contaminantes tales como: pH, DBO<sub>5</sub>, grasas y aceites, sólidos sedimentables y sólidos suspendidos totales. Sin embargo, no contempla ninguna

regulación relacionada a la concentración de los CDE en las descargas, aunque no es el único país que aún no regula este tipo de compuestos. De acuerdo a Werner (2012), “a pesar de las décadas de investigación, no existe actualmente ningún criterio de calidad en las aguas o sedimentos para la protección del hombre y la vida acuática contra la disrupción endócrina y sus efectos relacionados”.

En publicaciones recientes de organizaciones como la Organización Mundial de la Salud y la (UNEP) por sus siglas en inglés United Nations Environment Programme, mencionan una serie de compuestos disruptores endócrinos, entre los que se encuentran los químicos halogenados bioacumulativos y persistentes, los químicos de menor bioacumulación y menos persistentes, los ingredientes de pesticidas, productos farmacéuticos y de cuidado personal y otros químicos, en donde se destacan las hormonas naturales como E1 y E2 (Bergman 2012).

## 2.3 Esteroides

Los esteroides son lípidos estructurales que se hallan presentes en la membrana de la mayoría de células eucarióticas. La estructura característica de este grupo de lípidos es la del núcleo esteroideo, que consiste en cuatro anillos fusionados, tres de ellos con seis carbonos y uno con cinco, figura 2.3, este anillo es casi plano y relativamente rígido, y sus anillos fusionados no permiten la rotación alrededor de los enlaces C – C (Lehninger 2008).



**Figura 2.3** Estructura del núcleo esteroideo (Carey 2006)

Además de su papel como constituyentes de membranas, los esteroides también son los precursores de diversos productos con actividades biológicas específicas (Lehninger, 2008). Los ácidos biliares son derivados polares del colesterol que actúan como detergentes en el intestino, emulsionando las grasas de la dieta para hacerlas más accesibles a las lipasas digestivas (Carey 2006). Otro derivado del colesterol son las hormonas esteroideas, que son señales biológicas potentes que regulan la transcripción de genes específicos (Lehninger 2008), que actúan a través de la unión con un receptor nuclear.

También podemos encontrar fármacos esteroideos como la prednisolona, un corticoesteroide sintético ampliamente usado como antiinflamatorio, antialérgico y antirreumático, que parece reemplazar de manera adecuada y con ventaja a la cortisona e hidrocortisona en la medicina convencional (Magda 1984).

### **2.3.1 Hormonas esteroideas**

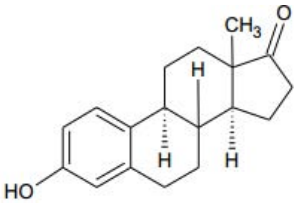
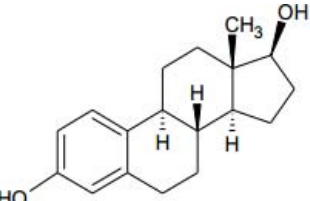
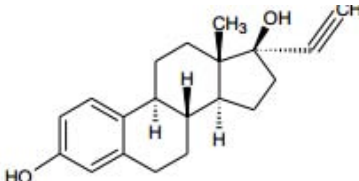
Las hormonas esteroideas son de dos tipos generales; los glucocorticoides como el cortisol, el cual afecta principalmente al metabolismo de los glúcidos, la aldosterona que regula la concentración de electrolitos en la sangre. Y las hormonas sexuales masculinas y femeninas (Lehninger 2008). La testosterona es la principal hormona sexual masculina, andrógeno, esta hormona promueve el crecimiento muscular, la gravedad de la voz, el crecimiento de vello corporal y otras características sexuales secundarias masculinas; mientras que la principal hormona sexual femenina o estrógeno es el estradiol, este es un compuesto clave en la regulación del ciclo menstrual y el proceso reproductivo, es la hormona más importante para el desarrollo de las características sexuales secundarias femeninas (Carey 2006).

Las hormonas esteroideas funcionan gracias al sistema endócrino ya que se desplazan a través del torrente circulatorio en proteínas transportadoras desde su sitio de producción hasta los tejidos blanco, donde entran en las células y se unen a proteínas receptoras altamente específicas en el núcleo, es decir, actúan por mediación de receptores nucleares que provocan cambios en la expresión genética y en el metabolismo.

## 2.3.2 Características fisicoquímicas

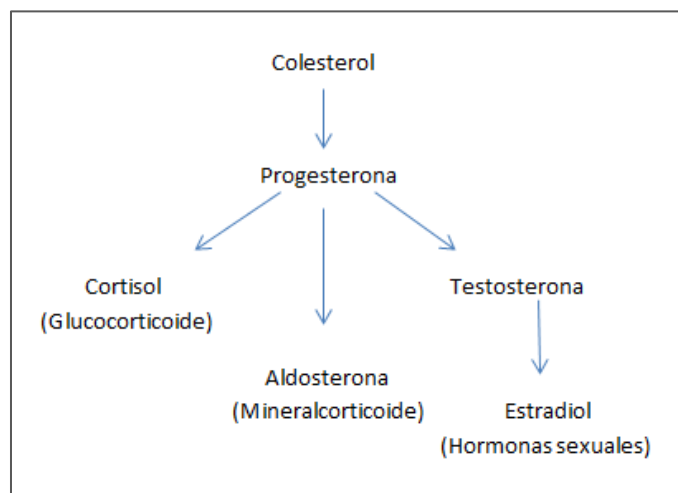
En la tabla 2.2 se muestran las principales propiedades fisicoquímicas de las hormonas esteroideas naturales, E1 y E2, y la sintética EE2. Su solubilidad en el agua es baja y presentan un alto coeficiente de partición octanol-agua ( $\text{Log } K_{wo}$ ), indicando que estos compuestos pueden adsorberse a una superficie sólida. Con estas propiedades fisicoquímicas podemos concluir que son compuestos no volátiles, hidrofóbicos no polares.

**Tabla 2.2** Características fisicoquímicas de las hormonas esteroideas

Nombre y estructura	Fórmula Molecular	Peso Molecular	Solubilidad en agua a 20 °C (mg/L)	Log $K_{wo}$
<b>Estrona</b> 	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$	270.4	13	3.13
<b>Estradiol</b> 	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$	272.4	13	4.01
<b>17 <math>\alpha</math>-etinilestradiol</b> 	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$	296.4	11.3	3.67

### 2.3.3 Síntesis biológica y degradación

Las hormonas esteroideas (hormonas adrenocorticales y hormonas sexuales) se sintetizan a partir del colesterol en varios tejidos endocrinos (Lehninger 2008), Figura 2.4.



**Figura 2.4** Síntesis biológica de las hormonas esteroideas (Lehninger 2008)

Por otro lado, las hormonas esteroideas pueden ser degradadas en el ambiente de diferentes maneras, estas incluyen sorción, volatilización, fotodegradación y la biodegradación microbiana (Omil *et al.* 2010, Casey *et al.* 2004., Cirja *et al.* 2007, Lee *et al.* 2003).

En las plantas de tratamiento de aguas residuales, los principales procesos naturales de degradación son la sorción y la biodegradación microbiana (Moschet 2009). Aunado a esto se ha estudiado la implementación de tratamientos terciarios para su remoción como oxidación con ozono (Baig *et al.* 2009), ósmosis Inversa (Khan *et al.* 2004), ultrasonido (Suri *et al.* 2008) y nanofiltración (Weber *et al.* 2008).

Una característica interesante en la degradación de estos compuestos, es que se ha reportado que la remoción de E2 con una concentración inicial de 100 µg/L fue más rápida que con 100 ng/L (Ternes *et al.* 1999). Se puede concluir que a mayor concentración inicial la remoción de este contaminante es más rápida.

La ruta de degradación de estas hormonas esteroideas no está enteramente descrita, sin embargo, es ampliamente aceptado que el primer paso de degradación de E2 es la oxidación a E1 (Moschet 2009). (Coombe *et al* 1966) propusieron una ruta de biodegradación, Figura 2.5, para la biodegradación de E1.

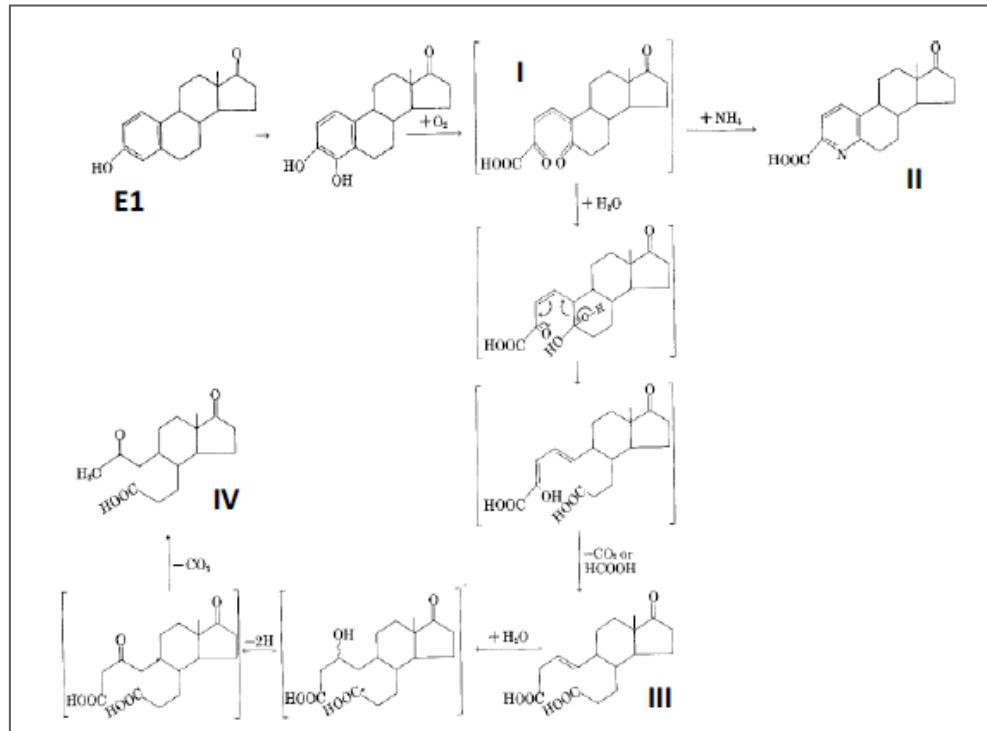


Figura 2.5 Ruta de degradación de E1 (Coombe *et al* 1966)

### 2.3.4 Presencia de hormonas esteroideas en aguas residuales

Muchos de los CDE conocidos son de origen antropogénico y las descargas de las aguas residuales son la causa principal de su presencia en ríos, arroyos y todo tipo de aguas superficiales. Las hormonas esteroideas naturales, así como las sintéticas, son encontrados en diferentes fuentes de agua, pero principalmente se detectan en mayor concentración en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, en la tabla 2.3 se muestran los intervalos de las concentraciones de E1, E2 y EE2 en un río y en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Moschet 2009).

**Tabla 2.3** Concentración típica de los esteroides en los efluentes de las plantas de tratamiento y en los ríos (Moschet 2009)

Estrógeno	Efluente en las plantas de tratamiento (ng/L)	Río (ng/L)
<b>E1</b>	nd-47	nd-3.4
<b>E2</b>	nd-64	nd-5.5
<b>EE2</b>	nd-42	nd-<5

En la tabla 2.4 se muestran las concentraciones de los esteroides E1, E2 y EE2 en aguas residuales obtenidas en algunas investigaciones, dichas concentraciones son suficientes para poder presentar disrupción endócrina (Kidd *et al* 2007).

**Tabla 2.4** Concentraciones de los esteroides en aguas residuales obtenidas en algunas investigaciones

Concentración (ng/L)			Referencia	País
<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>EE2</b>		
24	34	24	(Estrada-Arriaga 2012)	México
29	32	291	(Ye <i>et al.</i> 2012)	China
26	22	222	(Ye <i>et al.</i> 2012)	China
37	12	79	(Baronti <i>et al.</i> 2000)	Italia
37	19	95	(Joss <i>et al.</i> 2004)	Estados Unidos

Estas hormonas esteroideas constituyen gran parte de la actividad estrógenica del agua residual tratada (Chapman 2003). El E2 y el producto primario derivado de su oxidación, el E1 se presentan con frecuencia en concentraciones bajas alrededor de 10 ng/L, mientras que el EE2 se detecta con frecuencia en concentraciones hasta 0.1 ng/L (Ternes *et al.* 1999). El compuesto EE2 es la hormona esteroidea sintética encontrado con mayor frecuencia en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales.



## 2.4 Sistemas de tratamiento de aguas residuales

Los sistemas de tratamiento de aguas residuales incluyen una serie de procesos y operaciones unitarias que pueden ser físicos químicos y/o biológicos que están ampliamente denominados como tratamiento primario, secundario y terciario. El tratamiento primario comprende la remoción de sólidos por medio de una secuencia de procesos como el tamizado y la sedimentación. El tratamiento secundario o tratamiento biológico, está diseñado para reducir la materia orgánica del influente por medio de diversos sistemas como pueden ser lodos activados, filtros percoladores y filtros con membranas, y el tratamiento terciario se refiere a todos los demás procesos adicionales que se llevan a cabo después del tratamiento secundario, y este puede incluir tratamientos físicos como la filtración y la adsorción y químicos como la oxidación química y la desinfección (Oulton *et al.* 2010).

En general, los primeros objetivos que se perseguían con el tratamiento de las aguas residuales se centraban en la eliminación de la materia en suspensión, flotantes, la materia orgánica biodegradable y los organismos patógenos. Sin embargo, ante la necesidad de conservar los recursos naturales y, en muchos casos, de reutilizar el agua residual, además de la expansión constante de los campos de conocimiento sobre los principios y capacidades básicas de los diversos métodos utilizados en el tratamiento del agua residual ha ocasionado que los primeros objetivos del tratamiento permanezcan válidos hoy en día pero el grado de tratamiento ha aumentado sustancialmente y se han añadido objetivos y metas adicionales de tratamiento. La eliminación de nitrógeno, fósforo y compuestos orgánicos tóxicos son ejemplos de objetivos recientes. Otros contaminantes de interés incluyen materia orgánica refractaria, metales pesados, CDE, sólidos inorgánicos disueltos etc. (Metcalf & Eddy 2003)

De acuerdo con el inventario nacional de plantas municipales de potabilización y de tratamiento de aguas residuales en operación (CONAGUA 2013), en México existen 2 287 PTAR en el país de las cuales 722 emplean el proceso de tratamiento de lagunas de estabilización (31.57%), siendo este el más utilizado seguido del proceso de lodos activados con 699 plantas (30.56%). Sin embargo, el sistema de lodos activados es el que trata el mayor caudal en el país, 60,725.4 L/s que equivale al 57.32 % del caudal total tratado en México.

## 2.4.1 Sistema de lodos activados

El proceso de lodos activados es ampliamente usado en todo el mundo para el tratamiento de las aguas residuales tanto domésticas, municipales como industriales, ya que permite tratar un efluente grande, y no requiere de un espacio muy extenso. Además, de que es un sistema que ya se encuentra en gran medida automatizado. Una desventaja de usar este sistema es la gran cantidad de energía eléctrica que se requiere para airear los reactores biológicos.

Recientemente se ha investigado la opción de utilizar este proceso como un sistema de post-tratamiento a los efluentes del tratamiento anaerobio, ya que éste último se ha asociado a tener un menor consumo de energía y a una baja producción de lodos residuales como ventajas (Sperling 2007).

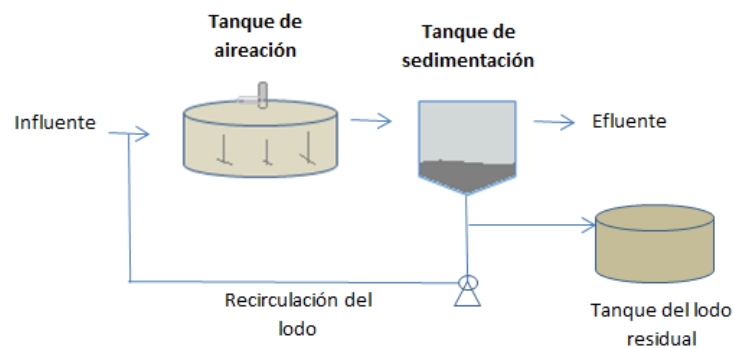
Las unidades fundamentales en cualquier sistema de lodos activados de flujo continuo son representadas en la figura 2.6

*Tanque de aeración (reactor biológico)*

*Tanque de sedimentación (sedimentador secundario)*

*Recirculación del lodo*

*Remoción del lodo residual*



**Figura 2.6** Unidades fundamentales del sistema de lodos activados

La remoción de la materia orgánica se lleva a cabo mediante reacciones bioquímicas bajo ciertas condiciones en el reactor biológico. La biomasa se desarrolla usando el sustrato presente en las aguas residuales. La sedimentación de los sólidos (biomasa), con la cual se logra un efluente final clarificado, se realiza en el tanque de sedimentación secundaria. Una parte de los sólidos que se depositan en el fondo del sedimentador es recirculado al reactor biológico con el objetivo de mantener una concentración de biomasa constante en el reactor, que es responsable de la eficiencia del sistema. La otra parte de los sólidos sedimentados, llamado lodo residual o lodo secundario, es purgada del sistema y enviada a los lechos para su posterior tratamiento.

Existen diversas variantes del proceso de lodos activados, dependiendo de sus características (Sperling 2007), de acuerdo al:

Tiempo de retención de sólidos (o a la tasa F/M) se dividen en:

- Lodos activados convencional (bajo tiempo de retención de sólidos y alto F/M)
- Aireación extendida (alto tiempo de retención celular y baja F/M)

Tipo de flujo se dividen en:

- Flujo continuo
- Flujo intermitente (SBR por sus siglas en inglés sequencing batch reactors)

Procedencia del influente al reactor biológico o sistema de lodos activados se dividen en:

- Aguas residuales crudas
- Efluente de un tanque sedimentador primario
- Efluente de un reactor anaerobio
- Efluente de algún otro proceso de tratamiento de aguas residuales.

El proceso de lodos activados es un tratamiento biológico muy flexible que puede adaptarse casi a cualquier tipo de problema, este tiene diferentes variantes las cuales operan con diferentes parámetros de operación, en la tabla 2.5 se muestran los parámetros de diseño para cada variante (Metcalf & Eddy 2003).

**Tabla 2.5** Parámetros de diseño para las variantes del sistema de lodos activados (Metcalf & Eddy 2003).

Proceso	TRS	F/M (Kg de DBO <sub>5</sub> /Kg SSVLM d)	Carga volumétrica (Kg de DBO <sub>5</sub> /m <sup>3</sup> d)	SSLM (mg/L)	TRH (h)	Qr/Q
Convencional	5-15	0.2-0.4	0.3-0.6	1500-3000	4-8	0.25-0.5
Aireación graduada	5-15	0.2-0.4	0.3-0.6	1500-3000	4-8	0.25-0.5
Reactor de mezcla completa	5-15	0.2-0.6	0.8-2.0	3000-6000	3-5	0.25-1.0
Aireación por alimentación escalonada	5-15	0.2-0.4	0.6-1.0	2000-3500	3-5	0.25-0.75
Aireación modificada	0.2-0.5	1.5-5.0	1.2-2.4	200-500	1.5-3	0.05-0.15
Contacto y estabilización	5-15	0.2-0.6	1.0-1.2	1000-3000 <sup>a</sup> 4000-10000 <sup>b</sup>	0.5-1.0 <sup>a</sup> 3-6 <sup>b</sup>	0.25-1.0
Aireación extendida	20-30	0.05-0.15	0.1-0.4	3000-6000	18-36	0.75-1.5
Proceso Kraus	5-15	0.3-0.8	0.6-1.6	2000-3000	4-8	0.5-1.0
Aireación de alta carga	5-10	0.4-1.5	1.6-1.6	4000-10000	0.5-2	1.0-5.0
Sistemas de oxígeno puro	8-20	0.25-1.0	1.6-3.3	6000-8000	1-3	0.25-0.5

a: Unidad de contacto b: Unidad de estabilización de sólidos

### 2.4.1.1 Remoción de los esteroides E1, E2, EE2 por medio de lodos activados

La degradación de los esteroides u hormonas esteroideas en las plantas de tratamiento de aguas residuales ha sido ampliamente investigada como un CDE importante que debe de ser removido antes de ser descargado al medio ambiente para evitar efectos de disrupción endócrina mencionados anteriormente (Moschet 2009)

Esta investigación sobre el mecanismo de remoción de los estrógenos en el proceso de lodos activados ha sugerido que ocurre por la sorción sobre la biomasa y la degradación por microorganismos (Birkett 2003). Se ha encontrado que la sorción de los esteroides sobre la biomasa suspendida en el licor mezclado es el principal mecanismo de remoción. La degradación biológica contribuye, pero en un menor grado (Shafer 2002).

Por otro lado, existe una gran variabilidad sobre las eficiencias de remoción de estos compuestos dependiendo de las características de los trenes de tratamiento y de la capacidad de la planta de tratamiento (Moschet 2009). En una planta de tratamiento en Alemania con sistema de lodos activados, se encontró que el 98% de los esteroides E1 y E2, así como también más del 90% de EE2 fue removido durante el proceso (Andersen *et al.* 2003). Solo el 5% fue sorbido en el licor mezclado. Ternes *et al.* (1999) excluye la adsorción en el sistema de lodos activados a partir de que sus investigaciones reportaran que casi toda la cantidad de los esteroides fueron encontrados como metabolitos y biodegradados. Por otro lado, en una planta con biorreactor de membranas sumergidas se sorbió el 80% del total de estrógenos, mientras que solo el 1% fue realmente mineralizado (Cirja *et al.* 2007).

Andersen *et al.* (2003) demostraron que la degradación de E2 y E1 se lleva a cabo principalmente en el tanque de desnitrificación y nitrificación simultáneamente, mientras que el EE2 solo se remueve en el tanque de nitrificación. Fahrbach (2006) fue el primero en aislar dos tipos de cepas bacterianas desnitrificantes a partir del licor mezclado de una planta de tratamiento de aguas residuales, que eran capaces de sobrevivir con estrógenos como única fuente de carbono y energía. No todas las bacterias son capaces de degradar EE2 cuando ésta se encuentra como única fuente de carbono y energía (Ren *et al.* 2007) reportaron que la cepa *Spihingobacterium sp JCR5* era capaz de degradar EE2 metabólicamente, así como también *Rhodococcus zopfii* y *Rhodococcus equi* (Yoshimoto *et al.* 2004)

Debido a las diferentes variantes y sistemas de tratamiento de las aguas residuales, los tiempos de vida media de los estrógenos son difíciles de determinar. En la tabla 2.6, se muestran los tiempos de vida media de degradación de E1, E2 y EE2 en procesos aerobios y tanques de desnitrificación en diferentes experimentos en plantas de tratamiento de aguas residuales.

**Tabla 2.6** Tiempos de vida media de los esteroides en diferentes condiciones del tratamiento de lodos activados (Moschet 2009).

Condiciones	Tratamiento	Tiempo de vida media de E1/min	Tiempo de vida media de E2/min	Tiempo de vida media de EE2/min	Concentración inicial (ng/L)
Aerobio	Lodos activados	2.5	1.3	336	500
Aerobio	Lodos activados	6.2	2.9	126	500 <sup>a</sup>
Aerobio	Lodos activados	45	2.1	nd <sup>b</sup>	1000
Desnitrificante	Lodos activados	72	2	5940	500
Desnitrificante	Lodos activados	33.3	2.2	834	500 <sup>a</sup>
Desnitrificante	Membranas sumergidas	8.7	3.6	336	500 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>: La concentración inicial de EE2 fue 100 ng/L

<sup>b</sup>: No degradada

La biodegradación de los esteroides E1, E2 y EE2 en un reactor biológico también puede estar influenciada por el tiempo de retención celular. Con bajos tiempos de retención celular, la biodegradación de los estrógenos es baja debido a que existe un tiempo corto de contacto entre los compuestos y los microorganismos (Jacobsen *et al.* 1993). Clara *et al.* (2005) y Zhou *et al.* (2009) determinaron que con altos tiempos de retención celular se puede permitir una mayor biodegradación de los compuestos y lo atribuyeron a una formación de microorganismos degradantes específicos, por ejemplo, los microorganismos desnitrificantes.

Layton *et al.* (2000) investigó la influencia que tiene la temperatura en la remoción de los esteroides y concluyó que a mayores temperaturas se acelera el proceso de degradación de E1 y E2, mientras que para EE2 esta no tuvo ningún efecto. De Mes *et al.* (2005) demostró que la eficiencia de remoción de los esteroides está relacionada con un mayor tiempo de retención hidráulico (TRH) y con el tiempo de retención de sólidos (TRS); un TRH mayor significa que existe más tiempo para llevarse a cabo la degradación, mientras que un mayor TRS mejora la capacidad de adaptación de bacterias específicas (Koh *et al.* 2008), esto es especialmente importante para bacterias con baja tasa de crecimiento como las nitrificantes.

El menor tiempo de vida media para la degradación de E2 y E1 en un biorreactor con un sistema de membranas sumergidas comparado con la de lodos activados, tabla 2.6, se debe al mayor TRS y a un menor tamaño del flóculo, lo que le da mayor área específica de contacto (Joss *et al.* 2004)

Otro factor importante a considerar es la materia orgánica, que puede medirse como Carbono orgánico total (COT). El COT en el agua también puede influenciar la eficiencia de remoción. Joss *et al.* (2004) concluyeron que el COT elevado en el efluente inhibe la degradación de E1 y E2 debido a que la materia orgánica fácilmente biodegradable es utilizada primero como sustrato por la biomasa.

Un resultado interesante sobre la remoción de los esteroides es que mientras la eficiencia de remoción de estos compuestos en una planta de tratamiento que trata aguas residuales municipales fue de alrededor de 84%, en una planta de lodos activados para tratamiento de aguas industriales fue apenas del 4% (Layton *et al.* 2000). Esto llevó a la conclusión de que en las plantas municipales, la degradación de los estrógenos por degradación microbiana se llevó a cabo gracias a que los microorganismos habían degradado estos compuestos durante años. Por otra parte, en el efluente de la planta industrial no había un flujo de los estrógenos constante y por este motivo no lograron adaptarse.

Una característica importante en el estudio de la remoción de los estrógenos es que estos son excretados por los humanos y animales en forma de conjugados, generalmente glucoronidos y sulfatos, y entran a las plantas de tratamiento en su mayor parte de esta forma. Los glucoronidos son disociados a estrógenos en los lodos activados en una reacción que se completa en menos de una hora (Joss *et al.* 2004). Adler *et al.* (2001) demostraron que la forma conjugada de los estrógenos conforma cerca del 50% de la concentración total de estrógenos en los influentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales. De cualquier manera, estos conjugados no se

toman en cuenta para la cuantificación de los estrógenos y su relevancia aún no es muy clara.

## **2.4.2 Biofiltración sobre cama orgánica**

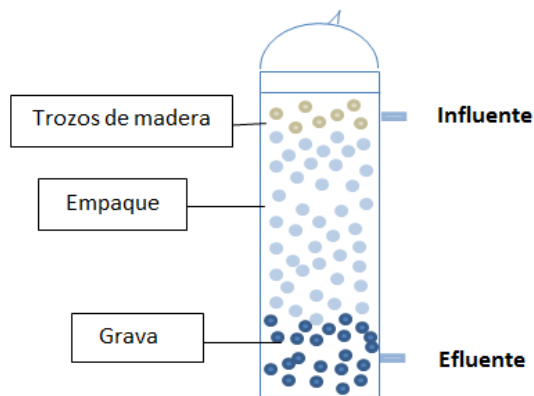
Dentro de los procesos aerobios de tratamiento de biomasa fija se encuentra los filtros percoladores, los filtros de pretratamiento, los reactores biológicos rotativos de contacto (biodiscos) y los reactores de nitrificación de lecho fijo. De estos procesos, el más ampliamente usado es el de filtros percoladores. Este proceso consiste en un lecho formado por un medio sumamente permeable al que se adhieren los microorganismos y a través del cual se filtra el agua residual. El medio filtrante consiste generalmente en piedras cuyo tamaño oscila de 2.5 a 10 cm de diámetro, la profundidad del lecho varía con cada diseño particular, generalmente de 0.9 a 2.4 m con una profundidad media de 1.8 m. Recientemente, los filtros percoladores también son empacados con medios filtrantes plásticos, con profundidades de 9 a 12 m. El lecho del filtro es generalmente circular y el líquido a tratar se rocía por encima del lecho mediante un distribuidor giratorio (Metcalf & Eddy 2003).

La biofiltración sobre cama orgánica es una tecnología de reciente aplicación que está adaptada a partir de los filtros percoladores en el cual el material de empaque está constituido por algún medio orgánico como trozos de madera, bambú, paja y turba (García 2007).

Este es un proceso de tratamiento físico y biológico en el cual, de forma general, el influente percola a través de una cama de material poroso orgánico de forma lenta lo cual permite la colonización de la cama por microorganismos adaptados a los componentes presentes en el agua residual. Los microorganismos forman una biopelícula que se transforma en el principal instrumento de depuración (García 2007).



Este biofiltro se compone de tres capas figura 2.7: en el fondo, una capa de grava gruesa seguida por una capa de material de soporte o empaque y en la parte superior una capa de trozos de madera. La capa de grava retiene la cama orgánica y permite una buena distribución del aire, la capa de trozos de madera ayuda favoreciendo en la distribución homogénea del influente sobre la superficie de la cama orgánica. Un tubo es introducido en la parte inferior del biofiltro para desaguar el efluente tratado, mientras que otro tubo introduce el agua residual cruda en la parte superior del biofiltro.



**Figura 2.7** Diagrama del biofiltro con empaque orgánico

## 2.4.2.1 Utilización de biofiltros empacados con turba

### 2.4.2.1.1 Características del material de relleno

La turba es un material orgánico compuesto de carbohidratos, minerales y un grupo de sustancias identificadas como ácidos húmicos y fúlvicos (humus), entre otros componentes. Esta materia vegetal parcialmente fosilizada, es generalmente de color café oscuro, y se forma con poca oxidación y abundante agua, en lugares donde la velocidad de acumulación de la materia vegetal es más grande que la descomposición. Es un material complejo constituido principalmente de lignina y celulosa (García 2007).

La turba posee una combinación de sustancias químicas, así como también propiedades físicas tal como la absorción, un volumen de turba saturada puede estar constituido hasta por un 98% de agua, adsorción y decoloración que ayudan en la remoción de contaminantes. Tiene un área superficial  $>200\text{m}^2/\text{g}$  y una porosidad de 95% que le confieren la capacidad de ser utilizada como soporte para la formación de biopelículas donde puede ocurrir la biodegradación microbiana (Couillard 1994). En la tabla 2.7 se muestran algunas características físicas y químicas de la turba.

**Tabla 2.7** Características físicas y químicas de la turba (Anónimo 2005)

Características físicas	
Contenido de humedad	40-55%
Densidad	0.12-0.5 g/cm <sup>3</sup>
Capacidad de absorción hídrica	10 veces su peso
Características químicas	
pH	3.2 - 4
Materia orgánica	85 – 94%
Cenizas	2 – 6 %
Nitrógeno	0.6 – 2 (mg/L)
Calcio	6.4 – 9.6 (mg/L)
Magnesio	4.3 – 6.1 (mg/L)
Potasio	3 – 5 (mg/L)
Sodio	11 – 15 (mg/L)

La capacidad de absorber grandes cantidades de agua se debe a la conformación y estructura celular de las fibras que constituyen gigantescas esponjas con gran capacidad para retener la humedad. Los niveles superficiales están conformados por fibras todavía no alteradas, que mantienen la estructura de los tejidos. En la figura 2.8 se muestra una fotografía de la turba (Couillard 1994).



**Figura 2.8** Fotografía de la turba

#### **2.4.2.1.2 Remoción de contaminantes en biofiltros empacados con turba**

En lo que respecta a biofiltros empacados con turba, se han realizado varios estudios. Garzon-Zúñiga *et al.* (2002) estudiaron el tratamiento de aguas residuales provenientes de una granja porcícola usando biofiltros empacados con turba, y demostraron que este sistema es eficiente obteniendo altos porcentajes de eliminación: para la DQO del 97%, para la DBO<sub>5</sub> del 99%, para el N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> del 99% y para los sólidos suspendidos totales del 99%.

Mejía (2013) reportó una remoción de color aparente de 38.9% y color verdadero de 31.8% mediante un sistema de biofiltración empacado con turba para la remoción de colorantes tipos azo en efluentes de la industria textil, además una eficiencia de remoción de: DQO de 56%, Nitrógeno total de 33.3% y Nitrógeno amoniacal de 41.8%.

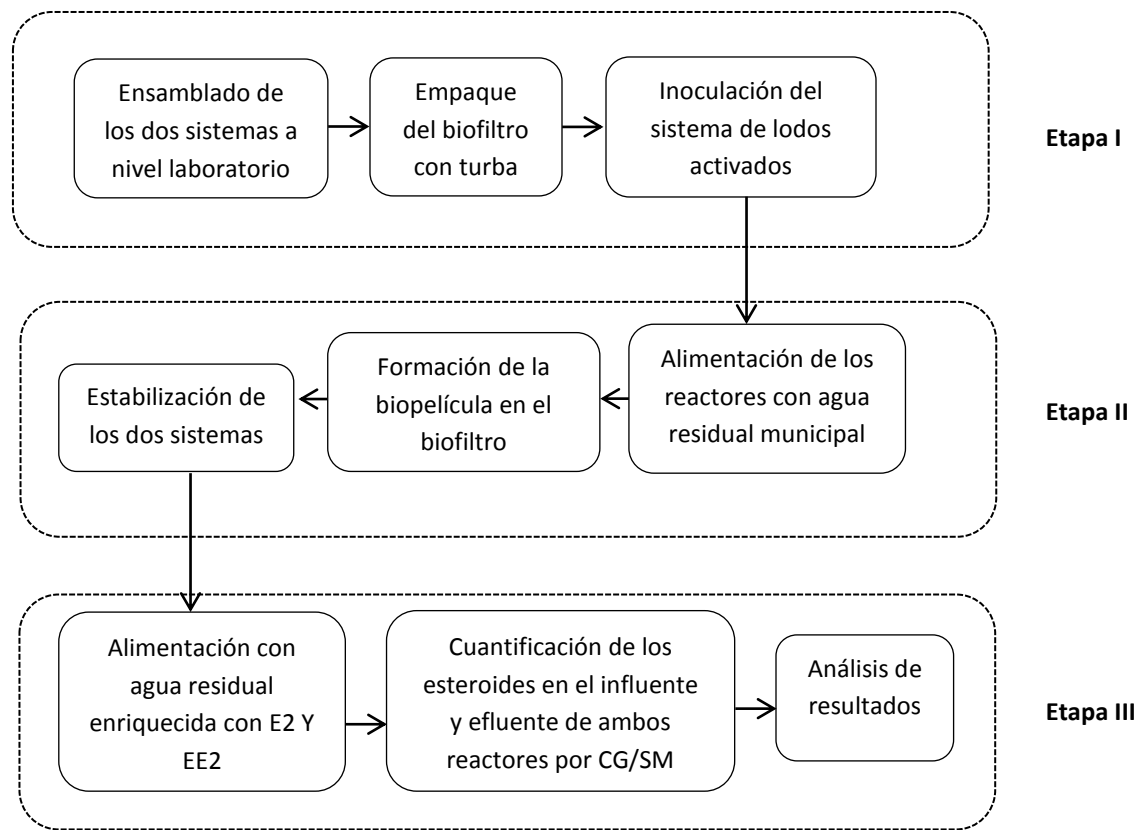
Lens *et al.* (1994) utilizaron biofiltros empacados con turba y trozos de madera para determinar la capacidad de remoción para el tratamiento de aguas residuales municipales domésticas. Los resultados obtenidos demostraron que la turba y los trozos de madera tienen una buena capacidad en la desinfección de bacterias fecales, la eliminación de sólidos suspendidos fue de 91%, DQO de 50%, DBO<sub>5</sub> de 99% y de 93% de N-NH<sub>4</sub>.

## 3 Parte experimental

### 3.1 Etapas de la investigación experimental

El procedimiento experimental planteado para este trabajo de investigación se realizó en tres etapas como se representa en la figura 3.1.

- En la primera se llevó a cabo el diseño y ensamble a nivel laboratorio de los dos sistemas de tratamiento (biofiltro empacado con turba y el sistema de lodos activados), la cual consistió en realizar pruebas hidráulicas, empacar el biofiltro con turba y la inoculación del sistema de lodos activados.
- La segunda etapa consistió en evaluar los dos sistemas experimentales para el tratamiento del agua residual con los esteroides E2 y EE2. Ésta evaluación se subdividió en dos periodos, en el primer periodo se llevó a cabo el arranque y estabilización de los dos sistemas de tratamiento, en la cual se alimentaron los reactores con agua residual municipal para poder formar la biopelícula en el biofiltro y alcanzar una remoción mayor o igual al 80% de DQO en ambos reactores y el segundo periodo consistió en la alimentación de los reactores con agua residual enriquecida con los esteroides.
- La tercera etapa consistió en evaluar la eficiencia de los dos sistemas de tratamiento, a partir de la cuantificación de los esteroides en el influente y efluente de cada reactor.



**Figura 3.1** Etapas del sistema experimental

### 3.2 Ensamblaje y operación de los dos sistemas de tratamiento

Los dos prototipos experimentales para el tratamiento del agua residual enriquecida con E2 y EE2 fueron implementados en la planta piloto de tratamiento de aguas residuales del Instituto Mexicano de Tecnología del agua (IMTA).

Con el objetivo de operar los dos sistemas de tratamiento en paralelo, se decidió comenzar a ensamblar y a alimentar el biofiltro empacado con turba dos meses antes de arrancar el sistema de lodos activados, con el propósito de que se pudiera formar la biopelícula y eliminar también los ácidos húmicos que contiene la turba y que generan un aumento de la DQO en el efluente (Garzón-Zúñiga 2011).

### 3.2.1 Sistema de Biofiltración

EL sistema experimental estaba integrado por un reactor de acrílico cilíndrico con un radio de 10 cm y una altura de 82 cm, el cual estaba compuesto por una capa de 10 cm de grava con un diámetro de partícula promedio de 1.3 cm en la parte inferior y sobre esta capa se colocó el empaque de turba de 58 cm de altura, que ocupó un volumen en la columna de 4.55 L, y finalmente, en la parte superior se dejó un espacio vacío de 14 cm con dos orificios para que pudiera haber un intercambio de aire natural entre el interior y el exterior del reactor.

Para determinar el volumen de operación del biofiltro, se tomó en cuenta el volumen de espacios vacíos en la capa de la grava así como también de la turba que se midió mediante una probeta, y el volumen que ocupaba la turba en el reactor ecuación 1.

$$V_{op} = V_{emp} - \text{Volumen de espacios vacíos} \quad (1)$$

Dónde:

$$V_{op} = \text{Volumen de operación (L)}$$

$$V_{emp} = \text{Volumen ocupado por el empaque en este caso turba (L)}$$

Una vez calculado el volumen de operación, es decir el volumen total ocupado por el agua residual en tratamiento dentro de la columna, se empleó la ecuación 2 para determinar el tiempo de retención hidráulica (TRH).

$$TRH = V/Q \quad (2)$$

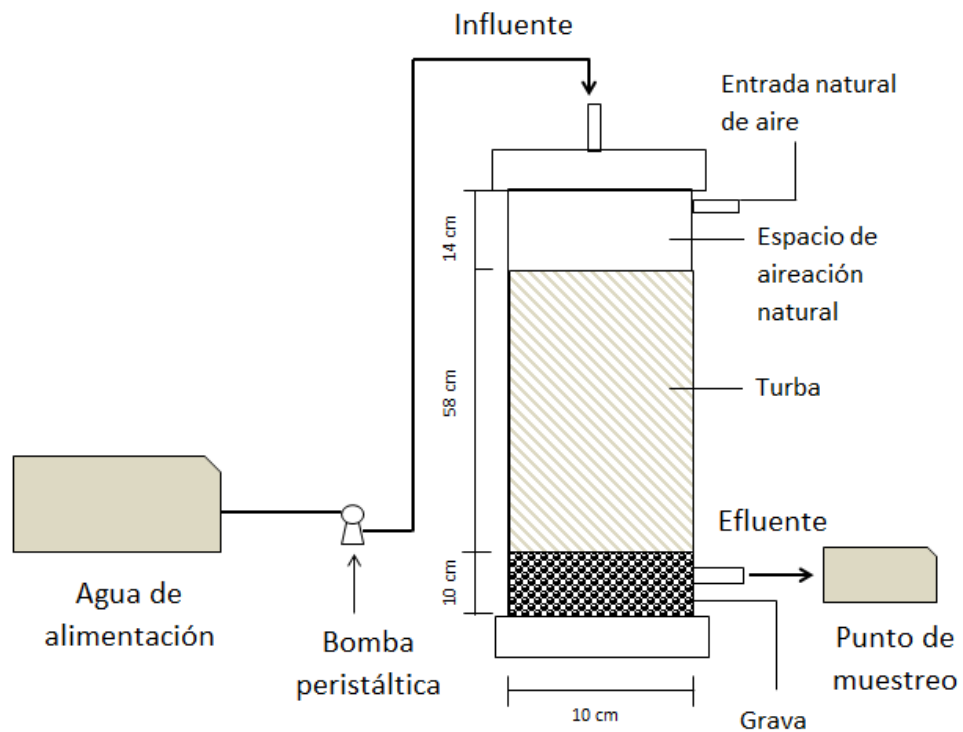
Dónde:

TRH= Tiempo de residencia hidráulica (h)

V= Volumen de operación (L)

Q= Caudal (L/h)

El caudal de alimentación del biofiltro siguió un flujo descendiente que fue controlado mediante una bomba peristáltica Cole Parmer con Cabezal MasterFlex Easy-Load utilizando manguera MasterFlex del número 16, a una velocidad de 2 mL/min. En la figura 3.2 se muestra el diagrama del sistema experimental de biofiltración.



**Figura 3.2** Diagrama del sistema de biofiltración



### 3.2.2 Sistema de Lodos Activados

Para el sistema de lodos activados, se decidió operarlo bajo condiciones de aireación extendida, con el objetivo de comparar este sistema con el de biofiltración con empaque de turba con un tiempo de residencia hidráulica de 25.8 horas.

Este sistema estaba integrado por un reactor aireado de acrílico de mezcla completa con un volumen de operación de 4.66 L con las siguientes dimensiones: largo 20 cm, ancho 15 cm, profundidad 44 cm. Mediante la ecuación 2 se determinó el caudal requerido para igualar el tiempo de residencia hidráulica al del biofiltro, 3 mL/ min, que se controló mediante una bomba peristáltica Cole Parmer con Cabezal MasterFlex Easy-Load utilizando manguera MasterFlex del número 16.

Además, el sistema contaba con un sedimentador de 20 cm de altura y 7 cm de diámetro con un volumen de 0.77 L, en la figura 3.3 se muestra el diagrama del sistema de lodos activados.

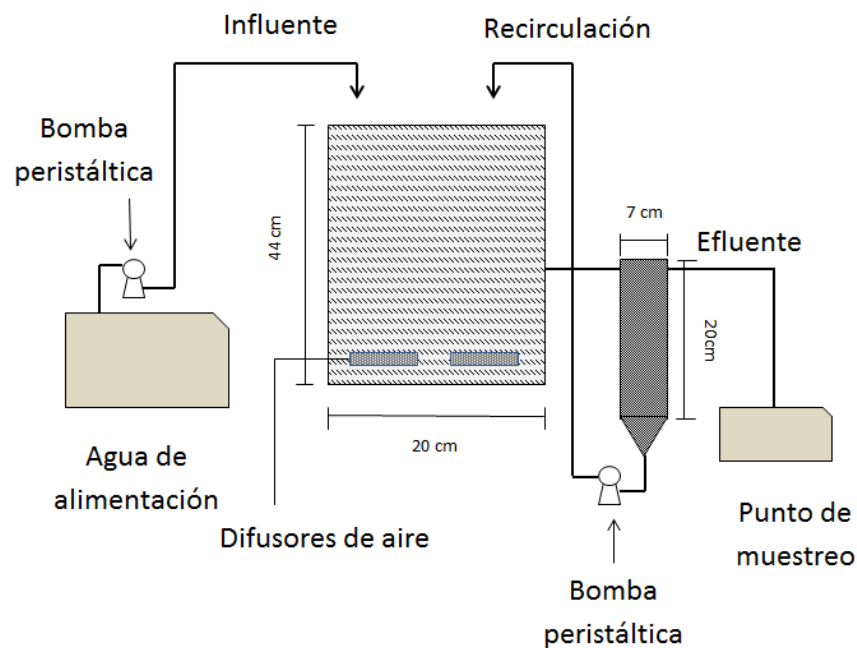


Figura 3.3 Diagrama del sistema de lodos activados

La inoculación del sistema se llevó a cabo con lodos de purga de la planta de tratamiento de aguas residuales del IMTA, la cual también trabaja en condiciones de aireación extendida. La recirculación de lodos se llevó a una relación del 150%; 4.5 mL/min.

### **3.3 Agua residual de alimentación**

El agua residual utilizada para el sistema experimental del biofiltro, fue obtenida inicialmente de la planta de tratamiento de aguas residuales del IMTA. Sin embargo, esta tenía una concentración baja de DQO (como promedio 62.33 mg/L), que no era suficiente para obtener una carga orgánica deseada con un caudal de 2 mL/min, por este motivo se optó por trabajar con agua residual de la planta de tratamiento de la unidad habitacional del Texcal, en Jiutepec Morelos cuya DQO promedio fue de 264.21 mg/L. Para el sistema de lodos activados se utilizó agua procedente de la planta de tratamiento del Texcal desde el inicio de la experimentación.

Una vez estabilizados los dos sistemas de tratamiento, es decir cuando alcanzaron una remoción de DQO del 80% o mayor, el agua residual de alimentación se enriqueció con los esteroides E2 y EE2, con estándares marca Sigma Aldrich, a una concentración de 1000 ng/L. La alimentación de los reactores con agua residual enriquecida con los esteroides comenzó a partir del día 100 en el biofiltro empacado con turba y en el día 36 en el sistema de lodos activados a pesar de que la remoción de DQO establecida se alcanzará al día 63 en el sistema de biofiltración y en el día 2 en el sistema de Lodos activados, debido a un retraso con la compra de material para el muestreo y procesamiento de la muestra para análisis por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

### **3.4 Seguimiento de los sistemas experimentales**

Para llevar a cabo el análisis de la remoción de contaminantes y de las condiciones de operación de los rectores, se midieron los parámetros de operación señalados en la tabla 3.1. Estos análisis fisicoquímicos se realizaron con base a los métodos estandarizados para aguas residuales.

**Tabla 3.1** Parámetros medidos durante la etapa experimental y frecuencia de muestreo

Parámetro	Método estandarizado	Frecuencia	Punto de muestreo
pH	Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 4500 USEPA	2 veces por semana	Influente/Efluente
DQO (mg/L)	Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 5229H8000 USEPA	2 veces por semana	Influente/Efluente
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 8038 USEPA	2 veces por semana	Influente/Efluente
Conductividad (µs/cm)	Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 8160 USEPA	2 veces por semana	Influente/Efluente
SDT (mg/L)	Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 2510 USEPA	2 veces por semana	Influente/Efluente
E2 y EE2 (ng/L)		1 vez por semana	Influente/Efluente
IVL (mL/g)		1 vez al mes	Reactor de lodos activados
SSV (mg/L)		1 vez al mes	Reactor de lodos activados
ORP (mV)	Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 10228 USEPA	2 veces al mes	Biofiltro

El pH de las muestras se midió de acuerdo al método electrométrico que se basa en la medición de la fuerza electromotriz de una celda electroquímica, que consta de la muestra, un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia.

La DQO se midió de acuerdo al método estandarizado mencionado que se basa en el principio de que los compuestos orgánicos e inorgánicos que son oxidados con una mezcla de ácido crómico y sulfúrico a ebullición. La muestra se coloca a reflujo en una disolución de ácido fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Después de la digestión el dicromato no reducido se mide espectrofotométricamente

para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente.

El  $\text{N-NH}_4^+$  se midió de acuerdo a la técnica mencionada, en la que se emplea el reactivo nessler, en el cual el alcohol polivinílico presente, que es un agente dispersante, ayuda a la formación de color en la reacción que ocurre con el nitrógeno amoniacal y otras aminas con el reactivo nessler. El color amarillo formado es proporcional a la concentración de nitrógeno amoniacal.

La conductividad medida, de acuerdo al método empleado, mide la resistencia que existe en un área que es físicamente medida por la sonda. El principio consiste en que se aplica cierto voltaje sobre los electrodos y este voltaje disminuye debido a la resistencia de la solución. Esta disminución es usada para medir la conductividad por cada centímetro.

El análisis de los SDT se llevó a cabo mediante una estimación de acuerdo a la misma técnica empleada para medir la conductividad, desde el punto de vista de que a partir del parámetro de conductividad se puede determinar una estimación de los SDT presentes. El agua que tiene valores de conductividad entre 10-200 contiene entre 10-150 g/L de SDT.

El IVL medido en el reactor de lodos activados fue desarrollado por Mohlman como lo cita Rossle *et al* (2009), y se basa en las propiedades de los sólidos suspendidos del licor mezclado. El IVL cuantifica el volumen de estos lodos expresados en unidades de mL/g. Se mide como la altura, expresada en mL de la interface de los sólidos después de sedimentar el licor mezclado del biorreactor durante 30 min, en un cilindro graduado de 1000 mL, dividido por la masa de sólidos expresada en g.

El método para medir los SSV en el Licor mezclado y en el efluente de los reactores, se basa en el principio de la medición cuantitativa de los sólidos así como la cantidad de materia orgánica contenidos en el agua mediante la evaporación y calcinación de la muestra filtrada, en donde los residuos son pesados y sirven como base para el cálculo del contenido de estos.

La medición del ORP está basada en que el electrodo es una sonda de dos electrodos que hace una medición potenciométrica. El electrodo de ORP es un donador o aceptor de electrones basado en la solución de ensayo.

Los equipos empleados para los análisis fisicoquímicos anteriormente mencionados fueron: espectrofotómetro marca HACH modelo DR/2400, digestor marca HACH DRB

200, multiparámetro marca HACH modelo SENSION 156, mufla LINDBERG/BLUE y un ORP Testr 10.

### **3.5 Determinación de la remoción de esteroides por medio de CG/SM**

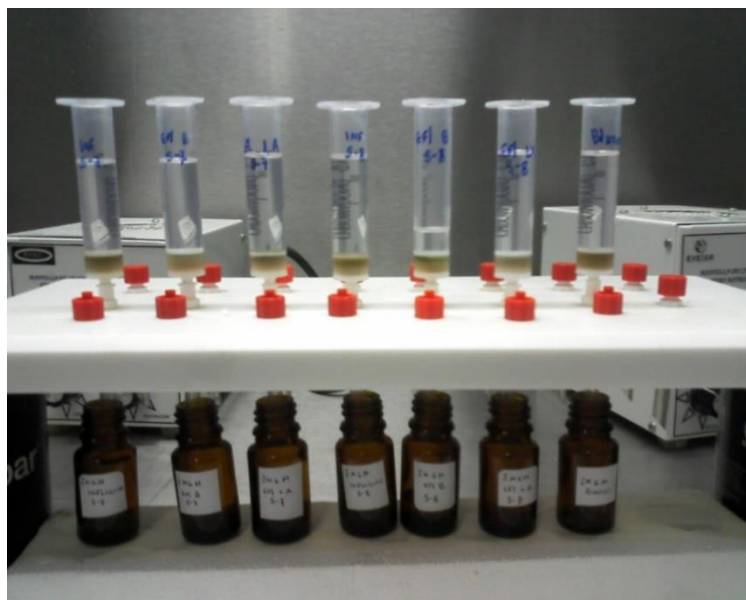
Para llevar a cabo el análisis de la remoción de los esteroides, se tomó una muestra semanal de 1L del influente y 1 L en ambos efluentes con un día de diferencia entre el influente y los efluentes, por un periodo de un mes. Cada muestra se filtró mediante filtros Whatman 934-AH de 1.5  $\mu\text{m}$  con ayuda de vacío. Las muestras se mantuvieron en refrigeración a 4<sup>o</sup>C hasta su posterior análisis.

Antes de analizar las muestras y llevar a cabo la inyección de los analitos al cromatógrafo, se llevó a cabo la extracción en fase sólida de las muestras como lo describe Vallejo-Rodríguez *et al* (2011).

Con la ayuda de un manifold de vacío, se acondicionaron los cartuchos chromabond C<sub>18</sub> de 5 mL de 500 mg haciendo pasar una alícuota de 5 mL de metanol grado HPLC y posteriormente 7 mL de agua destilada a pH 3 (acidificada con ácido sulfúrico). Posteriormente, se pasó la muestra a analizar por el cartucho con la ayuda de vacío.

Una vez extraída la muestra en la fase sólida del cartucho, se dejó secar por un lapso de una hora y finalmente se eluyó con 5 mL de diclorometano que posteriormente se recuperaron en viales de 5 mL.

Las muestras fueron reducidas con la ayuda de un rotaevaporador; se evaporó el excedente de diclorometano hasta llegar a un volumen aproximado de 1 mL, que se trasvasó a viales de 1.5 mL. Sobre este vial, se reduce la muestra mediante un flujo suave de nitrógeno. Una vez reducidas, se llevó a cabo la derivatización del analito mediante la resuspensión del extracto en 100  $\mu\text{L}$  de piridina y 100  $\mu\text{L}$  de N, O-Bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) + 1% de Trimethylchlorosilane (TMSC). En la figura 3.4 se muestra la extracción en fase sólida de algunas de las muestras.



**Figura 3.4** Extracción en fase sólida de las muestra

De acuerdo a la técnica descrita por Vallejo-Rodríguez *et al* (2011), las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N y un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5975. La inyección (1  $\mu$ L) se realizó en el modo splitless a una temperatura de 280 °C. La mezcla de compuestos se separó en una columna capilar HP 5MS de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25  $\mu$ m de grosor de película con helio como fase móvil a un flujo de 1 mL/min mediante un programa de temperatura que inició en 120 °C por 2 min, luego se elevó a razón de 15 °C/min hasta llegar a 250 °C y finalmente se incrementó a 5 °C/min hasta llegar a 300 °C manteniéndose por 5 minutos. La línea de transferencia se mantuvo a 310 °C para evitar la condensación. Los espectros de masas se obtuvieron por impacto electrónico a 70 eV con una fuente de ionización a 200 °C.

### 3.6 Cinética de adsorción

En base a la metodología descrita por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico, por sus siglas en inglés, OECD (2000) *Guideline for the testing of chemicals, Adsorption-Desorption using a batch equilibrium method*. La experimentación para el estudio de la adsorción-desorción en diferentes tipos de suelos empleando un sistema por lotes en equilibrio, consiste en tres etapas. La primera de ellas es el estudio preliminar en el cual se lleva a cabo la determinación de

la proporción entre la solución y la cantidad de suelo, el tiempo de equilibrio para la adsorción, la cantidad de la sustancia adsorbida en el equilibrio, la adsorción de las sustancias en las superficies de los vasos de precipitados y su estabilidad en el periodo de experimentación. La segunda etapa consiste en el estudio de la adsorción con cinco diferentes tipos de suelos y la determinación de los coeficientes  $K_d$  y  $K_{oc}$ . En la tercera etapa se determinan las isotermas de adsorción de Freundlich para determinar la influencia de la concentración en el fenómeno de adsorción en suelos y el estudio de la desorción del compuesto.

En este estudio de adsorción de esteroides en turba, solamente se llevó a cabo la determinación de la cantidad de esteroides adsorbida en la turba en un tiempo de 24 horas. La proporción entre la cantidad de suelo (turba) y de solución fue de 1/25 (30 g de turba/750 mL de solución con los esteroides). La concentración inicial de la solución fue de 100  $\mu\text{g/L}$ .

El experimento realizado consistió en seis sistemas, cinco vasos de precipitados con la proporción de turba y solución (1/25) y un blanco (vaso de precipitados con 750 mL de solución pero sin turba). Los cinco sistemas que contenían turba se mantuvieron en agitación a 120 rpm, deteniendo cada sistema para tomar la muestra a diferentes tiempos; 1 h, 2h, 4h, 8h y 24 h. El blanco se mantuvo en agitación por 24 horas.

La preparación de los sistemas antes de comenzar el conteo del tiempo para cada sistema consistió en: depositar los 30 g de turba en cada vaso de precipitados de 1L, posteriormente, se incorporaron 700 ml de solución de  $\text{CaCl}_2$  (0.01 M), con el objetivo de minimizar el intercambio iónico como interferencia para la adsorción. El pH de la solución de  $\text{CaCl}_2$  se midió antes e inmediatamente después del contacto con la turba, encontrando que se acidificaba rápidamente. (pH antes del contacto con la turba: 6.29, pH después del contacto con la turba: 4.71). Posteriormente, se pusieron en agitación (120 rpm) y se agregaron 50 mL de la solución sintética con una concentración de los esteroides de 1500  $\mu\text{g/L}$ , de tal manera que la concentración inicial en cada sistema fuera de 100  $\mu\text{g/L}$ .

Una vez que los sistemas contenían tanto la turba como la solución de los esteroides comenzó el conteo del tiempo hasta el momento en que se tomó la muestra; se retiró el vaso de precipitados en cada tiempo (1 h, 2h, 4h, 8h y 24 h) y se filtró la muestra, primero con una criba y posteriormente con filtros Whatman 934-AH de 1.5  $\mu\text{m}$  con ayuda de vacío, las muestras fueron depositadas en envases de vidrio ámbar de 500 mL y almacenadas en refrigeración a 4°C hasta el momento de su análisis por CG/SM,

aproximadamente 3 semanas. En la figura 3.5 se muestra la agitación de los sistemas de adsorción utilizando el equipo de prueba de jarras.



**Figura 3.5** Agitación de los sistemas de adsorción

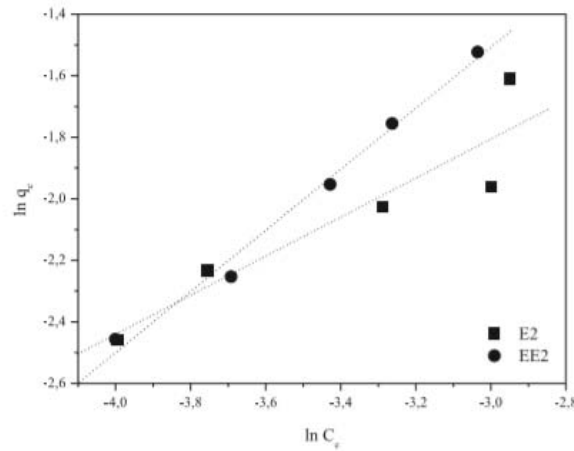
### **3.7 Estimación de la remoción de los esteroides mediante adsorción/absorción en la turba.**

Para estimar la eficiencia de remoción de los esteroides por los mecanismos de adsorción y absorción en la turba, se decidió llevar a cabo una evaluación mediante la tabla de aproximación del porcentaje de absorción en diversos compuestos publicada también en la guía en la cual se basó la metodología para la cinética de adsorción: OECD (2000) *Guideline for the testing of chemicals, Adsorption-Desorption using a batch equilibrium method*. En la cual se relaciona la cantidad de suelo que hay en el sistema, en este caso la cantidad de turba que se empleó para empacar el biofiltro y la cantidad de líquido en contacto con esta, considerado como el volumen de operación del biofiltro. También se relaciona el coeficiente  $K_d$  para varios porcentajes de absorción.

El coeficiente  $K_d$  para la evaluación se obtuvo mediante revisión bibliográfica (Andreia 2011). En este artículo citado se estudió la absorción y adsorción de los esteroides E2 y EE2 en turba y se determinaron los isotermas de adsorción. En el experimento emplearon diversas masas de turba y una concentración inicial de los compuestos (E2 y EE2) de 0.1 mg/L. Los valores obtenidos del porcentaje de remoción en cada uno de



los sistemas y la cantidad adsorbida se utilizaron para determinar las isotermas de Freundlich, figura 3.6. En la tabla 3.2 también se muestran los valores de Kd obtenidos.



**Figura 3.6** Isotermas de Freundlich para los esteroides E2 y EE2 (Andreia 2011)

**Tabla 3.2** Coeficientes Kd para los esteroides E2 y EE2 con diferentes masas de turba (Andreia 2011)

Masa de turba (mg)	E2		EE2	
	Kd (L/g)	Kd (cm <sup>3</sup> /g)	Kd (L/g)	Kd (cm <sup>3</sup> /g)
50	3.82	3820	4.54	4540
75	2.82	2820	4.52	4520
100	3.53	3530	4.38	4380
150	4.58	4580	4.22	4220
200	4.66	4660	4.06	4060

De esta manera, una vez que se obtuvo el valor de Kd, se determinó la proporción entre la masa de turba que se utilizó para empacar el biofiltro y el volumen de solución dentro del reactor mediante la ecuación (3).

$$\frac{M_t}{V} = P \quad (3)$$

Dónde:

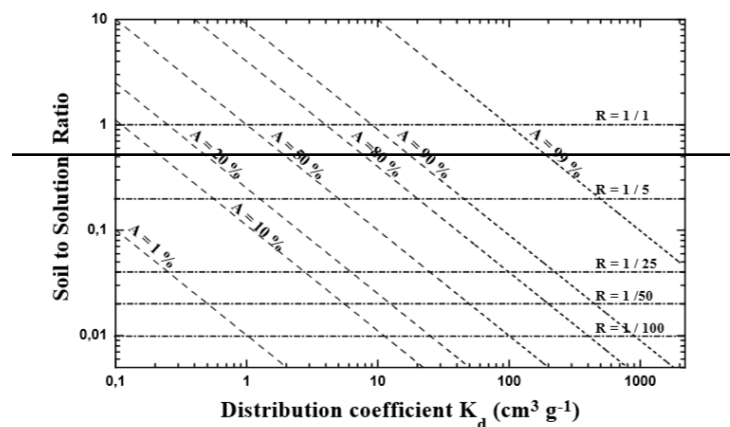
P= Proporción

Mt= Masa de turba en el reactor (g)

V= Volumen de operación del reactor (cm<sup>3</sup>)

$$\frac{Mt}{V} = \frac{1503.25 \text{ g}}{3100 \text{ cm}^3} = 0.48 = \frac{1}{2.08}$$

Una vez que se estableció la proporción masa de turba/liquido con la que trabajaba el biofiltro, se obtuvo la estimación de la cantidad de los esteroides E2 y EE2 removida por los mecanismos de adsorción y absorción. De acuerdo a la figura 3.7 (OECD 200), en el eje de las abscisas se intercepta el valor K<sub>d</sub> del compuesto en unidades de cm<sup>3</sup>/g (en este caso se empleó 3820 cm<sup>3</sup>/g para E2 y 4540 cm<sup>3</sup>/g para EE2) y en el eje de las ordenadas la proporción que se obtuvo con la ecuación (3), 0.48. Con la intersección de ambos ejes sobre la gráfica se estableció el porcentaje de remoción debido a la adsorción y absorción en la turba que es mayor o igual al 99%. El valor tomado en el eje de las abscisas fue 1000 cm<sup>3</sup>/g ya que los valores obtenidos para E2 y EE2 superaban este valor.



**Figura 3.7** Relación entre el factor K<sub>d</sub> y la relación de masa de suelo y solución para diferentes porcentajes de compuesto adsorbido (OECD 2000).

## 4 Resultados

En este capítulo se presenta el análisis del sistema experimental, mostrando las características del agua residual empleada como influente, las condiciones de operación en las que trabajó el sistema experimental y por último el análisis de resultados obtenidos para la evaluación de los sistemas de tratamiento durante el periodo de operación.

### 4.1 Ensamblaje y pruebas preliminares

El material de fabricación de los reactores fue de acrílico transparente, con un volumen de operación del sistema de lodos activados de 4.66 L y 3.10 L en el biofiltro empacado con turba. El TRH en los dos sistemas fue de 25.8 horas. La prueba hidráulica llevada a cabo con agua de la llave con lo cual se garantizó que los dos sistemas de tratamiento no tuvieran ningún tipo de fuga en su estructura.

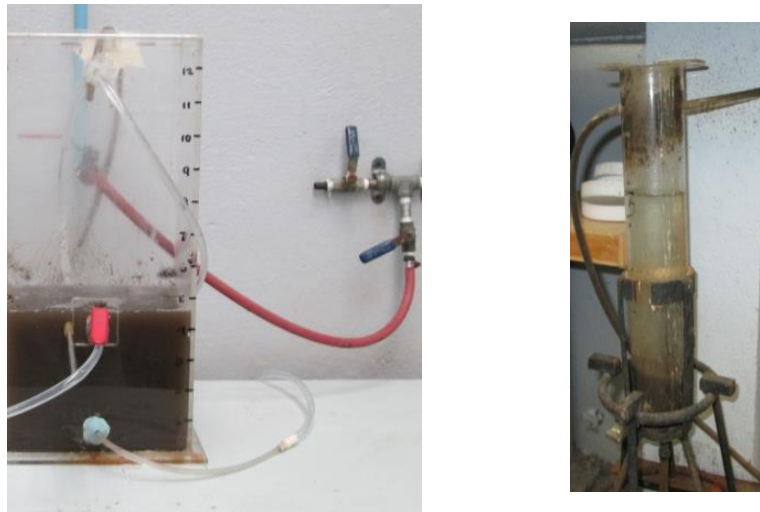
El empaque del biofiltro constó de dos capas, en la parte inferior se colocó grava (1.3 cm de diámetro promedio de partícula) que ocupó un volumen en el reactor de 0.6 L y que sirvió de soporte del medio filtrante y evitar que la turba pudiera obstruir la válvula de salida. Sobre esta capa se empacó con 1503.25 g de turba, la cual ocupó un volumen en el reactor de 4.55 L. El área superficial de la turba fue de 300,650 m<sup>2</sup> (200 m<sup>2</sup>/ g de turba). El flujo fue descendente por gravedad el cual tenía un caudal de 2 mL/min. En la figura 4.1 se muestra el sistema de biofiltración con empaque de turba.



**Figura 4.1** Sistema de Biofiltro empacado con turba

El reactor de lodos activados fue inoculado con lodo residual proveniente de la planta de tratamiento del IMTA. Este sistema estaba constituido por un reactor aireado y un sedimentador. El sedimentador recirculaba el lodo al reactor aireado con un factor del 150% (4.5 mL/min). El flujo en el influente fue de 3 mL/min

**Figura 4.2** Sistema de lodos activados: (izquierda) reactor aireado, (derecha) sedimentador



## 4.2 Características del agua residual

Durante el desarrollo de esta investigación se utilizó agua residual proveniente de dos plantas de tratamiento. La primera de la planta de tratamiento del IMTA, como se explicó anteriormente esta agua presentaba concentraciones de DQO bastante bajas que pueden considerarse atípicas (Intervalos de concentración de DQO en mg/L en aguas residuales sin tratar, Metcalf & Eddy 2003: Fuerte: 1000 mg/L, Media: 500 mg/L, Débil: 250 mg/L). Por esta razón se utilizó solamente en el biofiltro durante un tiempo en la etapa de estabilización, del 10 de Junio al 25 de Julio del 2014. En la tabla 4.1 se muestra su caracterización.

**Tabla 4.1** Caracterización del agua residual proveniente de la planta de tratamiento del IMTA

Parámetro	Valor promedio (14 muestras)
pH	6.94 ±0.55
DQO	56.81 mg/L ±28.08
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	11.87 mg/L ±2.93
Conductividad	612.5 µs/cm ±35.15
SDT	297.28 mg/L ±17.26

Posteriormente, se empleó agua residual proveniente de la unidad habitacional “El Texcal” en Jiutepec Morelos. A partir del día 26 de Junio hasta la culminación de la etapa experimental. Los valores de su caracterización se muestran en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2** Caracterización del agua residual proveniente de la planta de tratamiento del Texcal

Parámetro	Valor promedio (28 muestras)
pH	6.95 ±0.32
DQO	259.75mg/L ±97.25
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	21.29 mg/L ±4.93
Conductividad	704.82 µs/cm ±75.83
SDT	343.21 mg/L ±37.75
SST	135 mg/L

### 4.3 Condiciones de operación

Los sistemas de tratamiento operaron bajo un régimen continuo durante 85 días para el sistema de lodos activados y 149 días para el biofiltro empacado con turba, este último se operó durante mas días con el propósito de eliminar los componentes que contiene la turba (ej. los ácidos húmicos) y que aumentan la DQO antes de comenzar a alimentar el sistema con agua residual enriquecida con los esteroides (Garzón-Zúñiga 2011).

Una condición de operación fundamental en la tecnología de biofiltración es la carga hidráulica superficial, donde se establece que estos sistemas no convencionales trabajan mejor a una carga hidráulica superficial menor a  $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ d}$  (Garzón-Zúñiga, 2002). Durante el periodo experimental el biofiltro trabajó con una carga hidráulica superficial de  $0.36 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ d}$ . En la tabla 4.3 se muestran las condiciones de operación establecidas para el sistema de biofiltración.

**Tabla 4.3** Condiciones de operación para el sistema de biofiltración

Volumen de operación	3.10 L
Caudal	0.120 L/h (2ml/min)
TRH	25.8 horas
Carga hidráulica	$0.36 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ día})$
Carga orgánica	0.241 Kg de DQO/ ( $\text{m}^3 \text{ día}$ )
Carga orgánica superficial	0.103 Kg de DQO/ ( $\text{m}^2 \text{ día}$ )
Carga orgánica específica	$5.38 \times 10^{-4}$ kg de DQO/ (kg de turba día)
ORP Promedio (10 muestras)	$79 \pm 22.41 \text{ mV}$

Por otro lado, un factor importante en el monitoreo del desempeño del biofiltro fue el Potencial Oxidación-reducción, ORP por sus siglas en inglés. El ORP fue medido en el efluente del biofiltro con el objetivo de conocer las condiciones de operación del proceso; si este era aerobio, anóxico o anaerobio y conocerlos tipos de reacciones bioquímicas que se pudieran llevar a cabo dentro del reactor. De acuerdo a Gerardi (2007) los valores de ORP pueden servir como un indicador de las reacciones bioquímicas llevadas a cabo en el proceso, tabla 4.4.

**Tabla 4.4** Reacciones bioquímicas y valores de ORP correspondientes (Gerardi 2007)

Reacción bioquímica	ORP (mV)
Nitrificación	+100 A + 350
Degradación de materia orgánica en presencia de oxígeno libre	+50 A +250
Remoción biológica de fósforo	+25 A +250
Desnitrificación	+50 A -50
Formación de ácido sulfhídrico (H <sub>2</sub> S)	-50 A -250
Liberación biológica de fósforo	-100 A -250
Formación de ácido (Fermentación)	-100 A -225
Producción de metano (CH <sub>4</sub> )	-175 A -400

De acuerdo a los valores de ORP de la tabla anterior, la condición de operación del reactor era aerobia, pero como se podrá observar más adelante en la evaluación de remoción de contaminantes, también este sistema era eficiente para remover el N-NH<sub>4</sub>. Por esta razón se deduce que también pudieron existir condiciones para llevar a cabo la nitrificación.

En cuanto a las condiciones de operación del sistema de lodos activados, un parámetro de importancia es el factor alimento microorganismo (F/M) (que se recomienda entre 0.05 y 0.15 kg de DBO<sub>5</sub>/ (SSVLM día); Metcalf & Eddy 2003). En este experimento la materia orgánica era medida en DQO y este parámetro en específico se evaluó en 0.26 kg de DQO/ (kg de SSVLM día).

Otra condición de operación fundamental en el sistema de lodos activados es el tiempo de retención celular (TRC) que es de 20 a 40 días para la variante de aireación extendida (Metcalf & Eddy 2003), para este sistema se evaluó un periodo de retención un poco mayor, de 43 días. En la tabla 4.5 se muestran las condiciones de operación establecidas para el sistema de lodos activados.

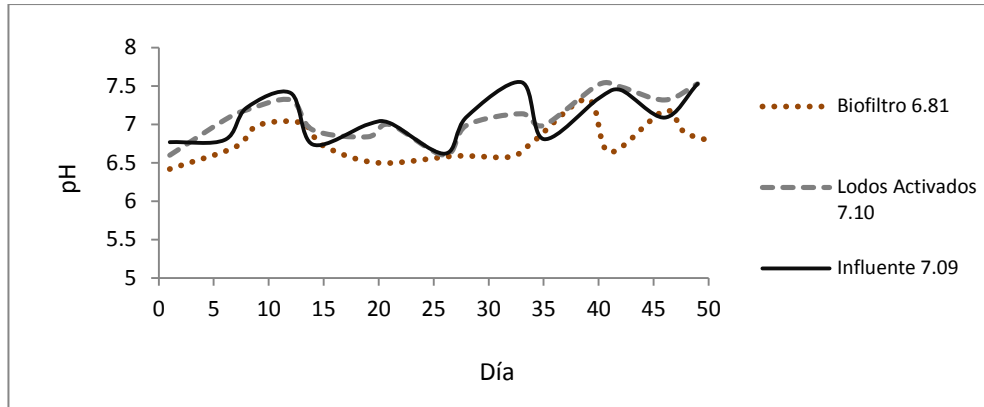
**Tabla 4.5** Condiciones de operación para el sistema de lodos activados

Volumen de operación	4.66 L
Caudal	0.180 L/h (3ml/min)
TRH	25.8 horas
Carga hidráulica	0.144 m <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> día)
Carga orgánica	0.240 Kg de DQO/ (m <sup>3</sup> día)
Carga orgánica superficial	0.04 Kg de DQO/ (m <sup>2</sup> día)
TRC	43 días
F/M	0.26 kg de DQO/( kg de SSVLM día)
Oxígeno disuelto	4.64 mg/L
IVL	117.86
Recirculación	150%

#### 4.4 Parámetros de campo

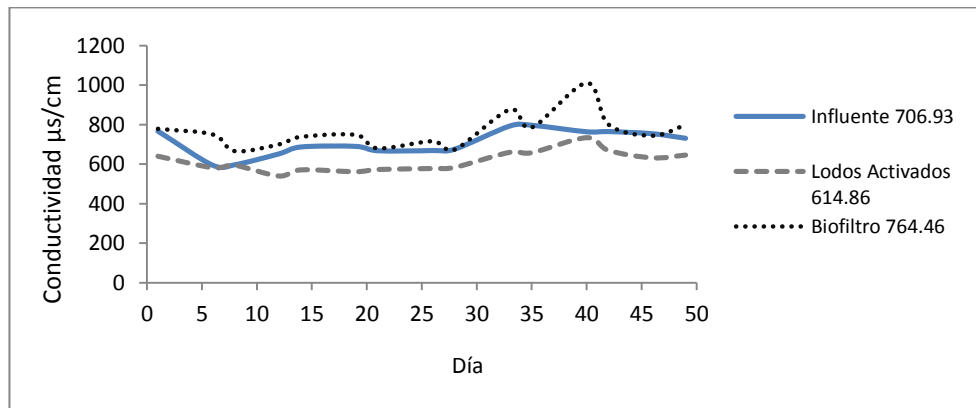
Durante la etapa de experimentación en el tratamiento de agua residual con esteroides, el pH del influente se mantuvo en un promedio de 7.09, mientras que en el efluente del biofiltro 6.81, ligeramente ácido con respecto al influente, esto se debe principalmente a las propiedades químicas de la turba la cual tiene un pH ácido que le confieren los ácidos húmicos, entre 3.2 y 4 (Couillard 1994). Por otro lado, el efluente del sistema de lodos activados permaneció muy similar al influente con un valor promedio de 7.10. En la figura 4.3 se presenta el comportamiento del pH y el promedio reportado en el efluente de los dos sistemas de tratamiento y en el influente en la etapa de tratamiento de agua con esteroides.





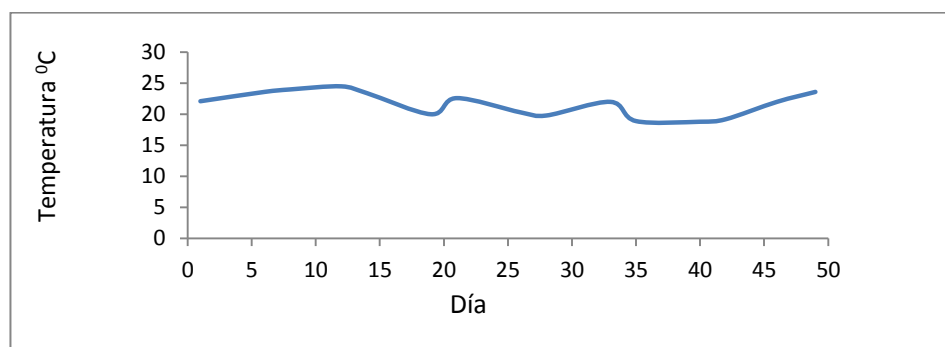
**Figura 4.3** Comportamiento del pH de los dos sistemas durante la etapa de tratamiento de agua con esteroides

En cuanto a los valores de conductividad el influente reportó un promedio de 706.93  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . El valor promedio de la conductividad en el efluente del sistema de lodos activados fue menor que en el influente, 614.86  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , mientras que en el biofiltro el promedio fue de 764.46  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . En la figura 4.4 se muestra el comportamiento de la conductividad de los dos sistemas de tratamiento en la etapa de remoción de esteroides. Esta variación de la conductividad en los efluentes es debido a los SDT, ya que como se verá en la etapa de remoción de contaminantes, el comportamiento en la concentración de los SDT en los efluentes de los sistemas y en el influente es similar al de la conductividad. En el biofiltro aumentan los SDT, mientras que el sistema de lodos activados los reduce aunque en poca cantidad 14.04%. La conductividad en el sistema de lodos activados es menor que la del influente en un 13.03%.



**Figura 4.4** Comportamiento de la conductividad de los sistemas durante la etapa de tratamiento de agua con esteroides

En relación a la temperatura medida en los efluentes de los dos sistemas de tratamiento se reportaron los mismos valores, el promedio fue de 21.65 °C. En la figura 4.5 se muestra el comportamiento de la temperatura en los dos sistemas de tratamiento durante la etapa de remoción de esteroides.



**Figura 4.5** Comportamiento de la temperatura de los sistemas durante la etapa de tratamiento de agua con esteroides

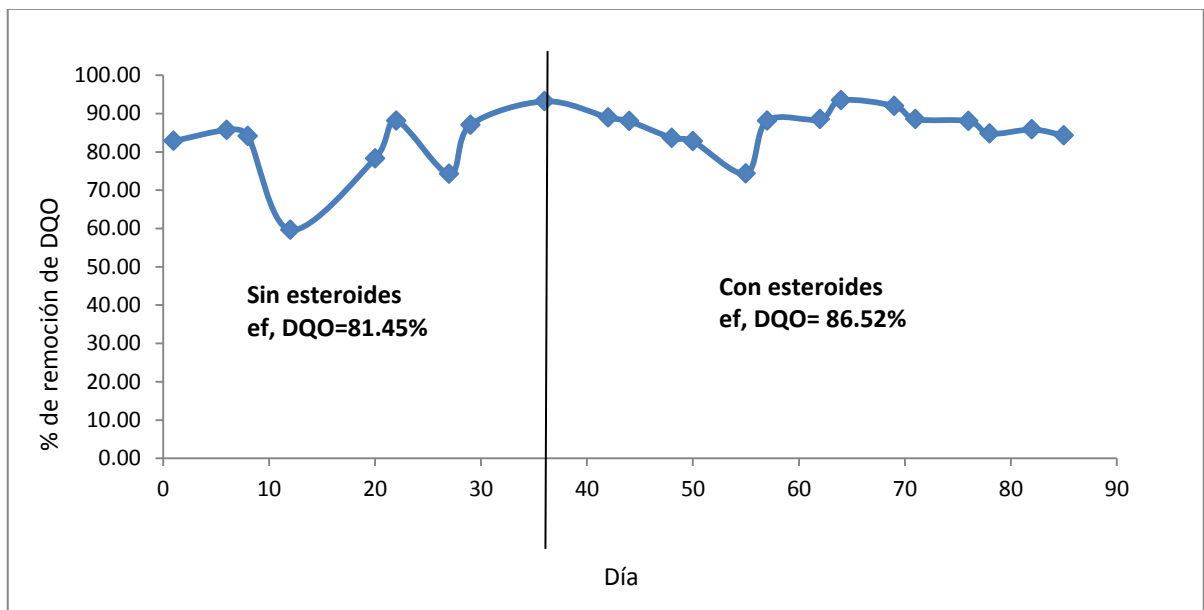
Los parámetros de campo fueron evaluados durante la etapa de remoción de los esteroides, así como también en la etapa de estabilización de los reactores, en la tabla 4.6 se presenta el resumen de los parámetros de campo que se monitorearon durante el sistema experimental.

**Tabla 4.6** Resumen de los valores promedio de los parámetros de campo durante el sistema experimental

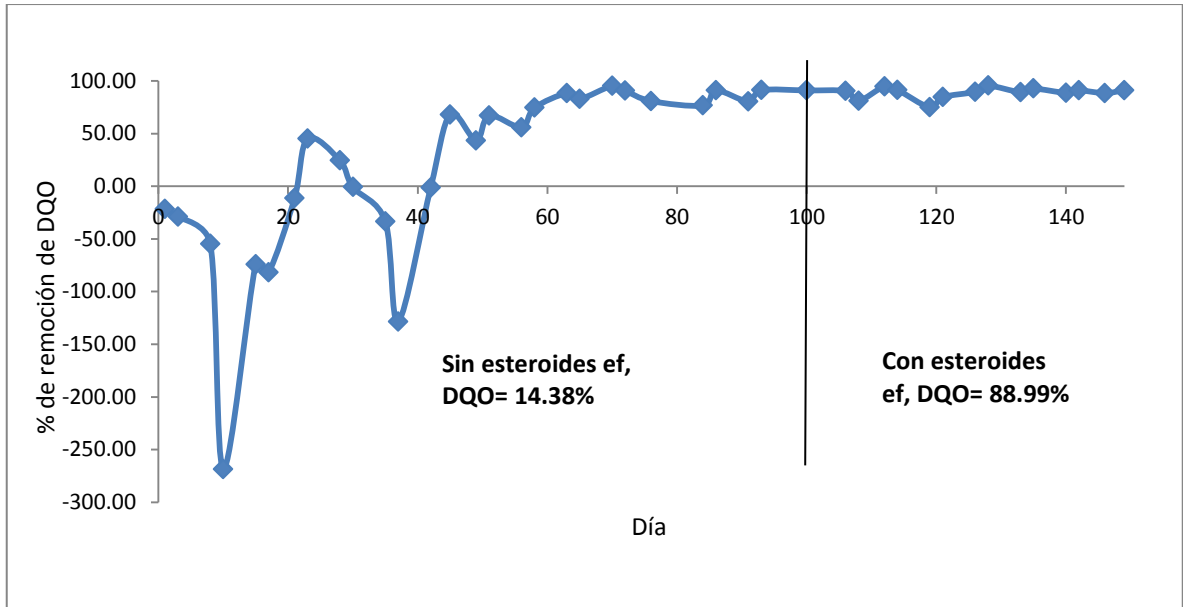
Etapa del proceso		Muestras analizadas	pH	Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$	Temperatura $^{\circ}\text{C}$
Estabilización	Influyente	13	$6.87 \pm 0.43$	$655.77 \pm 79.57$	$23.03 \pm 1.55$
	Efluente Biofiltro	13	$6.71 \pm 0.42$	$686.66 \pm 76.84$	$23.03 \pm 1.55$
	Efluente Lodos Activados	8	$6.88 \pm 0.14$	$609.12 \pm 69.72$	$23.03 \pm 1.55$
Remoción de esteroides	Influyente	15	$7.09 \pm 0.30$	$706.93 \pm 66.01$	$21.65 \pm 1.98$
	Efluente Biofiltro	15	$6.81 \pm 0.26$	$764.46 \pm 88.42$	$21.65 \pm 1.98$
	Efluente Lodos Activados	15	$7.10 \pm 0.29$	$614.86 \pm 52.65$	$21.65 \pm 1.98$

## 4.5 Remoción de contaminantes

La remoción de DQO en los dos sistemas de tratamiento reportaron valores mayores al 80%, exceptuando la etapa de arranque y estabilización del biofiltro, donde el promedio de remoción fue de -48.87%, debido a los componentes que contiene la turba (Garzón-Zúñiga 2011). Este periodo comprendió aproximadamente 21 días a partir del arranque. En cuanto al sistema de lodos activados, este se estabilizó bastante rápido comenzando a remover cerca del 90% desde el segundo día que se comenzó a operar, y solo presentó dos fechas en las que se reportó una remoción de DQO menor del 80% (las cuáles se presentaron debidas a un problema con la recirculación del lodo). En la figura 4.6 y 4.7 se muestra la eficiencia de remoción de DQO y el valor promedio de la misma en la etapa de estabilización así como de la etapa de tratamiento de agua con esteroides.



**Figura 4.6** Remoción de DQO en el sistema de Lodos activados



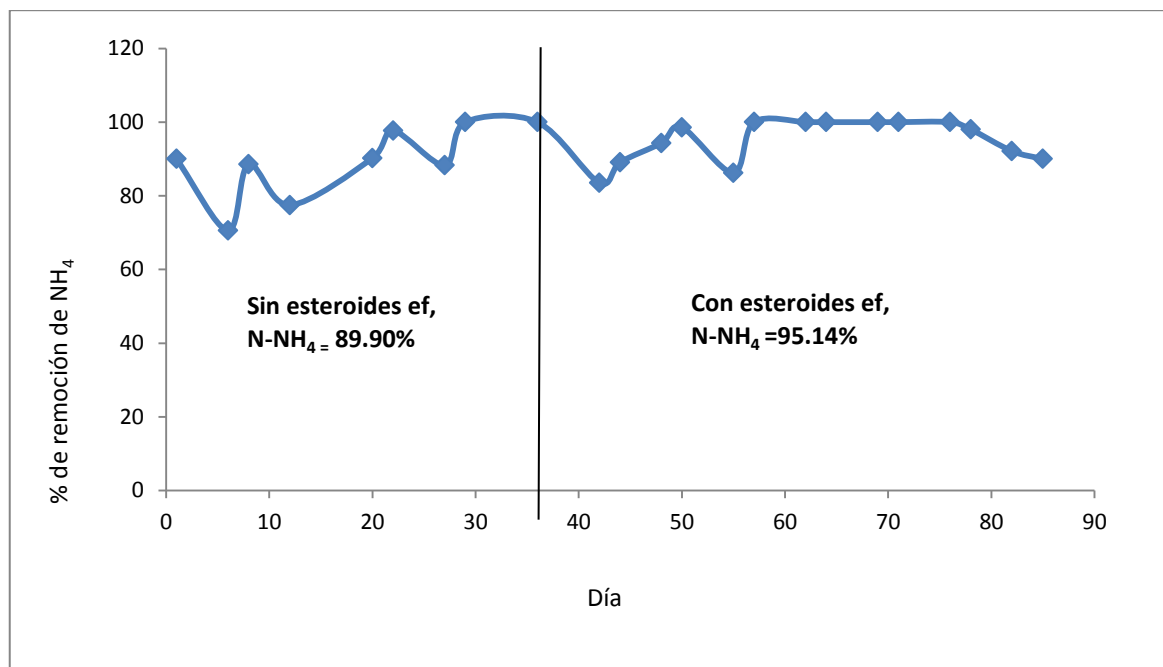
**Figura 4.7** Remoción de DQO en el sistema de Biofiltración

La remoción promedio de DQO en el sistema de lodos activados durante la etapa de tratamiento de agua con esteroides, (a partir del día 36), fue de 86.52%, más alta que en la primera etapa, cuando se alimentó con agua residual sin adición de esteroides, 81.45%, lo cual está asociado al proceso mismo de estabilización del sistema a través del tiempo.

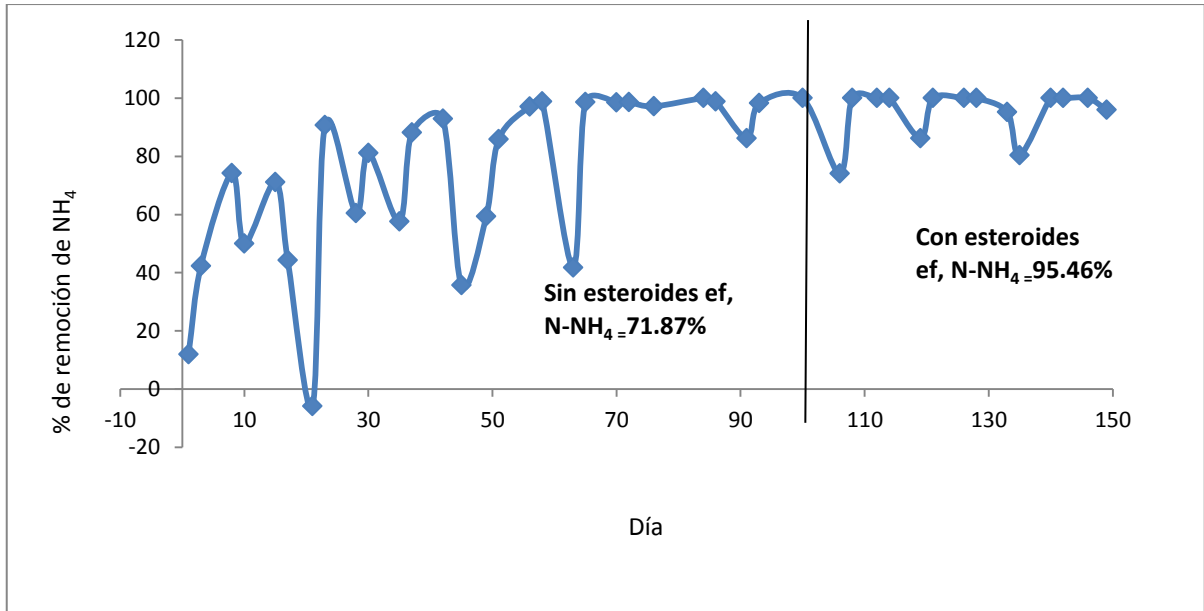
En cuanto al sistema de biofiltración, el promedio de remoción durante la etapa de tratamiento de agua con esteroides fue de 88.99%, más alta que en la remoción del sistema de lodos activados, sin embargo, debido a la naturaleza del empaque orgánico del biofiltro, en la primera etapa de arranque y proceso de estabilización se reportó un promedio bastante bajo de remoción de 14.38%. Es por ello que la primera etapa en este sistema se prolongó por un periodo más largo, 100 días.

En cuanto a la remoción de  $N-NH_4$ , el promedio reportado para los dos sistemas fue bastante similar en la etapa de tratamiento de agua con esteroides, el biofiltro reportó un promedio de 95.46%, y el sistema de lodos activados removió un promedio de 95.14%.

En la etapa arranque y proceso de estabilización, el sistema de lodos activados presentó una remoción promedio de 89.90%, mientras que el sistema de biofiltración tuvo un desempeño muy variable en la remoción de este contaminante, reportó un promedio de remoción de 71.87%. En las figura 4.8 y 4.9 se muestra la remoción de  $N-NH_4$  y el valor promedio de remoción en la etapa de estabilización así como de la etapa de tratamiento de agua con esteroides de los dos sistemas de tratamiento.

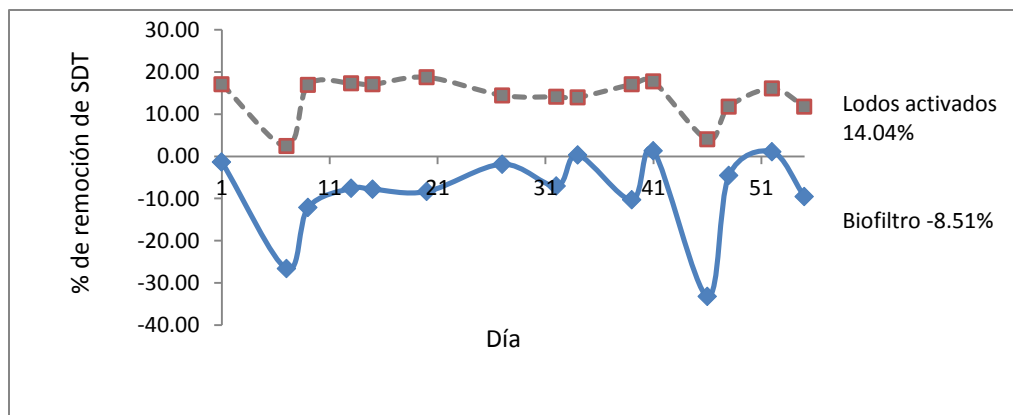


**Figura 4.8** Remoción de  $N-NH_4$  en el sistema de Lodos activados



**Figura 4.9** Remoción de  $N-NH_4$  en el sistema de Biofiltración

La remoción de sólidos disueltos totales medidos por medio de conductividad, se reportó un desempeño bajo en el sistema de lodos activados, 14.04%, mientras que el sistema de biofiltración se presentó una remoción negativa, es decir hubo un aumento de los SDT en el reactor, el valor promedio de remoción fue de -8.51%. En la figura 4.10 se muestra la remoción de los sólidos disueltos totales en los dos sistemas de tratamiento durante la etapa de tratamiento de agua con esteroides.



**Figura 4.10** Remoción de SDT en los sistemas de tratamiento en la segunda etapa de tratamiento de agua con esteroides

En cuanto a la remoción de sólidos suspendidos totales, se llevó a cabo mediante gravimetría, el día 05 de Noviembre del 2014, que corresponde al día 84 en el sistema de lodos activados y 148 en el biofiltro. El influente analizado tuvo una concentración de 135 mg/L, la remoción reportada para el sistema de lodos activados fue de 70.37%, mientras que en el biofiltro se obtuvo una remoción de 85.18%. En la tabla 4.7 se presenta un resumen de los valores promedio de remoción en la etapa de estabilización y de tratamiento de agua residual con esteroides de los dos sistemas de tratamiento.

**Tabla 4.7** Resumen de los valores promedio de la remoción de contaminantes durante el sistema experimental

Etapa del proceso		% de Remoción de DQO	% de Remoción de N-NH <sub>4</sub>	% de Remoción de SDT
Arranque y estabilización	Biofiltro	14.38±85.18	71.87±29.33	-5.41±9.18
	Lodos Activados	81.45±9.43	89.90±9.72	10.92±4.52
Tratamiento con agua con esteroides	Biofiltro	88.99±5.28	95.46±8.34	-8.51±9.77
	Lodos Activados	86.52±4.77	95.14±5.80	14.04±4.87

## 4.6 Remoción de esteroides

La etapa experimental de tratamiento de agua con esteroides tuvo una duración de 49 días, del 18 de Septiembre al 6 de Noviembre del 2014, sin embargo, debido a algunos problemas técnicos en el laboratorio de cromatografía, la remoción se evaluó solo por cuatro semanas, tomando una muestra de 1 L semanal del influente, así como también del efluente de cada reactor, y un blanco, es decir agua residual de la PTAR del Texcal sin enriquecer con los esteroides. En la tabla 4.8 se muestra las fachas de muestreo de las muestras analizadas.

**Tabla 4.8** Fechas de muestreo de las muestras analizadas por CG/SM

Semana	Muestra	Fecha	Volumen
1	Influente	15-oct-14	1 Litro
	Efluente Biofiltro	17-oct-14	1 Litro
	Efluente Lodos activados	17-oct-14	1 Litro
2	Influente	22-oct-14	1 Litro
	Efluente Biofiltro	23-oct-14	1 Litro
	Efluente Lodos activados	23-oct-14	1 Litro
3	Influente	29-oct-14	1 Litro
	Efluente Biofiltro	30-oct-14	1 Litro
	Efluente Lodos activados	30-oct-14	1 Litro
4	Influente	5-nov-14	1 Litro
	Efluente Biofiltro	6-nov-14	1 Litro
	Efluente Lodos activados	6-nov-14	1 Litro
	Blanco	3-nov-14	1 Litro

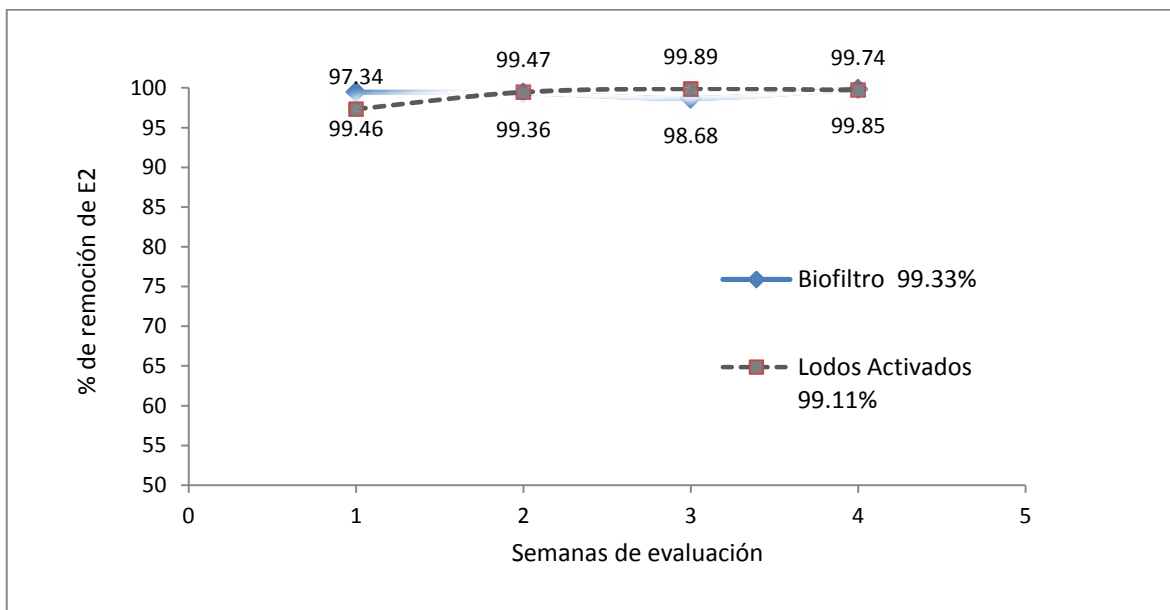
La extracción en fase sólida de las muestras se llevó a cabo en el laboratorio de Ambiental del Centro de Investigaciones Químicas CIQ, de la UAEM. Posteriormente a la extracción, se redujeron las muestras hasta sequedad y fueron almacenadas bajo refrigeración y trasladadas para su análisis por CG/SM al laboratorio “Mario Molina” de Tecnología Ambiental en el Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco (CIATEJ). En la tabla 4.9 se muestra las concentraciones de E2 y EE2 encontradas en los influentes y efluentes de ambos sistemas de tratamiento. Las concentraciones en la muestra blanco no se detectaron.



**Tabla 4.9** Concentración de esteroides de las muestras analizadas.

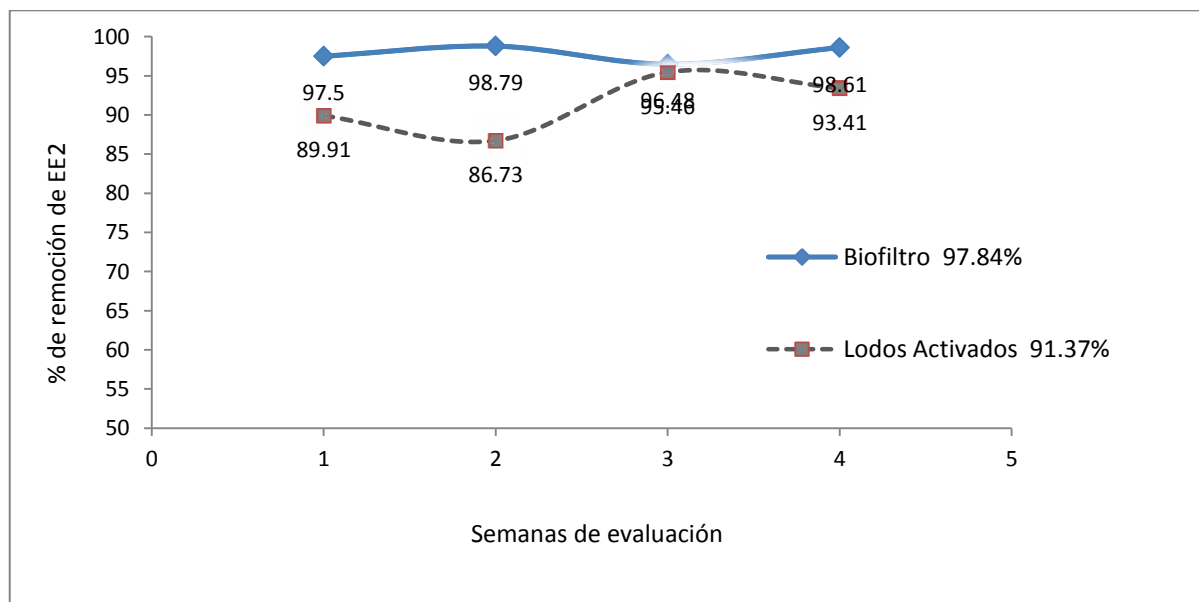
Semana	Muestra	Concentración de E2 (ng/L)	Concentración de EE2 (ng/L)
1	Influyente	1087.31	1213.30
	Efluente Biofiltro	5.80	30.21
	Efluente Lodos activados	28.83	122.31
2	Influyente	1023.32	1274.38
	Efluente Biofiltro	6.54	15.42
	Efluente Lodos activados	5.42	169.11
3	Influyente	1315.14	1306.29
	Efluente Biofiltro	17.29	45.93
	Efluente Lodos activados	1.35	59.24
4	Influyente	1308.29	1220.86
	Efluente Biofiltro	1.84	16.84
	Efluente Lodos activados	3.31	80.45

La remoción de  $17\beta$ -Estradiol reportó un promedio de remoción de 99.11% en el sistema de lodos activados, mientras que en el biofiltro alcanzó 99.33%. En la figura 4.11 se muestra la remoción de E2 durante las cuatro semanas.



**Figura 4.11** Remoción de  $17\beta$ -estradiol en los dos sistemas de tratamiento

En cuanto a la remoción de  $17\alpha$ -etinilestradiol, este reportó un promedio de remoción de 91.37 en el sistema de lodos activados, mientras que en el biofiltro alcanzó 97.84%. En la figura 4.12 se muestra la remoción de EE2 durante las cuatro semanas analizadas. En la tabla 4.10 se resumen los porcentajes de remoción de E2 y EE2 en los dos sistemas de tratamiento, durante las 4 semanas de monitoreo.

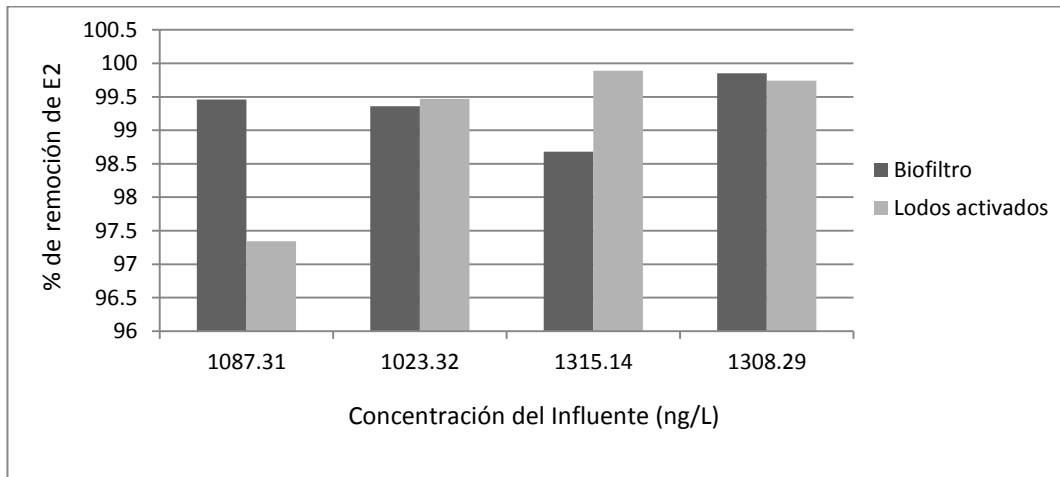


**Figura 4.12** Remoción de  $17\alpha$ -etinilestradiol en los dos sistemas de tratamiento

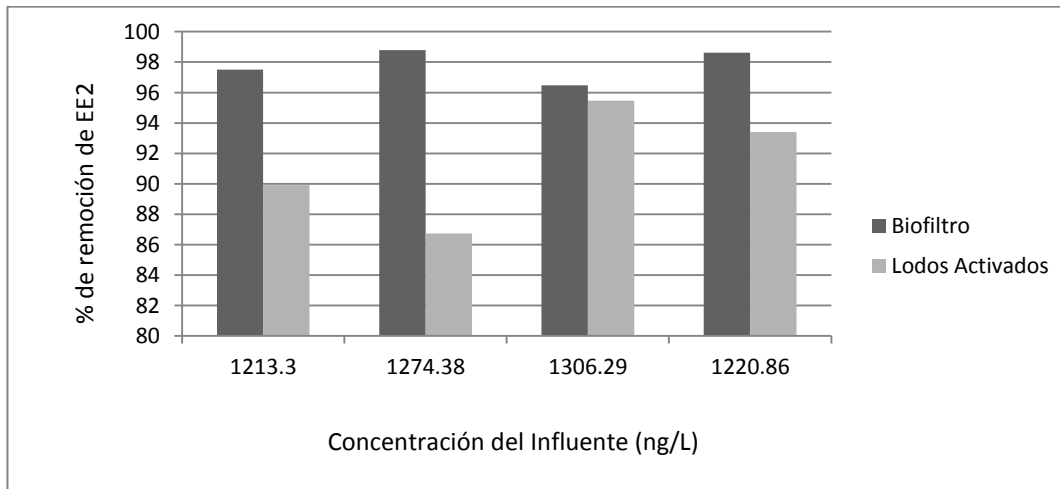
**Tabla 4.10** Porcentaje de remoción de los esteroides durante las cuatro semanas de análisis

Semana	Sistema	% de remoción de E2	% de remoción de EE2
1	Biofiltro	99.46	97.50
	Lodos activados	97.34	89.91
2	Biofiltro	99.36	98.79
	Lodos activados	99.47	86.73
3	Biofiltro	98.68	96.48
	Lodos activados	99.89	95.46
4	Biofiltro	99.85	98.61
	Lodos activados	99.74	93.41

Con el objetivo de evaluar el desempeño de remoción de los esteroides E2 y EE2 en los dos sistemas de tratamiento y conocer si existe alguna relación entre esta remoción y las pequeñas variaciones de concentración en el influente, se decidió graficar el porcentaje de remoción de cada esteroide en base a la concentración del influente, figura 4.13 y 4.14. Sin embargo, no se pudo observar que existiera efecto alguno en base a esta relación.



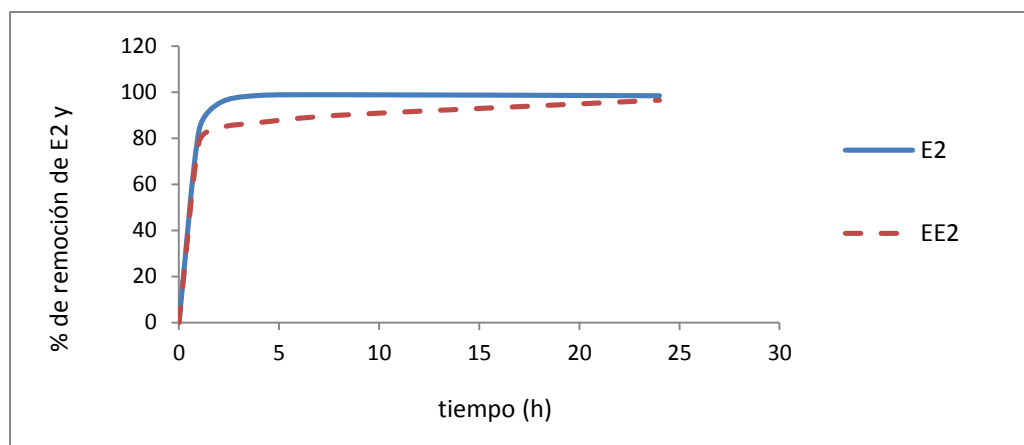
**Figura 4.13** Remoción de 17β-estradiol en relación a la concentración del influente



**Figura 4.14** Remoción de 17α-etinilestradiol en relación a la concentración del influente

## 4.7 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción llevada a cabo para conocer la cantidad de esteroides adsorbida por la turba fue monitoreada durante 24 horas, a la hora 1, 2, 4, 8 y 24, y analizada mediante CG/SM. De acuerdo a estos resultados, los porcentajes de adsorción alcanzados durante este periodo fueron del 98.44% para 17 $\beta$ -estradiol y 96.51% para 17 $\alpha$ -etinilestradiol con una concentración inicial de 114.74  $\mu\text{g/L}$  y 97.02  $\mu\text{g/L}$  de E2 y EE2 respectivamente. En la figura 4.15 se muestra la cinética del porcentaje de remoción.



**Figura 4.15** Remoción de 17 $\beta$ -estradiol y 17 $\alpha$ -etinilestradiol en el sistema de adsorción

Para elucidar mejor el porcentaje de remoción de los esteroides, en la tabla 4.11 se presenta el resumen de los porcentajes de remoción durante las 24 horas de monitoreo del sistema de adsorción.

**Tabla 4.11** Porcentaje de remoción de los esteroides en el sistema de adsorción

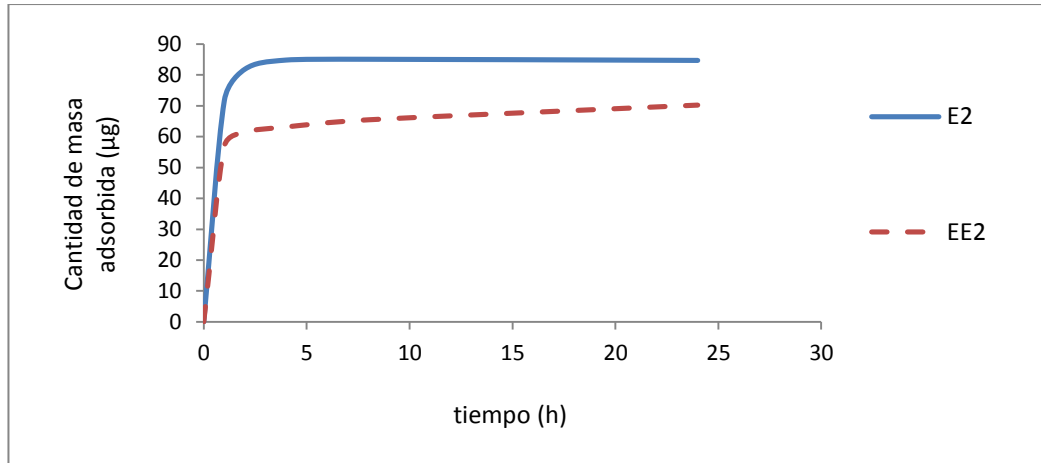
Hora	% de remoción de E2	% de remoción de EE2
1	83.31	78.21
2	95.15	84.44
4	98.57	86.78
8	98.87	89.97
24	98.44	96.51

Un parámetro importante a considerar es la cantidad de masa de esteroides que fue adsorbida por la turba durante el periodo de adsorción. En la tabla 4.12 se muestra la masa adsorbida de esteroides, así como también la masa de esteroides adsorbida por gramo de turba.

**Tabla 4.12** Cantidad de masa de esteroides adsorbida en el sistema de adsorción

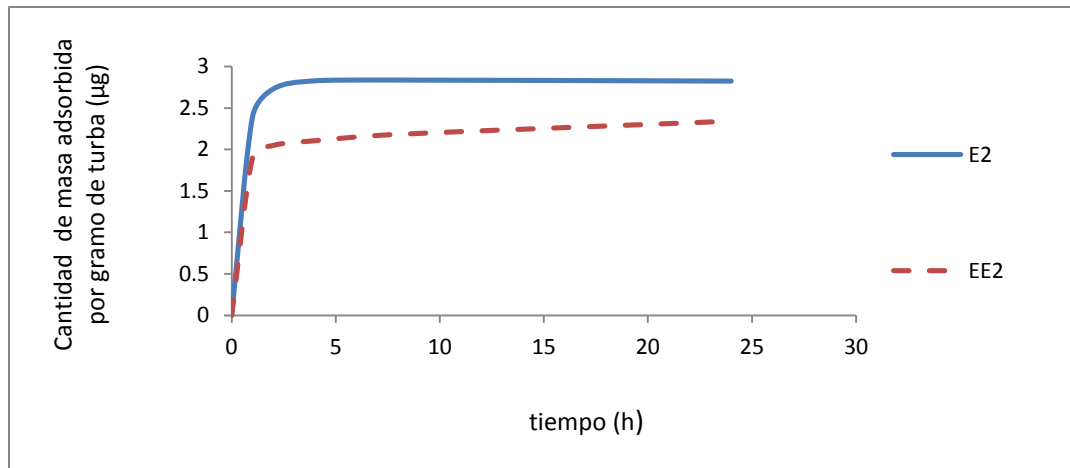
Hora	Esteroides	Cantidad de masa adsorbida ( $\mu\text{g}$ )	Cantidad de masa adsorbida por gramo de turba ( $\mu\text{g}$ )
1	E2	71.70	2.39
	EE2	56.91	1.89
2	E2	81.88	2.72
	EE2	61.44	2.04
4	E2	84.83	2.82
	EE2	63.15	2.10
8	E2	85.09	2.83
	EE2	65.47	2.18
24	E2	84.71	2.82
	EE2	70.23	2.34

Se puede observar que el proceso de adsorción ocurre mayormente en la primera hora en la que se llevó a cabo el experimento, posteriormente, la masa de esteroides que es adsorbida por la turba va disminuyendo poco a poco conforme pasa el tiempo. Para elucidar un poco más este comportamiento de adsorción en el sistema, en la figura 4.16 se observa la masa de esteroides que es adsorbida con respecto al tiempo. También puede observarse que el esteroide que parece tener mayor adsorción es  $17\beta$ -estradiol, que fue adsorbido hasta  $84.71 \mu\text{g}$  en 24 horas, mientras que  $17\alpha$ -etinilestradiol se logró adsorber  $70.23 \mu\text{g}$ .



**Figura 4.16** Cantidad de masa adsorbida en el sistema de adsorción

En cuanto a la cantidad de masa de esteroides adsorbida por gramo de turba,  $17\beta$ -estradiol logró adsorberse hasta  $2.82 \mu\text{g}$  y  $17\alpha$ -etinilestradiol  $2.34 \mu\text{g}$  en 24 horas, en la figura 4.17 se muestra la cinética de este proceso.



**Figura 4.17** Cantidad de masa adsorbida por gramo de turba en el sistema de adsorción

En la tabla 4.13 se muestra el resumen de los parámetros más importantes en cuanto al sistema de adsorción llevado a cabo, así como también el factor Kd reportado en literatura para cada uno de los esteroides.

**Tabla 4.13** Resumen de los parámetros de adsorción en el sistema de adsorción de esteroides

Parámetro de adsorción	E2	EE2
Tiempo (h)	24	24
Porcentaje de remoción (%)	98.44	96.51
Cantidad de masa adsorbida ( $\mu\text{g}$ )	84.71	70.23
Cantidad de masa adsorbida por gramo de turba ( $\mu\text{g}$ )	2.82	2.34
Concentración inicial ( $\mu\text{g/L}$ )	114.74	97.02
Concentración final ( $\mu\text{g/L}$ )	1.78	3.37
Kd* (L/g)	3.53	4.38

\* Kd reportado en literatura (Andreia 2011)

## 4.8 Evaluación de los dos sistemas de tratamiento

La evaluación de los dos sistemas de tratamiento empleados durante la etapa de remoción de esteroides se llevó a cabo mediante un análisis de varianza para cada contaminante removido y de esta manera se observó si el desempeño era igual o existía alguna diferencia estadísticamente significativa. Los parámetros evaluados fueron la remoción de los estrógenos  $17\beta$ -estradiol y  $17\alpha$ -etinilestradiol, además de los parámetros convencionales de DQO,  $\text{N-NH}_4$ , y SDT.

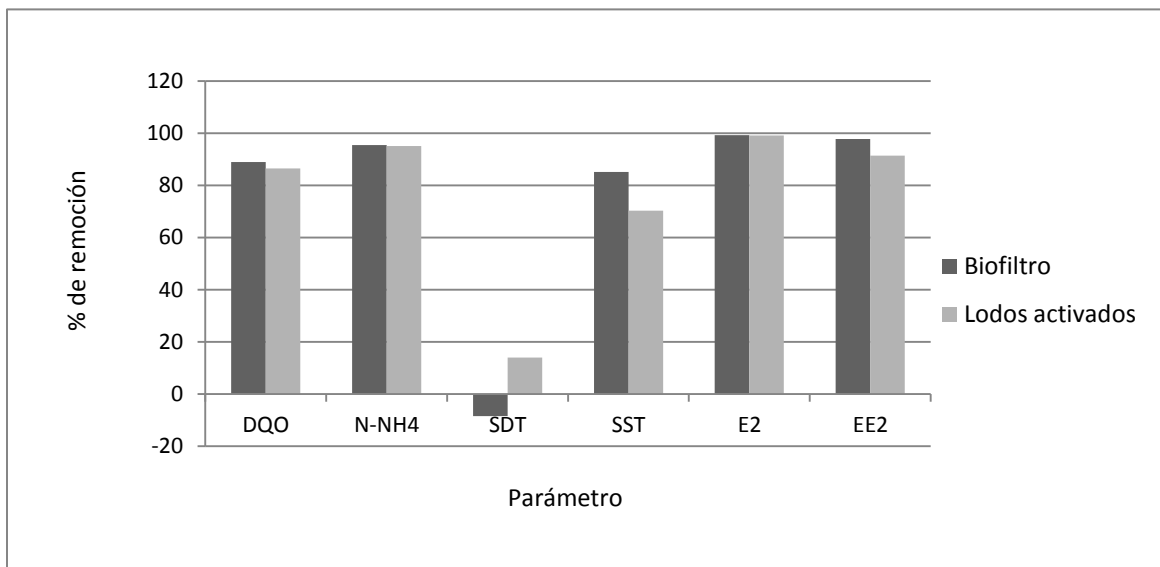
Para este análisis estadístico, se empleó la tabla f de Fisher, con un nivel de significancia de 0.1 ( $\alpha=0.1$ ). En la tabla 4.14 se muestran los resultados del análisis de varianza (ANOVA) para la remoción de cada contaminante, así como también el promedio de remoción de los dos sistemas de tratamiento durante la etapa de tratamiento de agua con esteroides.

**Tabla 4.14** Porcentaje de remoción y resultados del análisis de varianza del sistema experimental

Parámetro	Biofiltro	Lodos activados	ANOVA
DQO	88.99%	86.52%	✓ (fc=1.21)
N-NH <sub>4</sub>	95.46%	95.14%	✓ (fc=0.00)
SDT	-8.51%	14.04%	(fc=63.92)
SST	85.18%	70.37%	-----
E2	99.33%	99.11%	✓ (fc=0.122)
EE2	97.84%	91.37%	✓ (fc=10.45)

✓ No hay diferencia estadísticamente significativa      fc: f calculada

Las diferencias en cuanto al porcentaje de remoción de los contaminantes en los dos sistemas de tratamiento durante la etapa de tratamiento de agua con esteroides se presentan en la figura 4.18.



**Figura 4.18** Remoción de los contaminantes evaluados en la etapa de tratamiento de agua con esteroides



## 5 Conclusiones

La aportación principal de esta tesis fue la evaluación del desempeño para la remoción de los esteroides  $17\beta$ -estradiol y  $17\alpha$ -etinilestradiol en un sistema convencional (lodos activados) y en uno no convencional (biofiltro empacado con turba) durante el periodo en que estos fueron operados. Así pues, los dos sistemas de tratamiento probados fueron capaces de remover los esteroides del agua residual: el esteroide  $17\beta$ -estradiol se logró remover de manera favorable en los dos sistemas de tratamiento empleados, en los cuales se reportó un promedio de remoción mayor al 99%. Mientras que el esteroide  $17\alpha$ -etinilestradiol se logró remover en un mayor porcentaje en el sistema de biofiltración con un promedio de 97.84%. El sistema de lodos activados obtuvo un porcentaje promedio de remoción de este esteroide de 91.37%. Por otro lado, el análisis estadístico (ANOVA) llevado a cabo para evaluar el desempeño de la remoción de los esteroides evidenció que no existía una diferencia estadísticamente significativa que permita deducir que existiera un mejor desempeño en alguno de los dos sistemas de tratamiento para remover los esteroides. Una de las causas principales por las que no se pudo determinar una diferencia significativa para la remoción del esteroide  $17\alpha$ -etinilestradiol entre los dos sistemas de tratamiento fue por la escases de datos analizados para poder rechazar la hipótesis.

Se realizó el ensamblaje de los dos sistemas de tratamiento empleados a nivel laboratorio comenzando con el sistema de biofiltración y posteriormente, 65 días después, el sistema de lodos activados. Las pruebas hidráulicas llevadas a cabo para evaluar el estado de los reactores demostraron que no existían fugas y/o posibles desperfectos durante el periodo de experimentación.

Se logró operar los dos sistemas de tratamiento bajo un régimen continuo por un periodo de 85 días para el sistema de lodos activados y 145 días para el sistema de biofiltración y en ambos sistemas se logró estabilizar de manera satisfactoria el proceso de remoción de materia orgánica, observando un adecuado desempeño, el cual alcanzó un valor promedio de remoción dentro de los límites reportados en literatura, de 80 a 85% de DQO. Los demás contaminantes evaluados ( $N-NH_4$ , SDT y SST) también reportaron buenos porcentajes de remoción, exceptuando los SDT, cuya remoción promedio fue de 14.04% en el sistema de lodos activados y -8.51% en el sistema de biofiltración, estos valores promedios son principalmente debido a que estos sistemas no están diseñados para remover este contaminante, además de que en el sistema de biofiltración el efluente se vio afectado debido a la naturaleza del empaque orgánico aumentado la concentración de los SDT.

En cuanto al análisis de varianza, los resultados demostraron que no existen diferencias significativas para la remoción de estos contaminantes, solo para la remoción de los SDT donde sí se encontró que los dos sistemas de tratamiento se comportan diferente.

La remoción de materia orgánica medida como DQO así como también el  $N-NH_4$  reportaron resultados favorables en los dos sistemas de tratamiento durante la etapa dos de la parte experimental, en el tratamiento con agua residual con esteroides, el porcentaje promedio de remoción de DQO fue de 88.99% en el sistema de biofiltración y 86.52% en el sistema de lodos activados. En cuanto al  $N-NH_4$ , la remoción promedio alcanzada fue de 95.46% en el sistema de biofiltración y 95.14% en el sistema de lodos activados. Cabe mencionar que en el sistema de lodos activados la remoción de DQO fue mayor durante la etapa de tratamiento con agua residual con esteroides que en la etapa uno de arranque y proceso de estabilización, debido al proceso mismo de estabilización con el tiempo. También se puede deducir que la presencia de los esteroides en el agua residual no tuvo ningún efecto de inhibición en el reactor ya que el proceso de remoción se mantuvo he incluso aumentó en la segunda etapa del experimento.

En cuanto a la cinética de adsorción llevada a cabo para estimar la remoción de los esteroides mediante los procesos de adsorción y absorción en la turba, los resultados obtenidos, demostraron que en el biofiltro la mayor parte de los esteroides son adsorbidos por la turba, de acuerdo a la cinética de adsorción; el 98.44% del total de remoción de  $17\beta$ -estradiol es adsorbido por la turba, mientras que del  $17\alpha$ -etinilestradiol el 96.51%. El resto de la remoción se lleva a cabo por biodegradación durante las primeras 24 horas de contacto con la turba. Sin embargo, el proceso de biodegradación también puede ser precedido por el proceso de adsorción dentro del empaque. Estos datos demostraron también que la mayor parte de adsorción se lleva a cabo en la primera hora de contacto, en la cual, el que presentó el mayor porcentaje de adsorción fue el esteroide natural  $17\beta$ -estradiol. Estos resultados sugieren que la mayor parte de la remoción del esteroide sintético  $17\alpha$ -etinilestradiol, que fue removido en mayor porcentaje en el biofiltro, se llevó a cabo por medio de biodegradación favorecido también por las condiciones de operación del biofiltro como el TRH, la nitrificación y el consorcio bacteriano presente en el lecho.

El mayor porcentaje alcanzado en la remoción de  $17\alpha$ -etinilestradiol en el biofiltro prueba su capacidad de ser una opción en el tratamiento de aguas con altas concentraciones de este esteroide y poder llevar a cabo pruebas a una escala mayor con el propósito de tratar efluentes de la industria farmacéutica donde se pudieran encontrar altas concentraciones de este esteroide en sus aguas residuales.

Por otro lado, en el sistema experimental del biofiltro se recomienda llevar a cabo un seguimiento de la adsorción en el empaque de turba a lo largo del experimento para poder realizar un análisis más específico sobre los mecanismos de remoción llevados a cabo en el sistema (adsorción, desorción y biodegradación). También se recomienda la caracterización de las colonias bacterianas en el lecho de turba que contribuiría a elucidar el proceso de biodegradación en el sistema de biofiltración y proponer un inóculo que promueva una mejor remoción del estrógeno  $17\alpha$ -etinilestradiol.

## 6 Bibliografía

- Adler, P., Steger-Hartmann (2001) Distribution of natural and synthetic estrogenic steroid hormones in water samples from Southern and Middle Germany. *Acta Hydrochim. Hydrobio.*, **29** (4), 227-241
- Andersen, H., Siegrist B. (2003) Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. *Environ. Sci. Technol.*, **37**(18), 4021-4026
- Andreia, N., Carlos, A. (2011) Removal of the hormones 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol from aqueous solutions employing a decomposed peat as adsorbent material
- Anónimo (2005) Consulta electrónica a redes internacionales. Dirección electrónica: <http://historiadf.netcombbs.ar/turba.html>
- Baig, S., G. Hansmann (2009) Ozone oxidation of estrogenic active substances in wastewater and drinking water. *Water Sci. Technol.*, **58**(2), 451-458
- Baronti, C., Curini R., Di Corcia A. (2000) Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Environmental Science and Technology*. **34**, 5059-5066
- Benotti, M., Brownawell B. (2007) Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in Usdrinking water. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 5795-5802
- Bergman, A., Hovander, L., Sundstrom, M. (2012) Sampling and analysis of environmental contaminants in swedish mother's-milk Results from 2008-2010. *Swedish EPA*
- Birkett, Y., Lester, J. (2003) Endocrine disrupters in wastewater and aludge treatment processes *IWA Publishing*, Lewis publishers/crc press
- Brooks J.L., Rock C.A.(1984) Use of peat for on-site wastewater treatment. *Environmental Quality*. **13**, 524-539
- Buelna G.,Belanger G. (1990) Biofiltration a base de tourbe pour le traitement des eaux usées de patites municipalités. *Science and Technology*, **23**, 258-264
- Buelna, G. (1994) La biofiltración en lecho orgánico: una novedosa alternativa para el tratamiento de efluentes industriales y de pequeños municipios. II Congreso y exposición internacional de la industria y medio ambiente. México-Canada-Estados Unidos. México DF., 13 al 15 de abril
- Carey Francis A. (2006). Química Orgánica. Sexta edición. Mc. Graw Hill
- CAS (2015). Consulta electrónica <https://www.cas.org/>. 20-septiembre-2015

- Casey, F., Larsen, H., Hakk (2004) Fate and transport of 17 beta-estradiol in soil-water systems. *Environ. Sci. Technol.* **37**(11), 2400-2409
- Chapman, H. (2003) Removal of endocrine disruptors by tertiary treatments and constructed wetlands in subtropical Australia. *Water Science and Technology*, **47**, 151-15
- Cirja, M., Zuehlke, P., Ivashechkin, J. (2007) Behavior of two differently radiolabelled 17 alpha-ethinylestradiols continuously applied to a laboratory scale membrane biorreactor with adapted industrial activated sludge. *Water Research*, **41**, 4403-4412
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., (2005) Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bio-reactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*. **39**, 4797-4807
- CONAGUA (2013) Inventario nacional de plantas municipales de potabilización y de tratamiento de aguas residuales en operación
- Coombe, R., Tsong, P., Hamilton (1966) Mechanisms of esterooids oxidation by microorganisms. X. oxidative cleavage of estrone. *Journal of Biological Chemistry*, **241**(7), 1587-&
- Couillar, D. (1994) The use of peat in wastewater treatment. *Water Research*, **28**, 1261-1274
- Desbrow, C., Routledge E., Brighty G. (1998) Identification of estrogenic chemicals in STW Effluent 1. Chemical fractionation and in vitro biological effects on fish. *Environmental Science and Technology*, **34**, 1521-1528
- De Mes, T., Zeeman, Lettinga, G. (2005) Occurrence and fate of estrone, 17 ss-estradiol and 17 alpha-ethinylestradiol in STPs for domestic wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/ Technology*, **4** (4), 275-311
- Estrada-Arriaga Edson, Mijaylova-Necheva Petia, Moeller-Chavez Gabriela, Mantilla-Morales Gabriela (2012) Presencia y tratamiento de compuestos disruptores endócrinos en aguas residuales de la Ciudad de México empleando un biorreactor con membranas sumergidas. *Ingeniería Investigación y Tecnología*. Volumen **XIV**, 2013: 275-284
- Fahrbach, M. (2006) Anaerobic degradation of steroid hormones by novel denitrifying bacteria. Fakultat fur Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften. Rheinisch-Westfalischen Technischen Hochschule Aachen
- García Martínez Jose Manuel (2012) Tratamiento de aguas residuales de la industria textil mediante biofiltros percoladores empacados con turba y nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-MgO. Tesis, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM
- García Sánchez Liliana (2007). Decoloración fúngica de efluentes industriales con colorantes azo en sistemas de biofiltración con diferentes empaques orgánicos. Tesis, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM

Garzon Zuñiga M. (2002). La biofiltración sobre cama de turba, un tratamiento eficiente para diferentes tipos de agua residual industrial. [Versión electrónica]

Garzón-Zúñiga, M.A. (2011) Treatment of wastewater from a school in a decentralized filtration system by percolation over organic packing media. *Wat. Sci. Tech.* **64**, 1169–1177  
Gerardi Michael H. (2007) ORP management in wastewater as an indicator of process efficiency. *YSI Environmental*. New England Interstate Water Pollution Control Commission

González Tenorio Diana (2013) Estrategia de operación y configuración de un biorreactor con membrana para la remoción de micro-contaminantes. Tesis, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM

Ikehata, E., Naeimeh J., Naghashkar (2007) Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advance oxidation process: A review. *Ozone Science and engineering* **28**, 353-412

Jacobsen, B., Nyholm N., Pedersen, B. (1993) Removal of organic micropollutants in laboratory activated sludge reactors under various operating conditions: sorption. *Water Research*. **27**(10), 1505-1510

Johnson, A., Belfroid, B., Di Corcia A. (2004) Estimation of steroid estrogens inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Science total environment*. **256**, 163-173

Joss, A., Andersen, H., Ternes T. (2004) Removal of estrogens in municipal wastewater treatment and anaerobic conditions: consequences for plant optimization. *Environ. Sci. Technol* **38**, 3047-3055

Katori, Y., Ksu, Y., Utsumi, H. (2002) Estrogens-like effect and cytotoxicity of chemical compounds. *Water Science and Technology* **46**, 363-366

Khan, S., Wintgens, T., Sherman, P. (2009) Removal of hormones and pharmaceuticals in the advanced water recycling demonstration plant in Queensland, *Australia*. *Water Sci Technol* **50**(5), 15-22

Kidd, K. *et al.* (2007). Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Science* **104**(2): 8897-8901

Koh, Y., Chiu Y., Boobis, A., (2008) Treatment and removal strategies for estrogens from wastewater. *Environ. Technol.* **29**(3), 245-267

Korner, W., Bolz, U., Sussmuth W. (2000) Input/output balance of estrogenic active compounds in major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* **40**, 1131-1142

Layton, A., Gregory, J., Seward, T. (2000) Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee USA. *Environ. Technol.* **34**(18), 3925-3931

- Lee, L., Strock, A., Sarmah, P. (2003) Sorption and dissipation of testosterone, estrogens, and their primary transformations products in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.* **37**(18), 4098- 4105
- Lehninger, David L. Nelson, Michael M. Cox. (2008). Principios de Bioquímica. Cuarta edición. OMEGA
- Lens, P., Vochten, P., Speleers, L., (1994) Direct treatment of domestic wastewater by percolation over peat, bark and woodchips. *Water Research* **28**, 17-26
- Magda M. Ayad, Saied Belal, Sobhi M. El Adl (1984). Spectrophotometric determination of some corticosteroid drugs through charge-transfer complexation, *ANALYST* .**19**, 1417-1422
- Martinovic, D., Hogarth R., E. Jones (2007) Environmental estrogens suppress hormones, behavior and reproductive fitness in male fathead minnows. *Environmental Toxicology and Chemistry* **26**(2), 271-278
- Masunaga, S., Itzawa, S., Furuichi, T., Villeneuve, D. (2000) Occurrence of estrogenic activity and estrogenic compounds in the Tama river, Japan. *Environ. Sci. Technol.* **7**, 101-117
- Mejía López Mónica P. (2013). Tratamiento de un efluente de la industria textil en biofiltros empacados con turba inoculados con pleurotus ostreatus. Tesis, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM
- Metcalf & Eddy (2003) Wastewater Engineering. Treatment and Reuse. 4th edition. McGraw Hill, New York
- Moschet, C., Hollender, J. (2009) Microbial degradation of steroid hormones in the environment and technical systems. Swiss Federal Institute of Technology, Institute of Biochemistry and Pollutant Dynamics (IBP-ETH)
- OECD (2000) Guideline for the testing of chemicals, Adsorption-Desorption using a batch equilibrium method
- Omil, F. Suárez, S., Carballo, M., Lema, J. (2010) Criteria for designing sewage treatment plants for enhanced removal of organic micropollutants. *Environmental pollution* **16**(3), 283-306
- Oulton, L., Tamar, K., David, M. Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: A survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management. *J. Environ. Monit* **12**, 1956-1978
- Petrovic, M., González, D., Barceló D. (2003) Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry* **22**(10), 685-693
- Phillips, B., Harrison, P. (1999) Overview of the endocrine disrupters issue. *Royal society of chemistry* (Version electronica)

- Ren, H., Ji, N., Ahmad, W., Cui, W. (2007) Degradation characteristics and methabolic pathways of 17 alpha-ethinylestradiol by Sphingobacterium sp JCR5. *Chemosphere* **66**(2), 340-346
- Rossle, W.H., Van Der Merwe, Chapman A. (2009) Research on activated sludge settling behaviour bases on short-term temperature variations. Report NO 1340/01/09. *Water Research Commission*. University of Pretoria Sur Africa
- Schug, T., R. Abagyan, B. Blumberg, T.J. Collins, D. Crews (2013) Designing endocrine disruption out of the next generation of chemicals. The Royal Society of Chemistry. 15: 181-198
- Shafer, A., Waite, T. (2002) Removal of endocrine disrupters in advanced treatment. The Australian Approach. *Internatinal Water Asociation* 37-48
- Sharif, F., Paul, W., Pierre, H. (2014) Impact of hydraulic and carbon loading rates of constructed wetlands on contaminants of emerging concern (CECs) removal. *ELSEVIER* **185**, 107-115
- Sperling, M. (2007) Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors, volume five, *IWA publishing*, London
- Sumpter, J.P. (2005) Endocrine disrupters in the aquatic environment: An overview, *Acta Hydrochimica*, **33**, 9-16
- Suri, R. P., Andaluri, S., Abburi (2008) Ultrasound assisted removal of estrogen hormones. *Waste Management and the environment IV* **109**, 13-19
- Ternes, T., Stumpf, J., Mueller, K., Haberer, R., Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants -I. Investigations in Germany, Brazil and Canada. *Science of the Total Environment* **225**(1-2), 81-90
- Vallejo-Rodríguez, R., López-López, A., Saldarriaga-Noreña, H., Murillo-Tovar, M., Hernández-Mena, L. (2011). Optimization of analytical conditions to determine steroids and pharmaceuticals drugs in water samples using solid phase-extraction and hplc, *American Journal of Analytical Chemistry*, **2**: 863-870
- Weber, S., M. Gallenkemper, T. Melin, W. Dott (2003) Efficiency of nanofiltration for the elimination of steroids from water. *Water Sci. Technol* **50**(5), 9-14
- Welshons, W. V. *et al* (2003) Large effects from small esposures. I. Mechanisms for endocrine disrupting chemicals with estrogenic activity. *Environ. Health Perspect* **111**(8), 994-1006
- Werner, I. (2012) 50 Years of ecotoxicology since silent spring – a review. *GAIA*. 21(3), 217–224
- Ye, X., Xuesong, G., Xing, C., Xian, Z. (2012) Occurrence and removal of endocrine-disrupting chemicals in wastewater treatment plants in the Three Gorges Reservoir area, Chongqing, China. *Journal of Environmental Monitoring* **14**, 2204-2211



Yoshimoto, T., Nagai, J., Fujimoto, K., Watanabe, H. (2004) Degradations of estrogens by *Rhodococcus zopfii* and *Rhodococcus equi* isolates from activated sludge in wastewater treatment plants. *Appl. Environ. Microbiol.* **70**(9), 5283-5289

Zhou, Y., Zhang, W., Deng (2009) Occurrence and photochemical degradation of 17 alpha-ethinylestradiol in acushnet river Estuary. *Chemosphere* **63**(9), 1583-1590

## 7 Anexos

### A1. Análisis estadístico del sistema experimental

La hipótesis ( $H_{01}$ ) plantea que, no existe diferencia significativa en la remoción de DQO entre los dos sistemas de tratamiento.

ANOVA REMOCIÓN DE DQO				
Factor de variabilidad	g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F
Media	1	232187.887	232187.887	
Tratamientos	1	30.7944497	30.7944497	
EE	28	710.600854	25.3786019	1.2134
Total	30	232929.283		

Si  $\alpha=0.05$

$\alpha(1,6)= 62.26$

$F_t > F_c$  ( $62.26 > 1.2134$ )

No se rechaza la  $H_{01}$ , por lo tanto no hay diferencia entre los tratamientos

La hipótesis ( $H_{02}$ ) plantea que, no existe diferencia significativa en la remoción de  $N-NH_4$  entre los dos sistemas de tratamiento.

ANOVA REMOCIÓN DE $N-NH_4$				
Factor de variabilidad	g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F
Media	1	273387.017	273387.017	
Tratamientos	1	0.00013732	0.00013732	
EE	28	1446.35829	51.6556532	0.000003
Total	30	274833.376		

Si  $\alpha=0.05$

$\alpha(1,6)= 62.26$

$F_t > F_c$  ( $62.26 > 0.000003$ )

No se rechaza la  $H_{02}$ , por lo tanto no hay diferencia entre los tratamientos

La hipótesis ( $H_{03}$ ) plantea que, si existe diferencia significativa en la remoción de SDT entre los dos sistemas de tratamiento.

ANOVA REMOCIÓN DE SDT				
Factor de variabilidad	g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F
Media	1	229.416145	229.416145	
Tratamientos	1	3815.66366	3815.66366	
EE	28	1671.31482	59.689815	63.9249
Total	30	5716.39462		

Si  $\alpha=0.05$

$\alpha(1,6)= 62.26$

$F_t < F_c$  ( $62.26 < 63.9249$ )

Se rechaza la  $H_{03}$ , por lo tanto si hay diferencia entre los tratamientos

La hipótesis ( $H_{04}$ ) plantea que, no existe diferencia significativa en la remoción de E2 entre los dos sistemas de tratamiento.

ANOVA REMOCIÓN DE E2				
Factor de variabilidad	g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F
Media	1	78762.8205	78762.8205	
Tratamientos	1	0.1035125	0.1035125	
EE	6	4.978275	0.8297125	0.1248
Total	8	78767.9023		

Si  $\alpha=0.05$

$\alpha(1,6)= 58.20$

$F_t > F_c$  ( $58.20 > 0.1248$ )

No se rechaza la  $H_{04}$ , por lo tanto no hay diferencia entre los tratamientos

La hipótesis ( $H_{05}$ ) plantea que, no existe diferencia significativa en la remoción de EE2 entre los dos sistemas de tratamiento.

ANOVA REMOCIÓN DE EE2				
Factor de variabilidad	g.l	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F
Media	1	71610.309	71610.309	
Tratamientos	1	83.6571125	83.6571125	
EE	6	48.011175	8.0018625	10.4547
Total	8	71741.9773		

Si  $\alpha=0.05$

$\alpha(1,6)= 58.20$

$F_t > F_c$  ( $58.20 > 10.4547$ )

No se rechaza la  $H_{05}$ , por lo tanto no hay diferencia entre los tratamientos

**A2** Tablas de monitoreo de la remoción de esteroides y parámetros de campo en los sistemas de tratamiento

La parte sombreada indica la etapa de remoción de esteroides

REMOCIÓN DE DQO EN EL BIOFILTRO				
Fecha	Influyente (mg/L)	Efluyente (mg/L)	% de remoción	Día
10-jun-14	65.48	79.57	-21.52	1
12-jun-14	61.15	78.84	-28.93	3
17-jun-14	62.08	96.08	-54.77	8
19-jun-14	23.96	88.31	-268.57	10
24-jun-14	41.93	73.01	-74.12	15
26-jun-14	33.55	60.95	-81.67	17
01-jul-14	68.39	76.17	-11.38	21
03-jul-14	96.32	52.81	45.17	23
08-jul-14	50.36	38.04	24.46	28
10-jul-14	54.43	54.88	-0.83	30
15-jul-14	29.06	38.77	-33.41	35
17-jul-14	33.12	75.68	-128.50	37
22-jul-14	47.19	47.76	-1.21	42
25-jul-14	128.38	41.03	68.04	45
29-jul-14	139.67	79.02	43.42	49
31-jul-14	208.58	68.48	67.17	51
05-ago-14	135.3	59.57	55.97	56
07-ago-14	159.68	40.62	74.56	58
12-ago-14	166.64	19.32	88.41	63
14-ago-14	181.75	31.19	82.84	65
19-ago-14	400.86	18.73	95.33	70
21-ago-14	294.43	27.23	90.75	72
25-ago-14	183.84	35.13	80.89	76
02-sep-14	193.95	45.08	76.76	84
04-sep-14	318.53	28.57	91.03	86
09-sep-14	139.31	27.11	80.54	91
11-sep-14	414.46	36.34	91.23	93
18-sep-14	402.08	36.34	90.96	100
24-sep-14	240.34	23.23	90.33	106
26-sep-14	213.62	40.47	81.06	108
30-sep-14	346.22	17.89	94.83	112
02-oct-14	249.08	21.24	91.47	114
07-oct-14	154.85	38.73	74.99	119

09-oct-14	228.68	35.13	84.64	121
14-oct-14	246.53	25.66	89.59	126
16-oct-14	524.34	23.47	95.52	128
21-oct-14	253.21	27.1	89.30	133
23-oct-14	314.89	22.74	92.78	135
28-oct-14	279.68	31.73	88.65	140
30-oct-14	245.44	22.01	91.03	142
03-nov-14	349.13	40.23	88.48	146
06-nov-14	288.18	25.41	91.18	149

REMOCIÓN DE N-NH <sub>4</sub> EN EL BIOFILTRO				
Fecha	Influyente (mg/L)	Efluente (mg/L)	% de remoción	Día
10-jun-14	10.5	9.25	11.90	1
12-jun-14	6.5	3.75	42.31	3
17-jun-14	7.75	2	74.19	8
19-jun-14	9.5	4.75	50.00	10
24-jun-14	11.25	3.25	71.11	15
26-jun-14	13	7.25	44.23	17
01-jul-14	12.75	13.5	-5.88	21
03-jul-14	13.5	1.25	90.74	23
08-jul-14	10.75	4.25	60.47	28
10-jul-14	13.25	2.5	81.13	30
15-jul-14	14.75	6.25	57.63	35
17-jul-14	14.75	1.75	88.14	37
22-jul-14	17.5	1.25	92.86	42
25-jul-14	10.5	6.75	35.71	45
29-jul-14	14.76	6	59.35	49
31-jul-14	26.5	3.75	85.85	51
05-ago-14	26	0.75	97.12	56
07-ago-14	22.5	0.25	98.89	58
12-ago-14	19.75	11.5	41.77	63
14-ago-14	15	0.2	98.67	65
19-ago-14	17	0.25	98.53	70
21-ago-14	15.25	0.21	98.62	72
25-ago-14	17.75	0.5	97.18	76
02-sep-14	20.5	0	100.00	84
04-sep-14	21.75	0.25	98.85	86

09-sep-14	23.5	3.25	86.17	91
11-sep-14	14.25	0.25	98.25	93
18-sep-14	25.75	0	100.00	100
24-sep-14	21.25	5.5	74.12	106
26-sep-14	16	0	100.00	108
30-sep-14	22	0	100.00	112
02-oct-14	17.75	0	100.00	114
07-oct-14	21.75	3	86.21	119
09-oct-14	15.75	0	100.00	121
14-oct-14	16.75	0	100.00	126
16-oct-14	21.25	0	100.00	128
21-oct-14	26.25	1.25	95.24	133
23-oct-14	25.5	5	80.39	135
28-oct-14	26.25	0	100.00	140
30-oct-14	25.5	0	100.00	142
03-nov-14	35	0	100.00	146
06-nov-14	25	1	96.00	149

REMOCIÓN DE SDT EN EL BIOFILTRO				
Fecha	Influyente	Efluyente	% de remoción	Día
10-jun-14	274	294	-7.30	1
12-jun-14	277	257	7.22	3
17-jun-14	285	257	9.82	8
19-jun-14	275	268	2.55	10
24-jun-14	313	308	1.60	15
26-jun-14	312	317	-1.60	17
01-jul-14	286	307	-7.34	21
03-jul-14	314	310	1.27	23
08-jul-14	307	329	-7.17	28
10-jul-14	294	328	-11.56	30
15-jul-14	301	341	-13.29	35
17-jul-14	296	339	-14.53	37
22-jul-14	333	350	-5.11	42
25-jul-14	295	326	-10.51	45
29-jul-14	301	351	-16.61	49
31-jul-14	362	408	-12.71	51
05-ago-14	362	411	-13.54	56
07-ago-14	366	383	-4.64	58

12-ago-14	281	328	-16.73	63
14-ago-14	332	364	-9.64	65
19-ago-14	337	367	-8.90	70
21-ago-14	331	359	-8.46	72
25-ago-14	332	357	-7.53	76
02-sep-14	300	351	-17.00	84
04-sep-14	307	320	-4.23	86
09-sep-14	449	364	18.93	91
11-sep-14	385	343	10.91	93
18-sep-14	375	380	-1.33	100
24-sep-14	289	366	-26.64	106
26-sep-14	289	324	-12.11	108
30-sep-14	317	341	-7.57	112
02-oct-14	334	360	-7.78	114
07-oct-14	336	364	-8.33	119
09-oct-14	325	331	-1.85	121
14-oct-14	326	349	-7.06	126
16-oct-14	329	328	0.30	128
21-oct-14	387	427	-10.34	133
23-oct-14	389	384	1.29	135
28-oct-14	373	497	-33.24	140
30-oct-14	373	390	-4.56	142
03-nov-14	367	363	1.09	146
06-nov-14	356	390	-9.55	149

PARÁMETROS DE CAMPO DEL BIOFILTRO					
Fecha	pH		Conductividad ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )		Día
	Influyente	Efluyente	Influyente	Efluyente	
10-jun-14	7.04	6.31	565	606	1
12-jun-14	6.95	6.28	574	530	3
17-jun-14	6.95	6.84	587	535	8
19-jun-14	6.78	6.29	566	554	10
24-jun-14	6.14	6.25	645	634	15
26-jun-14	6.11	6.65	643	652	17
01-jul-14	8.42	7.97	589	631	21
03-jul-14	7.43	7.04	645	639	23
08-jul-14	6.78	6.67	635	676	28
10-jul-14	6.85	6.83	605	673	30



15-jul-14	7.22	6.99	620	699	35
17-jul-14	6.78	6.82	609	696	37
22-jul-14	7	6.86	685	716	42
25-jul-14	6.75	6.44	607	669	45
29-jul-14	7.09	7.45	621	721	49
31-jul-14	6.71	7.3	741	835	51
05-ago-14	7.18	7.3	745	841	56
07-ago-14	6.83	6.51	751	758	58
12-ago-14	6.71	6.41	579	674	63
14-ago-14	6.64	6.47	683	746	65
19-ago-14	6.71	6.35	691	752	70
21-ago-14	7.02	6.54	680	738	72
25-ago-14	6.1	6.49	683	733	76
02-sep-14	6.92	6.4	619	721	84
04-sep-14	6.88	6.59	632	659	86
09-sep-14	6.64	6.27	916	748	91
11-sep-14	6.87	6.93	790	704	93
18-sep-14	6.77	6.42	767	779	100
24-sep-14	6.8	6.71	594	750	106
26-sep-14	7.22	6.99	597	666	108
30-sep-14	7.41	7.02	652	700	112
02-oct-14	6.74	6.72	687	738	114
07-oct-14	7	6.5	690	748	119
09-oct-14	7.02	6.59	668	680	121
14-oct-14	6.62	6.58	669	716	126
16-oct-14	7.1	6.77	676	674	128
21-oct-14	7.55	7.33	793	876	133
23-oct-14	6.81	6.64	797	786	135
28-oct-14	7.34	7.18	764	1011	140
30-oct-14	7.45	6.88	765	800	142
03-nov-14	7.09	6.8	754	744	146
06-nov-14	7.53	7.16	731	799	149

REMOCIÓN DE DQO EN EL SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS				
Fecha	Influente (mg/L)	Efluente (mg/L)	% de remoción	Día
14-ago-14	181.75	31.19	82.84	1
19-ago-14	400.86	57.35	85.69	6

21-ago-14	294.43	46.9	84.07	8
25-ago-14	183.84	74.23	59.62	12
02-sep-14	193.95	42.17	78.26	20
04-sep-14	318.53	37.8	88.13	22
09-sep-14	139.31	35.86	74.26	27
11-sep-14	414.46	53.83	87.01	29
18-sep-14	402	27.36	93.19	36
24-sep-14	240.34	26.51	88.97	42
26-sep-14	213.62	25.66	87.99	44
30-sep-14	346.22	56.7	83.62	48
02-oct-14	249.08	42.9	82.78	50
07-oct-14	154.85	39.74	74.34	55
09-oct-14	228.68	27.11	88.15	57
14-oct-14	246.53	28.33	88.51	62
16-oct-14	524.34	34.4	93.44	64
21-oct-14	253.21	20.31	91.98	69
23-oct-14	314.89	36.1	88.54	71
28-oct-14	279.68	33.43	88.05	76
30-oct-14	245.44	37.43	84.75	78
03-nov-14	349.13	49.46	85.83	82
06-nov-14	288.18	45.24	84.30	85

REMOCIÓN DE N-NH <sub>4</sub> EN EL SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS				
Fecha	Influyente (mg/L)	Efluente (mg/L)	% de remoción	Día
14-ago-14	15	1.5	90	1
19-ago-14	17	5	70.59	6
21-ago-14	15.25	1.75	88.52	8
25-ago-14	17.75	4	77.46	12
02-sep-14	20.5	2	90.24	20
04-sep-14	21.75	0.5	97.70	22
09-sep-14	23.5	2.75	88.30	27
11-sep-14	14.25	0	100.00	29
18-sep-14	25.75	0	100.00	36
24-sep-14	21.25	3.5	83.53	42
26-sep-14	16	1.75	89.06	44
30-sep-14	22	1.25	94.32	48
02-oct-14	17.75	0.25	98.59	50

07-oct-14	21.75	3	86.21	55
09-oct-14	15.75	0	100.00	57
14-oct-14	16.75	0	100.00	62
16-oct-14	21.25	0	100.00	64
21-oct-14	26.25	0	100.00	69
23-oct-14	25.5	0	100.00	71
28-oct-14	26.25	0	100.00	76
30-oct-14	25.5	0.5	98.04	78
03-nov-14	35	2.75	92.14	82
06-nov-14	25	2.5	90.00	85

REMOCIÓN DE SDT EN EL SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS				
Fecha	Influente	Efluente	% de remoción	Día
14-ago-14	332	284	14.46	1
19-ago-14	337	296	12.17	6
21-ago-14	331	301	9.06	8
25-ago-14	332	307	7.53	12
02-sep-14	300	271	9.67	20
04-sep-14	307	296	3.58	22
09-sep-14	449	393	12.47	27
11-sep-14	385	314	18.44	29
18-sep-14	375	311	17.07	36
24-sep-14	289	282	2.42	42
26-sep-14	289	240	16.96	44
30-sep-14	317	262	17.35	48
02-oct-14	334	277	17.07	50
07-oct-14	336	273	18.75	55
09-oct-14	325	278	14.46	57
14-oct-14	326	280	14.11	62
16-oct-14	329	283	13.98	64
21-oct-14	387	321	17.05	69
23-oct-14	389	320	17.74	71
28-oct-14	373	358	4.02	76
30-oct-14	373	329	11.80	78
03-nov-14	367	308	16.08	82
06-nov-14	356	314	11.80	85

PARÁMETROS DE CAMPO EN EL SISTEMA DE LODOS ACTIVADOS					
Fecha	pH		Conductividad ( $\mu\text{s/cm}$ )		Día
	Influyente	Efluente	Influyente	Efluente	
14-ago-14	6.64	6.71	683	746	1
19-ago-14	6.71	6.91	691	609	6
21-ago-14	7.02	6.86	680	521	8
25-ago-14	6.1	7.03	683	632	12
02-sep-14	6.92	6.85	619	559	20
04-sep-14	6.88	6.9	632	554	22
09-sep-14	6.64	6.71	916	605	27
11-sep-14	6.87	7.12	790	647	29
18-sep-14	6.77	6.6	767	640	36
24-sep-14	6.8	7.06	594	582	42
26-sep-14	7.22	7.19	597	594	44
30-sep-14	7.41	7.32	652	540	48
02-oct-14	6.74	6.93	687	571	50
07-oct-14	7	6.84	690	562	55
09-oct-14	7.02	7	668	573	57
14-oct-14	6.62	6.6	669	578	62
16-oct-14	7.1	6.99	676	584	64
21-oct-14	7.55	7.14	793	660	69
23-oct-14	6.81	6.99	797	658	71
28-oct-14	7.34	7.52	764	734	76
30-oct-14	7.45	7.49	765	669	78
03-nov-14	7.09	7.32	754	632	82
06-nov-14	7.53	7.53	731	646	85

TEMPERATURA EN EL EFLUENTE DE LOS DOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO		
Fecha	$^{\circ}\text{C}$	Día
24-jun-14	21.7	15
26-jun-14	20.5	17
01-jul-14	19.9	21
03-jul-14	23	23
08-jul-14	23.9	28
10-jul-14	21.5	30

15-jul-14	25.4	35
17-jul-14	25	37
22-jul-14	21.2	42
25-jul-14	22.8	45
29-jul-14	23.9	49
31-jul-14	25.9	51
05-ago-14	25.3	56
07-ago-14	23.4	58
12-ago-14	21.9	63
14-ago-14	23.3	65
19-ago-14	24.1	70
21-ago-14	23.6	72
25-ago-14	21.9	76
02-sep-14	22.6	84
04-sep-14	22.7	86
09-sep-14	22.6	91
11-sep-14	23.7	93
18-sep-14	22.1	100
24-sep-14	23.6	106
26-sep-14	24	108
30-sep-14	24.5	112
02-oct-14	23.4	114
07-oct-14	20	119
09-oct-14	22.6	121
14-oct-14	20.3	126
16-oct-14	19.8	128
21-oct-14	22	133
23-oct-14	18.9	135
28-oct-14	18.8	140
30-oct-14	19.2	142
03-nov-14	22	146
06-nov-14	23.6	149

## Assessment of Hormones Removing Performance in two Wastewater Treatment Systems: Activated Sludge and a Biofilter with Organic Packing Media

J. M. Galindo\*, G. E. Moeller\*, G. Mantilla\*, A. López\*\*

\*Universidad Nacional Autónoma de México campus IMTA, Paseo Cuauhnáhuac 8532, Progreso, Jiutepec, Morelos (E-mail: manuel\_ibq@hotmail.com)

\*\*Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, Av Normalistas 800, Colinas de la Normal, Guadalajara, Jalisco.

### Abstract

The removal of estrogens:  $17\beta$ -Estradiol and  $17\alpha$ -ethinylestradiol was studied to assess the performance in two wastewater treatment systems. The removal was carried out employing a conventional activated sludge treatment and a filtration system, employing peat as packing media. In both systems, the same hydraulic retention time was set and operated in lab-scale. Hormones on influent wastewater were supplemented, using an initial concentration of  $1000 \text{ ng L}^{-1}$  of each hormone. During the experiment, COD,  $\text{N-NH}_4$ , TSS and TDS were also monitored in order to observe the removing performance of these contaminants in presence of the estrogens. Results obtained showed that in both systems, the removal of  $17\beta$ -Estradiol achieve more than 99%. Although the estrogen  $17\alpha$ -ethinylestradiol was removed better in the biofilter system, achieving 97.84% while the activated sludge treatment removed just 91.37%. Whereas the removing performance of carbon and nitrogen, COD achieve 88% and 86% for biofilter and activated sludge respectively. The removal of  $\text{N-NH}_4$  was 95% in both systems.

### Keywords

Biofilter; Endocrine disruption; Estrogen; Peat; Removal

## INTRODUCTION

Steroids hormones are naturally occurring organic substances which are mainly produced by human and animals. Estrogens specifically are the most important female sexual hormones, which are produced in female ovarian, the most important are estrone (E1), and  $17\beta$ -Estradiol (E2). These compounds have also an industrial relevance, the synthetic estrogen  $17\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) is widely used in contraceptives, hormonal recovery therapy and treatment for prostate cancer (Andreia, 2011). And it's subsequently released by organisms through urine as well as natural estrogens.

In this way, estrogens have become part of a wide range of compounds with possible contaminant effects that can compromise the ecological fitness of individual organisms or a population (Werner 2012) because they are considered as endocrine disrupting chemicals (EDCs). These compounds interfere with the normal functions of endocrine system. Exposure to extremely low concentrations of EDCs can impede gonadal function, reduce fertilization success, decrease fecundity and alter mating behaviour (Sumpter, 2005; Martinovic *et al.*, 2007) effects like feminism and decline in fresh water fish populations has been observed in many parts of the world (Duncan, 2001; Keiter *et al.*, 2006).

The explanation for these phenomena could be an impaired water quality due to chemical pollution when estrogen-active endocrine disruptors enter in rivers water through effluents discharge from wastewater treatment plants (WWTP). Estrogens like others EDCs are not completely removed by WWTP (Johnson, 2004). The aim of this work was to study the removal of estrogens 17 $\beta$ -Estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in order to assess the performance in two wastewater treatment systems: the conventional activated sludge system and a biofilter with peat as packing media.

## **MATERIALS AND METHODS**

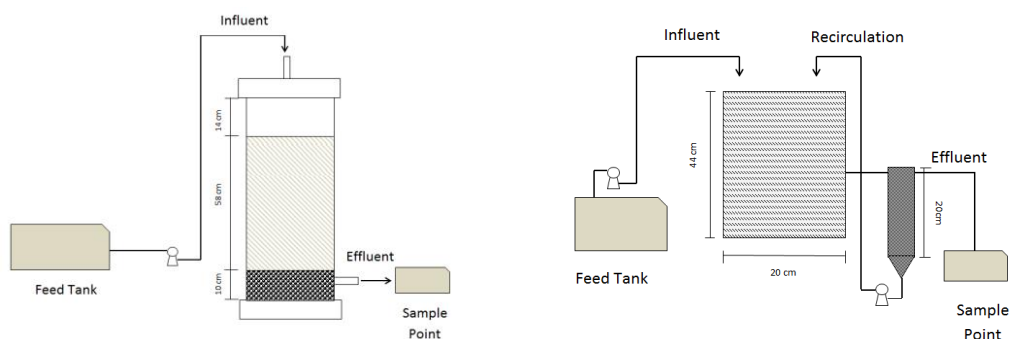
To evaluate the estrogen removal, two different systems were chosen: an activated sludge system, considered as a conventional one and a widely used process for the treatment of wastewater around the world (Sperling, 2007), and a biofiltration system with peat as packing media, considered as a non conventional one, in order to compare the performance of both systems dealing with the removal of the estrogens studied and the removal of another conventional parameters.

### **Treatment systems**

Two Lab-scale treatment systems were operated on a continuous regime during 85 days for the activated sludge system and 149 days for the biofilter. The activated sludge system was constituted by an acrylic aerated reactor which dimensions were 20 cm wide, 44 cm height and 15 cm depth, and a cylindrical settling of 20 cm height and 7 cm of internal diameter. The recirculation factor was 150%, ratio that is used for extended aeration according to Metcalf & Eddy (2003), and was operated with an average organic loading of 0.26 Kg COD m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> and a hydraulic loading rate of 0.144 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. During the start up stage, the aerated reactor was inoculated with excess sludge obtained from a local WWTP (IMTA), and setting the dissolved oxygen level to 4.5 mg L<sup>-1</sup> during the aeration period.

The biofilter system constituted by a cylindrical acrylic reactor, 82 cm height and 10 cm of internal diameter and packed with rocks at the bottom of the reactor (1.3 cm as average particle diameter, occupying 0.6 L of the reactor volume) to retain 1503.25 g of peat that was used as packing material, that is a material relatively inexpensive and it has properties that supply a high adsorption capacity (Brown, 2000). 4.55 L of the reactor was occupied by this media. Wastewater was fed through the top and filtered by gravity through the organic packing media, and was operated with an average organic

loading rate of  $0.103 \text{ Kg COD m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  and a hydraulic loading rate of  $0.36 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Figure 1 shows the experimental treatment systems.



**Figure 1.** Experimental treatment systems for the removal of hormones (left) biofilter with peat as packing media, (right) activated sludge system.

One of the most important operation variable controlled, was the hydraulic retention time that was established as 25.8 h in both systems, in order to match this variant as a parallel parameter in the experiment and to compare their performance. To comply with this variable a flow of  $2 \text{ ml min}^{-1}$  and  $3 \text{ ml min}^{-1}$  for the biofilter and activated sludge respectively were fed, employing a Cole Parmer peristaltic pump and a Master Flex number 16 hose, using the same feed tank for both reactors to ensure that the wastewater feeding conditions were the same for the two reactors in the whole experiment.

### Operation and monitoring systems

The parameters analysed and evaluated were hormones removal, COD,  $\text{N-NH}_4$ , TSS, TDS. pH, conductivity and temperature were also measured. The experiment was monitored during two stages, the first one being the stabilization period of the systems, once that this took place, the second stage started and the wastewater feeding was supplemented with hormones, using a concentration of  $1000 \text{ ng L}^{-1}$ . The stock solution was prepared adding 10 mg of standards  $17\beta$ -Estradiol and  $17\alpha$ -ethinylestradiol (Sigma-Aldrich) dissolved in 50 mL of methanol. Measurement of pH, conductivity, temperature, and TDS parameters was carried out employing a multiparameter HACH model SENSION 156 and the COD and  $\text{N-NH}_4$  parameters were measured employing a spectrophotometer HACH model DR/2400. The wastewater used as influent was from the Texcal WWTP a municipal facility located in Jiutepec Morelos. Wastewater characterization was as follows: COD:  $264.21 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{N-NH}_4$ :  $21.29 \text{ mg L}^{-1}$ , pH: 7.09, conductivity:  $706.93 \text{ } \mu\text{s cm}^{-1}$  and TDS:  $344 \text{ mg L}^{-1}$ .

The removal of hormones was determined using solid-liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The extraction was carried out employing Chromabond  $\text{C}_{18}$  cartridges and dichloromethane as solvent, before the extraction, the cartridges were conditioned with 10 ml of methanol and 20 ml of HPLC analytical grade water (acidified pH 3). Wastewater samples for hormone determination were taken once a week, 1 L from each effluent of reactor and 1 L from



feed tank to determine the initial concentration, and were filtered through Whatman 934-AH filters.

## RESULTS

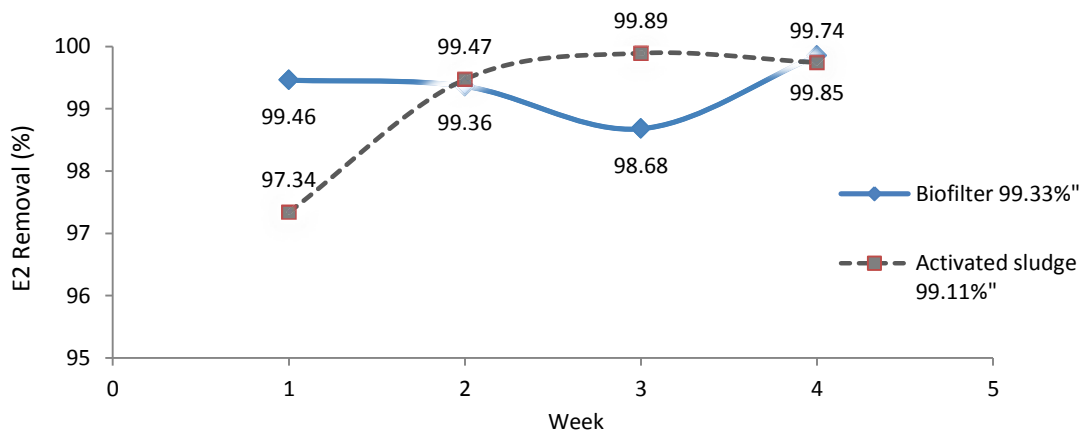
### Monitoring the reactor operation

The biofiltration system started operating in summer (June, 2014) and after 63 days of operation the removal efficiency achieved was 80% of COD. In fact, at the beginning of the process, the removal of COD was negative due the organic packing media, which holds organic components e.g. humic acids that were leached during a certain period and increased the concentration of certain parameters such as COD (Garzón-Zúñiga, 2011). After this period, the second stage started at day 100 and hold up for 50 days, during the experiment the oxidation reduction potential (ORP) was measured reporting an average of 85.15 mV.

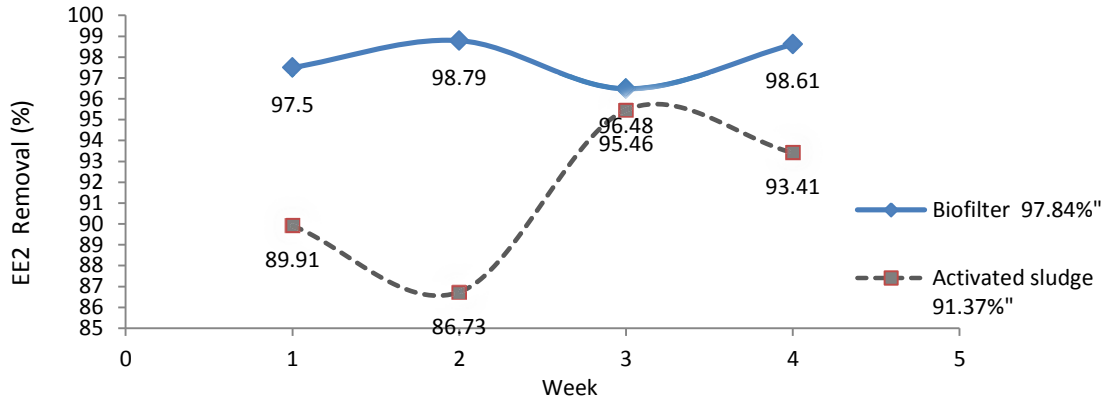
Meanwhile the activated sludge system was started also in summer (August , 2014) with an average COD removal of more than 80 % , only reporting two days when the average were less than this value. The system was operated as activated sludge (extended aeration). F/M ratio was in the range of 0.26 Kg COD/Kg MLVSS d, 43 days as the sludge age used. Sludge volume index was 117.86 and the mean temperature was 23.6 °C. The second stage in this treatments system started at day 36.

### Removal of hormones

Estrogen removal was monitored during 4 weeks in the second stage of the experiment, achieving a similar average removal for the 17 $\beta$ -Estradiol in the activated sludge and biofilter (99.11% and 99.33% respectively). Although 17 $\alpha$ -ethinylestradiol was better removed in the biofilter system achieving 97.84%, while in the activated sludge system, the removal was only 91.37%. Figure 2 and 3 shows the percentage of estrogens removal for both systems.



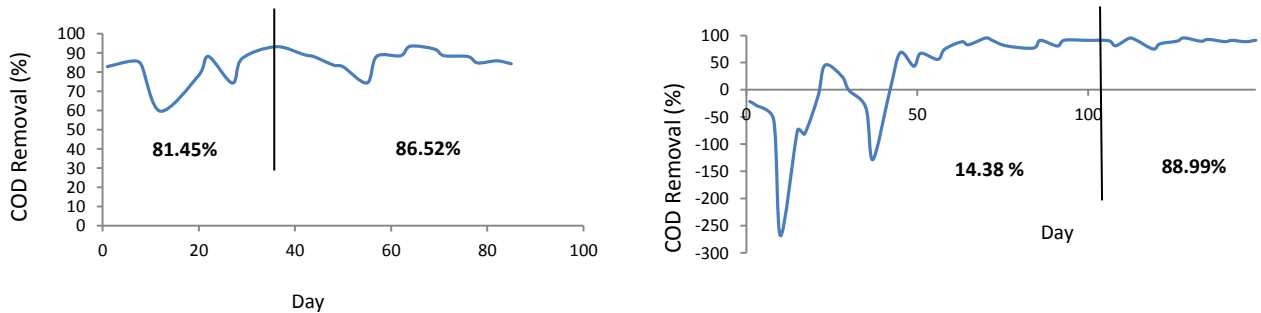
**Figure 2.** Removal of 17 $\beta$ -Estradiol in a biofilter and in an activated sludge system (%)



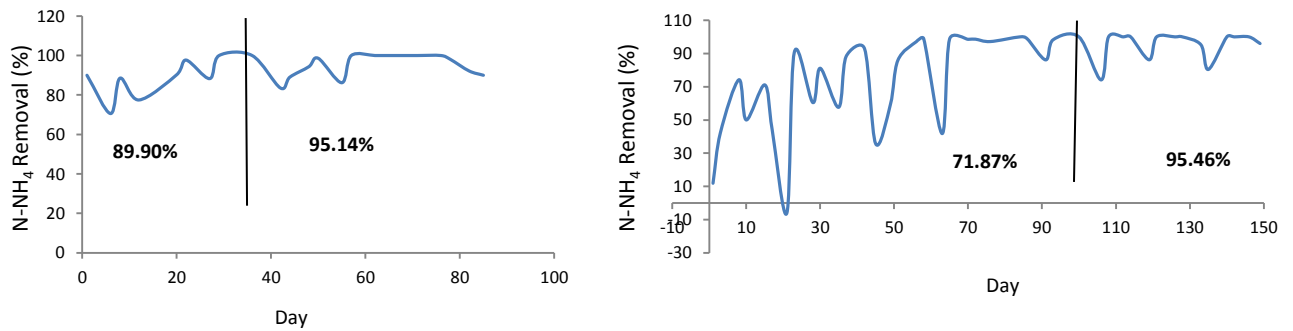
**Figure 3.** Removal of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in a biofilter and in an activated sludge system (%)

**Assessment of the removal performance**

During the two stages of the experiment, COD, N-NH<sub>4</sub>, TDS and conductivity were also monitored, reporting a mean value of 81.45% for COD during the first stage and for the second stage a mean value of 86.52% for the activated sludge system. The biofilter reported 14.38% and 88.99% during the first and second stage respectively. Figure 4 shows the COD removal (%) for both systems. Meanwhile the average removal for N-NH<sub>4</sub> was 89.90% and 95.14% in the activated sludge system, and the biofilter reported an average of 71.87% and 95.46%. Figure 5 shows the percentage of N-NH<sub>4</sub> removal in both systems.

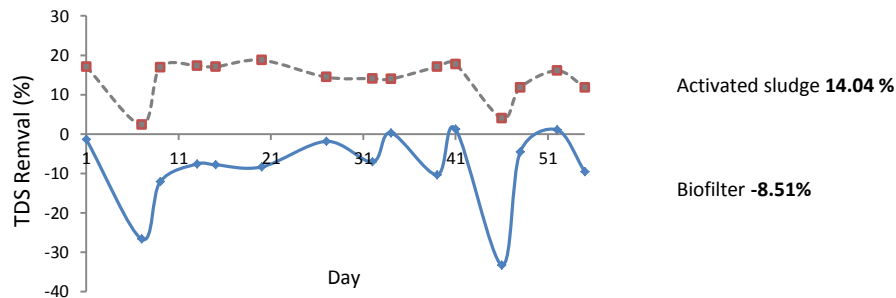


**Figure 4.** COD removal in the Activated Sludge system, (left), and Biofilter (right), %



**Figure 5.** N-NH<sub>4</sub> removal in the Activated Sludge system (left), and Biofilter (right), %

According to the results obtained when pH was measured, the treated wastewater in the biofilter system was quite little acidified, the mean value reported in the effluent was 6.81 and the average of influent was 7.10, the activated sludge system reported a similar pH of influent, 7.09. Conductivity measures reported highest values in the biofilter system than the average of influent that was  $706.93 \mu\text{s cm}^{-1}$ , meanwhile the average in the biofilter ( $764.46 \mu\text{s cm}^{-1}$ ), and in the activated sludge system ( $614.86 \mu\text{s cm}^{-1}$ ), quite less than in the influent. For TDS removal, the biofilter system reported a negative average of -8.51%, and for the activated sludge an average of 14.04%. Figure 6 shows TDS removal in stage two for both systems



**Figure 6.** TDS removal of stage two in the activated sludge system and in the biofilter.

In order to evaluate the performance of the systems and their removal, an analysis of variance (ANOVA) was carried out, employing  $p < 0.05$  for significance and student's t-test. Table 1 summarizes the results of significant differences between the two reactors and average of pollutants removal in stage two.

**Table 1.** Results of statistical analysis and mean removal of pollutants in stage two

Removal of pollutants			
Parameter	Biofilter	Activated sludge	ANOVA
COD	88.99%	86.52%	✓ (Fc=1.21)
N-NH <sub>4</sub>	95.46%	95.14%	✓ (Fc=0.00)
TDS	-8.51%	14.04%	×(Fc=63.92)
TSS	85.18%	70.37%	----
E2	99.33%	99.11%	✓ (Fc=0.122)
EE2	97.84%	91.37%	✓ (Fc= 10.45)

✓ there is no statistical significant differences

## CONCLUSIONS

The 17 $\beta$ -Estradiol removal was well performed by the two reactors, activated sludge and biofilter reported values higher than 99%. Although the removal of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol was better removed in the biofilter system. These results suggest that the organic packing media absorbed and / or adsorbed a proportion of the estrogens present in wastewater.

COD and N-NH<sub>4</sub> removal during the experiment in the two treatment systems showed a good performance and a well working systems in both stages of the experiment, when the wastewater was supplemented with hormones and before this was done; even, in stage two the removal of pollutants was quite higher in both systems, excluding stage one in the biofilter which organic packing leached organic matter that conducted an increase for COD values.

The pH measurement showed that compounds present in peat, like humic acids, acidified the treated water in the biofilter system. This phenomenon could also explain the negative behaviour in the TDS average removal, due to the increase of dissolved solids in the effluent coming from the peat packing. Adsorption isotherms need to be evaluated in order to elucidate the proportion of estrogens that are absorbed and degrade by bacteria or adsorbed in the biomass of the activated sludge system and in the packing material of the biofilter that could eventually be desorbed.

## REFERENCES

- Andreia, N.F. (2011) Removal of the hormones 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol from aqueous solutions employing a decomposed peat as adsorbent material. *Quim. Nova.* **34**, 1526-1533.
- Brown, P.A. (2000) Metal removal from wastewater using peat. *ELSEVIER*, **10**, 3907-3916.
- Duncan, R.J. (2001) Extinction in a field of bullets: a search for causes in the decline of the world's freshwater fishes, *boil cons*, **102**, 97-105.
- Garzón-Zúñiga, M.A. (2011) Treatment of wastewater from a school in a decentralized filtration system by percolation over organic packing media. *Wat. Sci. Tech.* **64**, 1169–1177.
- Johnson, R.C. (2004) A model to estimate influent and effluent concentrations of estradiol, estrone and ethinylestradiol at sewage treatment works, *Env Sci.* **38**, 3649-3658.
- Keiter, S. (2006) Ecotoxicological assessment of sediment, suspended matter and water samples in the upper Danube River: a pilot study in search for the causes for the decline of fish catches, *Env Sci. Poll Res*, **13**, 308-319.
- Martinovic, D. (2007) Environmental estrogens suppress hormones, behaviour, and reproductive fitness in male fathead minnows, *Env Toxi Chem*, **26**, 271-278.
- Metcalf & Eddy (2003) Wastewater Engineering. Treatment and Reuse. 4<sup>th</sup> edition. *McGraw Hill*, New York.
- Sperling, M. (2007) Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors, volume five, *IWA publishing*, London.
- Sumpter, J.P. (2005) Endocrine disrupters in the aquatic environment: An overview, *Acta Hydrochimica*, **33**, 9-16.
- Werner, I. (2012) 50 Years of ecotoxicology since silent spring – a review. *GAIA*. 21/3, 217–224.