



El Colegio de la Frontera Sur

Evaluación del sistema acoplado UASB-Fenton para la
remoción de 17α -etinilestradiol y cafeína en agua
residual.

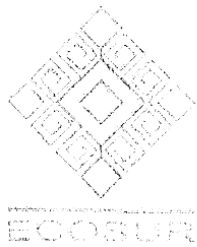
TESIS

Presentada como requisito parcial para optar al grado de
Maestro en Ciencias en recursos naturales y desarrollo rural.
Con orientación en biotecnología ambiental.

Por

Khirbet López Velázquez

2018



El Colegio de la Frontera Sur

Tapachula, Chiapas, México. A 16 de mayo de 2018.




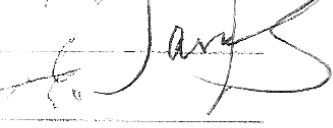


Las personas abajo firmantes, miembros del jurado examinador de:

Khirbet López Velázquez

hacemos constar que hemos revisado y aprobado la tesis titulada

“Evaluación del sistema acoplado UASB-Fenton para la remoción de 17 α -
etinilestradiol y cafeína en agua residual”.

Para obtener el grado de **Maestro en Ciencias en Recursos Naturales y
Desarrollo Rural**.

	Nombre	Firma
Director:	M.C. David Herrera López	
Asesor:	M.C. Gamaliel Mejía González	
Asesora:	Dra. Minerva Villanueva Rodríguez	
Sinodal adicional:	Dr. José Ernesto Sánchez Vázquez	
Sinodal adicional:	Leopoldo Caridad Cruz López	
Sinodal suplente:	Dr. Julio César Rojas León	

Dedicatoria

A mis padres: Eugenio y Adela, por todo su amor. Este logro es suyo también.

A mi bebé, mi hijo hermoso, mi motor en la vida, a ti Yeltsin, por todo tu amor.

A Marina, mi compañera de mil batallas, por acompañarme durante esta travesía.

A mis hermanos: Ugo y Kady. Tengan por seguro que las mejores cosas están por venir.

A toda mi familia: Tere, Ismari, Habida, Sari y demás. Gracias por todo su apoyo y tan buenos momentos de calidad.

Agradecimientos.

A ECOSUR por brindarme la oportunidad de cursar la Maestría en Ciencias en Recursos Naturales y Desarrollo Rural.

A CONACYT por la beca otorgada para cursar el programa de maestría (CVU/Becario: 736037/595291).

A mi director de tesis M.C. David Herrera López por todo el apoyo recibido durante la realización de este trabajo, por sus atinados comentarios, por la paciencia y por el compromiso mostrado en este proyecto. Asimismo, a la M.C. Luz Verónica García Fajardo por sus consejos, por la confianza, por su apoyo durante el desarrollo del proyecto. Les estaré siempre agradecido.

A mis asesores: Dra. Minerva Villanueva Rodríguez y al M.C. Gamaliel Mejía González por su apoyo y contribuciones al trabajo de tesis.

A los sinodales: Dr. José Ernesto Sánchez Vázquez, Dr. Julio C. Rojas León y Dr. Leopoldo C. Cruz López, por su tiempo y valiosas contribuciones al escrito.

Al M.C. Ricardo Castro por su apoyo en el análisis cromatográfico y por sus contribuciones al escrito. Así mismo a la srta. Sandra Luz Matías Castillo por su invaluable apoyo técnico.

CONTENIDO.

Índice de figuras y cuadros.....	vi
Lista de abreviaturas	vii
Resumen.....	1
CAPÍTULO 1.- Introducción.....	3
1.1.- Consideraciones de interés ambiental acerca del EE2 y la CAF.....	5
1.1.1.- Características fisicoquímicas de EE2 y CAF.....	5
1.1.2.- Presencia de EE2 y CAF en cuerpos de agua.	6
1.1.3.- Efectos adversos de EE2 y CAF en los organismos acuáticos:	7
1.2.- Resistencia de EE2 y CAF en los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales.....	9
1.3.- Alternativas de tratamiento de aguas residuales contaminadas con EE2 y CAF.....	10
1.3.1.- Reactores anaerobios de flujo ascendente y manto de lodos.	11
1.3.2.- Procesos avanzados de oxidación (PAOs).....	13
2.- Justificación.....	18
4.- Objetivos.	19
4.1.- Objetivo general.....	19
4.2.- Objetivos específicos.	19
CAPÍTULO 2.- Artículo científico.....	20
CAPÍTULO 3.- Conclusiones generales.	52
Bibliografía.	53
Anexos.	66

Índice de figuras y cuadros.

Fig. 1.- Estructura molecular del 17 α -etinilestradiol y de la cafeína.....	5
Cuadro 1.- Propiedades fisicoquímicas de EE2 y CAF.....	6
Cuadro 2.- Efectos adversos que provocan el 17 α -etinilestradiol y la cafeína en algunos organismos acuáticos.....	8
Fig. 2.- Diagrama del reactor UASB.....	12
Fig. 3.- Diagrama detallado de la etapa experimental UASB-Fenton.	17

Lista de abreviaturas

°C	Grados centígrados
µg/L	Microgramos por litro
ANOVA	Análisis de varianza
CAF	Cafeína
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno al quinto día
DQO	Demanda química de oxígeno
E°	Potencial normal de electrodo
ECOSUR	El Colegio de la Frontera Sur.
EE2	17α-etinilestradiol
ESI	Ionización electrospray
L	Litro
LDC	Límite de cuantificación
LDD	Límite de detección
Log Kow	Coeficiente de reparto octanol-agua
mg/L	Miligramos por litro
mL	Mililitro
mM	Concentración milimolar
mm Hg	Milímetros de mercurio
MRM	Monitoreos de reacciones múltiples
ng/L	Nanogramos por litro
PAOs	Procesos avanzados de oxidación
pH	Potencial de hidrógeno
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
SDT	Sólidos disueltos totales

SPE	Extracción en fase sólida
SST	Sólidos disueltos totales
TRH	Tiempo de retención hidráulica
UASB	Reactor anaerobio de flujo ascendente con manto de lodos

Resumen.

Existen múltiples reportes de la presencia de productos farmacéuticos en distintos cuerpos de agua. Se sabe que estas sustancias representan un riesgo para las distintas especies acuáticas ya que alteran la actividad biológica a concentraciones de $\mu\text{g/L}$ y ng/L . En los cuerpos de agua se han detectado disruptores endocrinos como 17α -etinilestradiol (EE2) y sustancias psicoactivas como la cafeína (CAF). Se ha reportado que EE2 puede provocar la masculinización de hembras, atrofia gonadal, feminización de peces, entre otros efectos adversos en organismos acuáticos. Por otra parte, CAF puede producir diversas alteraciones en el crecimiento, en el comportamiento y la fisiología de algunos peces, crustáceos y anfibios.

En esta investigación se evaluó el sistema acoplado UASB-Fenton para la remoción de EE2 y CAF en agua residual cruda, recolectada en El Colegio de la Frontera Sur (ECOSUR) Tapachula. El sistema propuesto consistió en dos etapas. En la primera, se evaluó la eficiencia de dos reactores anaerobios de flujo ascendente con manto de lodos (en inglés UASB) en la remoción de la materia orgánica (80 días a distintos tiempos de retención hidráulica (TRH) = 8 y 24 horas) con ello se logró remover $59.10\pm 14.07\%$ y $70.17\pm 9.28\%$, respectivamente de la DQO inicial ($285.20\pm 88.78\text{ mg/L}$). En la segunda etapa se estudió el sistema Fenton a pH 3 para la remoción de la materia orgánica del efluente UASB ($89.48\pm 19.73\text{ mgDQO/L}$), se evaluaron distintas concentraciones de Fe^{2+} (0.05, 0.10, 0.30, 0.50 mM) y distintas relaciones molares de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ (1:1, 1:2, 1:5 y

1:10). Finalmente, el sistema UASB-Fenton se operó con las siguientes condiciones: TRH = 24 h para el reactor UASB y pH 3, $[\text{Fe}] = 0.50 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:10$ para el proceso Fenton. Con ello fue posible remover el $80.72 \pm 6.74 \%$ de la DQO inicial del agua residual cruda y el 99.0 % de EE2 y CAF de las muestras tratadas.

Palabras clave: agua residual, remoción de fármacos, materia orgánica, reactor UASB, proceso Fenton.

CAPÍTULO 1.- Introducción.

La contaminación química del agua se ha incrementado de manera acelerada durante las últimas décadas a consecuencia del rápido desarrollo humano y del uso inadecuado de los sistemas acuáticos como medio de eliminación de diversas sustancias, debido a esto, el agua ha disminuido tanto en cantidad como en calidad (Barceló y De Alda 2008, Carbajo 2015). Los contaminantes químicos (e. g. combustibles, fertilizantes, plaguicidas, solventes, fármacos, etc.) pueden entrar en los cuerpos de agua tanto superficiales como subterráneos a través de diversas rutas, incluidas las actividades industriales, agrícolas, hospitalarias, mineras e incluso por los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Guedes-Alonso y *col.*, 2015). Generalmente, la presencia de los contaminantes en las aguas superficiales se debe principalmente a las descargas de agua residual sin tratar (Barnes y *col.*, 2008; Jurado y *col.*, 2012; Lapworth y *col.*, 2012), mientras que la contaminación química de los cuerpos de agua subterránea se debe principalmente a los lixiviados de los rellenos sanitarios, las fosas sépticas, las actividades agrícolas y a las fugas en las tuberías de aguas residuales (Lapworth y *col.*, 2012). Entre las sustancias que son descargadas a los cuerpos de agua se encuentra gran cantidad de productos farmacéuticos como: analgésicos, anticonceptivos, antibióticos, antidepresivos, antihipertensivos, antiinflamatorios, β -bloqueadores, antiepilépticos, entre otros (Ramos-Alvariño 2009; Jiménez-Cartagena 2011). Entre estos fármacos se pueden mencionar los considerados como disruptores endócrinos y los que actúan como sustancias psicoactivas. Un disruptor endocrino es toda aquella sustancia que tiene la

capacidad de alterar el equilibrio hormonal de los organismos (Moreno y Núñez 2012; Adeel *y col.*, 2016; Sun *y col.*, 2016) provocando efectos nocivos en los sistemas reproductivos y, por consiguiente, daños en la salud de los organismos expuestos a estas sustancias. Por otra parte, las sustancias psicoactivas, son compuestos que tienen la capacidad de causar un efecto directo sobre el sistema nervioso central y efectos adversos en diversas funciones fisiológicas, incluyendo la resistencia física, el humor, el sueño y el dolor (Amell *y col.*, 2015).

Entre las sustancias consideradas como disruptores endocrinos se encuentra el 17 α -etinilestradiol (EE2) (Figura 1a) el cual es utilizado como principio activo en la mayoría de los parches y píldoras anticonceptivas. Se ha reportado que las personas que toman anticonceptivos orales excretan aproximadamente entre 0.001 y 2.70 mg de EE2/día (Johnson y Williams 2004; Zuo *y col.*, 2006; Cases *y col.*, 2011). Además, el EE2 es utilizado comúnmente en los tratamientos de regulación del ciclo menstrual y en el tratamiento de los síntomas de la menopausia (Vargas-Hernández *y col.*, 2013). Por su parte, la cafeína (CAF) es una de las sustancias psicoactivas más utilizadas en el mundo. Además de estar presente en el café, el chocolate y las bebidas energizantes, CAF (Figura 1b) se encuentra combinada con una amplia variedad de analgésicos y antigripales de venta libre. Bruton *y col.* (2010) señalan que un individuo adulto excreta aproximadamente el 2% de la cafeína que consume (cafeína no metabolizada).

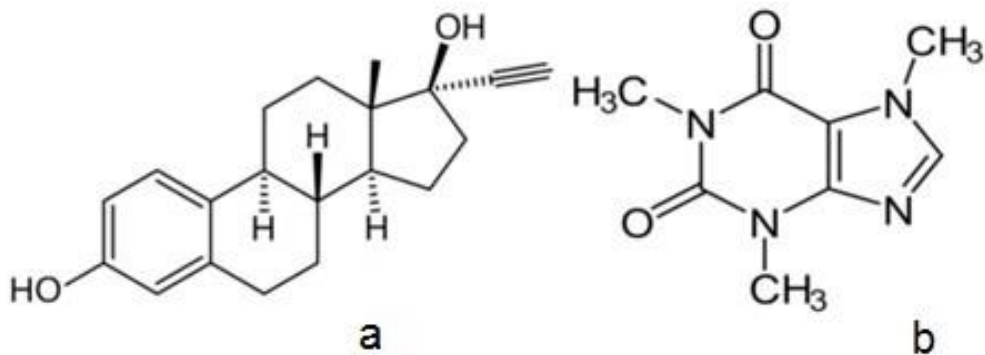


Fig. 1.- Estructura molecular del 17 α -etinilestradiol (a) y de la cafeína (b). (Tomado de TOXNET 2013).

Estas sustancias (EE2 y CAF) al igual que la mayoría de los contaminantes pueden llegar al ambiente por medio de las descargas de aguas residuales domésticas, de laboratorios, de las industrias farmacéuticas, hospitales, clínicas, entre otros.

1.1.- Consideraciones de interés ambiental acerca del EE2 y la CAF.

1.1.1.- Características fisicoquímicas de EE2 y CAF.

El EE2 tiene un coeficiente de reparto octanol/agua ($\log K_{ow}$) de 3.67, esto indica alta afinidad por compuestos lipídicos y una baja solubilidad en el agua (ver Cuadro 1), lo que favorece su resistencia a la degradación por medios biológicos. El EE2 tiene mayor afinidad por los compuestos no polares, tiende a bioacumularse en los tejidos grasos de los organismos y a depositarse en los sedimentos de los cuerpos de agua. Se ha reportado que la vida media del EE2 en el ambiente es de 58.5 días aproximadamente (EPA, 2017). Además, la baja

solubilidad en agua y la estructura química compleja de esta molécula (20 carbonos estructurados en anillos) hace difícil su hidrólisis y su eliminación por parte de los microorganismos en los tratamientos biológicos (Joss y *col.*, 2004).

Por su parte, CAF presenta las siguientes características: bajo coeficiente de reparto octanol-agua ($\log K_{ow} = -0.70$), es soluble en agua (Cuadro 1) y en el ambiente tiene una vida media de 3.52 días aproximadamente (EPA, 2017). Además, debido a sus características fisicoquímicas CAF tiene mayor afinidad por los compuestos polares y la tendencia para acumularse en los organismos o en sedimentos es mínima.

Cuadro 1.- Propiedades fisicoquímicas de EE2 y CAF (Datos tomados de TOXNET 2013).

Nombre	Fórmula	Masa molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)	$\log K_{ow}$	Solubilidad en agua (mg/L) a 25 °C	Presión de vapor a 25 °C (mm Hg)
17 α -Ethinilestradiol	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296.40	142-146	3.67	11.30	1.95X10 ⁻⁹
Cafeína	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194.19	236.20	-0.07	21600	9.0X10 ⁻⁷

1.1.2.- Presencia de EE2 y CAF en cuerpos de agua.

El EE2 se ha detectado de forma frecuente y amplia en aguas superficiales en concentraciones en el rango de 0.05 a 800 ng/L (Cargouet y *col.*, 2004; Larcher y

Yargeau 2013; Li y col., 2013). Además, el EE2 ha sido detectado en agua potable en concentraciones de 0.50 ng/L (Atkinson y col., 2012; Nasuhoglu y col., 2012).

En el caso de CAF, existen diversos reportes de su presencia en el agua. A nivel regional, Cruz-Esteban y col. (2013) detectaron la presencia de CAF en distintos cuerpos de agua de Tapachula Chiapas, en el rango de 0.14 a 18.32 µg/L. En 2007 se detectó CAF en el orden de 100 ng/L en muestras de agua potable recogidas a la salida de una planta de tratamiento española (Huerta-Fontela y col., 2008). Fernández y col. (2010) reportaron CAF en 39 de 40 muestras de agua recolectadas en los ríos Jarama, Tajo y Henares (Madrid, España) en un rango de concentración de 12.20 a 415.70 ng/L.

1.1.3.- Efectos adversos de EE2 y CAF en los organismos acuáticos:

Existen diversos estudios se han demostrado los efectos adversos que EE2 y CAF provocan en los organismos acuáticos. Por ejemplo, Kidd y col. (2007) demostraron que EE2 provocó la feminización de peces machos *Pimephales promelas* a concentraciones entre 5 y 6 ng/L. Los efectos fueron la producción de vitelogenina (proteína específica en hembras) y malformaciones durante el desarrollo gonadal. Por otra parte, Aguirre-Martínez y col. (2013) reportaron deficiencias en el crecimiento del crustáceo *Carcinus maenas*, cuando la concentración de CAF en el medio fue de 100 ng/L. Cabe mencionar que las concentraciones a las que CAF produce efectos adversos en los organismos acuáticos, son inferiores a las concentraciones detectadas en distintos cuerpos de agua de Tapachula (entre 14 y 18.32 µg/L) (Cruz-Esteban y col., 2013).

En el Cuadro 2 se enlistan otros ejemplos de los daños que EE2 y CAF provocan en los organismos acuáticos. Sin embargo, aún con múltiples estudios, el conocimiento sobre la presencia y efecto de estas sustancias en los ecosistemas donde son vertidos, es escaso hasta el momento.

Cuadro 2.- Efectos adversos que provocan el 17 α -etinilestradiol y la cafeína en algunos organismos acuáticos.

Compuesto	Efectos	Concentración	Organismo	Referencias
17 α - Etinilestradiol	Imposex (virilización de hembras)	0.10-50 ng/L	<i>Marisa cornuarietis</i>	Schulte-Oehlmann y col. (2004)
	Reducción del crecimiento testicular	2 ng/L	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Jobling y col. (1996)
	Mayor proporción de crías hembras.	2.30-27 ng/L	<i>Rana temporaria</i>	Pettersson y Berg (2007)
	Inducción de vitelogenina	4 ng/L	<i>Pimephales promelas</i>	Brodeur y col. (2005)
	Feminización	2.50-25 ng/L	<i>Danio rerio</i>	Islinger y col. (2003)
Cafeína	Alteración del comportamiento y fisiología	0.60 μ g/L	<i>Rana pipiens</i>	Fraker y Smith (2004)
	Toxicidad crónica	0.10 μ g/L	<i>Hydra attenuata</i>	Quinn y col. (2008)
	Toxicidad crónica	0.05 μ g/L	<i>Mytilus californianus</i>	Rodríguez del rey (2010)
	Alteración en el crecimiento	0.10 μ g/L	<i>Carcinus maenas</i>	Aguirre-Martínez y col. (2013)

1.2.- Resistencia de EE2 y CAF en los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales.

Anteriormente se mencionó la detección de EE2 y CAF en distintos cuerpos de agua (superficiales, subterráneas, potable, residuales tratadas, etc.) lo que revela el grave problema ambiental. Tales compuestos y muchos otros son persistentes en el ambiente. Incluso se ha comprobado que son resistentes a los procesos convencionales de tratamientos de aguas residuales, ya que solamente tienden a distribuirse entre la fracción acuosa y los lodos. A pesar de que la vida media de CAF en el ambiente es de 3.50 días su persistencia en los sistemas acuáticos se favorece por las descargas continuas de CAF en las aguas residuales domésticas e industriales. En el caso de EE2, su persistencia en el agua se debe principalmente a sus características fisicoquímicas (ver Cuadro 2) principalmente por su baja solubilidad y por su afinidad a sedimentos y superficies. Además, EE2 (estrógeno sintético) fue diseñado para ser resistente a la degradación, mediante la adición del grupo etinilo ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) en el carbono 17, esto lo hace más recalcitrante que su homólogo natural estradiol (Joss y *col.*, 2004).

En distintos efluentes de las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) se ha detectado EE2 en concentraciones de 0.05-62 ng/L (Cargouet y *col.*, 2004; Clara y *col.*, 2005; Vethaak y *col.*, 2005; Larcher y Yargeau 2013; Mohagheghian 2014) y CAF en concentraciones de 0.38-76.60 $\mu\text{g/L}$ (Thomas y Foster 2005; Santos y *col.*, 2007; Sui y *col.*, 2010; Sim 2011; Cruz-Esteban y *col.*, 2013). Se estima que los porcentajes de remoción de EE2 y CAF mediante procesos convencionales en las PTARs oscilan entre el 30–99% (Muller y *col.*, 2008; Yang y *col.*, 2011;

Mohagheghian 2014; Galindo-Miranda 2015). Estos porcentajes de remoción varían en función de las características particulares de cada fármaco (solubilidad, presión de vapor, coeficiente de reparto octanol/agua, etc.) y de las condiciones operacionales propias de las PTAR (Correia y Marcano 2016).

A pesar de que las concentraciones de EE2 y CAF detectadas en los efluentes de las PTAR son bajas (en el orden de ng/L y µg/L) no se descarta que puedan generar un impacto ecológico importante en los organismos acuáticos (Castro-Pastrana 2015) como los que se mencionaron anteriormente (Cuadro 1) debido a que estas sustancias pueden alterar la actividad biológica a dosis bajas (µg y mg).

1.3.- Alternativas de tratamiento de aguas residuales contaminadas con EE2 y CAF.

Con base en la revisión bibliográfica se sabe que los sistemas convencionales de las PTAR no remueven EE2 y CAF en su totalidad, en el mejor de los casos, remueven solo una fracción de ellos. Entre las alternativas para tratar este tipo de efluentes contaminados con sustancias recalcitrantes se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), los cuales han demostrado su efectividad en la remoción de compuestos persistentes. Sin embargo, estas tecnologías presentan algunas limitaciones en el tratamiento a gran escala de aguas residuales en comparación con los sistemas biológicos, debido principalmente a sus altos costos de operación, en particular por la energía que requieren para funcionar y por el costo de los reactivos (oxidantes y catalizadores) (Rubio-Clemente 2014). Por lo tanto, la combinación de los PAOs con sistemas biológicos se ha estudiado como

una alternativa para disminuir los costos de operación. Como ejemplo de ello, Schaar y col. (2010) evaluaron la combinación de una PTAR de lodos activados (TRH = 22 h) con un sistema de ozonización (0.60 g de O₃/gDQO) para la remoción de EE2 la cual fue superior al 99 %. Por otra parte, Ganzenko y col. (2017) evaluaron el acoplamiento de un reactor biológico secuencial (SBR, TRH = 24 h) al sistema electro-Fenton ($I = 500$ mA, $[Fe^{2+}] = 0.20$ mM, $[Na_2SO_4] = 50$ mM) para lograr la completa remoción de CAF.

De manera similar, en este proyecto se planteó combinar un sistema biológico con el proceso Fenton, uno de los PAOs más utilizados y evaluar su eficiencia en la remoción de EE2 y CAF. El sistema biológico propuesto es el reactor UASB, el cual tendrá al sistema Fenton como complemento. Ambos sistemas presentan diversas ventajas frente a otros sistemas de tratamiento, entre ellas destacan las siguientes: bajos costos de operación, bajo consumo energético, buenos porcentajes de remoción de la materia orgánica, mínima producción de lodos, posible escalamiento a escala industrial, entre otros (Lorenzo y Obaya 2006; Rubio-Clemente y col., 2014).

1.3.1.- Reactores anaerobios de flujo ascendente y manto de lodos.

También conocidos como reactores RAFA o UASB (del inglés Upflow Anaerobic Sludge Blanket) fueron desarrollados para el tratamiento de distintos tipos de agua residual, con concentraciones media y alta de materia orgánica (Arango y Sánchez 2009) y son utilizados frecuentemente para el tratamiento de aguas residuales con un amplio rango de DQO de 2000-20.000 mg/L (Cakir y Stenstrom 2003). En la Figura 2 se describe el reactor UASB que se utilizará en el presente proyecto.

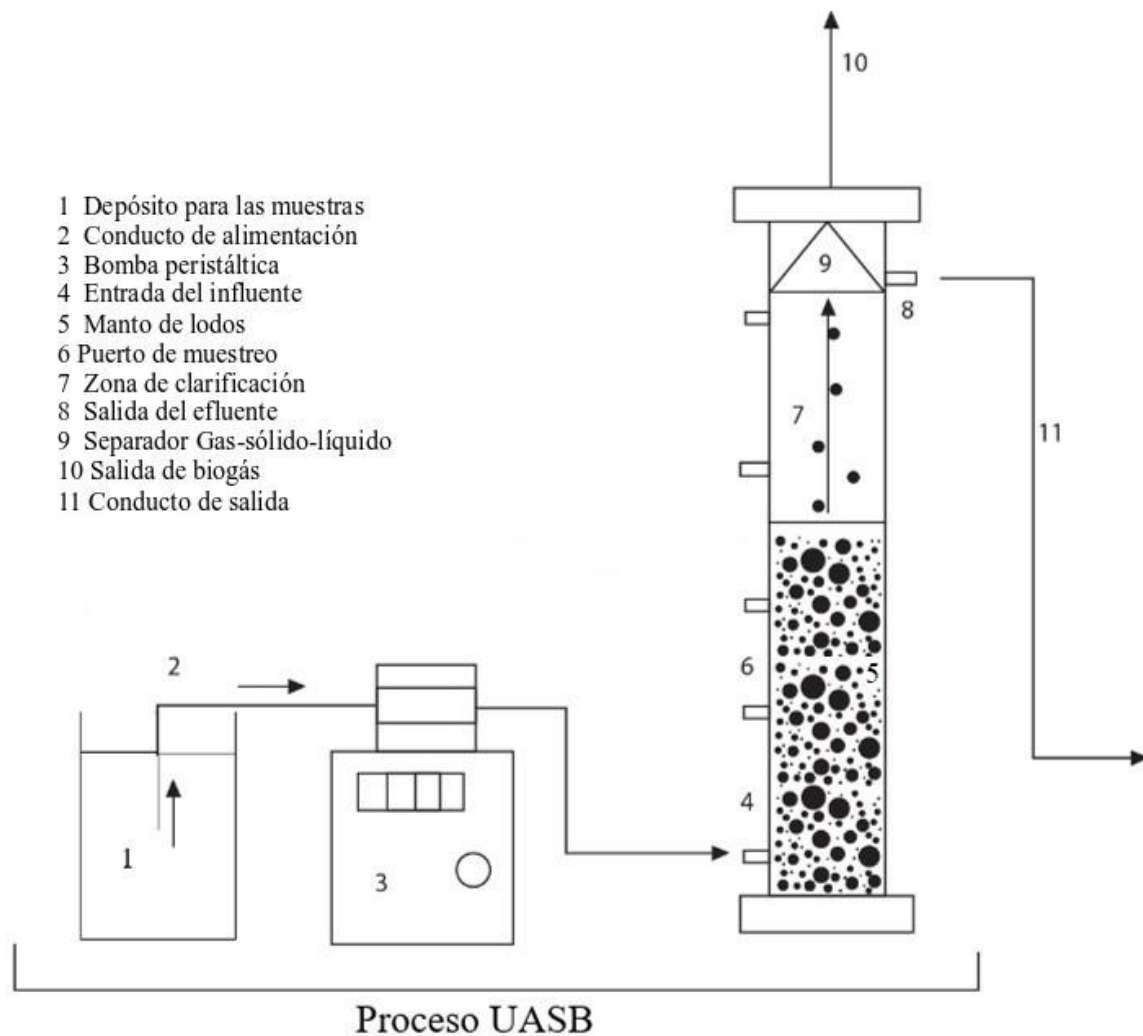


Fig. 2.- Diagrama del reactor UASB (Diseño propio).

Los reactores UASB contienen mantos de lodos anaerobios en donde se encuentran diversos microorganismos acidogénicos, acetogénicos, sulfato reductores y metanogénicos, los cuales intervienen en la degradación de la materia orgánica. Estos microorganismos se congregan en biogránulos de 0.50 a 3 mm de diámetro, los cuales tienen una alta velocidad de sedimentación, esto influye de manera positiva en el rendimiento de los reactores UASB (Zhang y *col.*, 2011; Lu y *col.*, 2013). Dentro de los reactores UASB ocurre la transformación de la materia orgánica en amoníaco, dióxido de carbono, agua y ácido sulfhídrico por

acción de los microorganismos mencionados anteriormente (Lorenzo y Obaya 2006).

Debido a la versatilidad que presentan los reactores UASB para tratar distintos tipos de aguas residuales, estos han sido utilizados incluso para tratar efluentes contaminados con productos farmacéuticos (Zheng y Hu 2002; Chen y *col.*, 2011; Queiroz y *col.*, 2012; Li y *col.*, 2015). Es por ello que se propuso evaluar su eficiencia en la remoción de EE2 y CAF.

1.3.2.- Procesos avanzados de oxidación (PAOs).

Los PAOs son procesos de degradación oxidativa no selectivos. Se utilizan generalmente para remover compuestos disueltos o dispersos en agua, estos procesos son capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes lo cual ocurre por diversos métodos ya sean catalíticos, químicos y fotoquímicos. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y *col.* (1987) quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Los radicales $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ=2.80$ V vs electrodo normal de hidrógeno) son capaces de oxidar compuestos orgánicos persistentes, posibilitando su completa mineralización y como consecuencia su transformación en CO_2 , H_2O y otros compuestos orgánicos de baja masa molecular (Rubio-Clemente y *col.* 2014).

Entre los PAOs se encuentran el sistema Fenton y sus variantes (Fenton like, foto-Fenton, electro-Fenton, etc.), la oxidación anódica, la fotocatalisis heterogénea, la sonicación, la ozonación, entre otros. Dependiendo de la naturaleza física de los

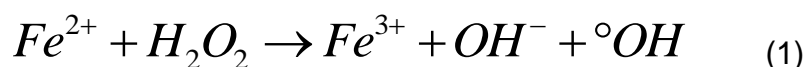
catalizadores, los PAOs pueden clasificarse en procesos homogéneos y procesos heterogéneos.

Entre las ventajas que presentan los PAOs se pueden mencionar las siguientes:

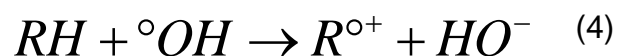
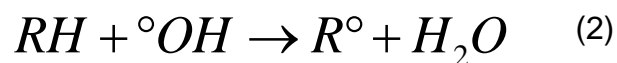
- Generalmente logran la mineralización completa de los contaminantes.
- Usualmente no generan lodos que requieran un posterior tratamiento ni malos olores.
- Se pueden tratar contaminantes que se encuentren a bajas concentraciones (ng/L, µg/L) (Gutiérrez-Hernández 2012).

1.3.2.1.- El sistema Fenton.

El proceso de oxidación Fenton fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton al observar la oxidación del ácido tartárico mediante por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en presencia de iones ferrosos (Pignatello y col., 2006). Este proceso consiste en la oxidación de los contaminantes con una combinación de H₂O₂ y sales de hierro (reactivo Fenton). El agente responsable de la oxidación en el proceso Fenton es el radical hidroxilo ([•]OH) en extremo reactivo. Su formación en el sistema Fenton se describe en la ecuación 1. El tratamiento normalmente se lleva a cabo a presión atmosférica y temperatura entre 20 °C y 40 °C. El sistema Fenton opera en medio ácido (pH 2.50 a 3) para lograr mayor remoción de los contaminantes orgánicos (TRAGUA 2012).



Los principales mecanismos de reacción que se llevan a cabo entre los radicales hidroxilos y la materia oxidable son: abstracción de hidrógeno, adición a la estructura del contaminante o transferencia de carga (Ecuaciones 2, 3 y 4 respectivamente) (Rubio-Clemente y *col.*, 2014).



Debido a su efectividad en la remoción de contaminantes persistentes, el sistema Fenton destaca entre los PAOs como uno de los métodos más prometedores para el tratamiento de agua residual contaminada con productos farmacéuticos (Ifelebuegu y Ezenwa 2011). El sistema Fenton ya ha sido utilizado para el tratamiento de agua residual contaminada con residuos farmacéuticos y ha demostrado la capacidad para remover el 98% de EE2 (1 mg/L) en agua residual. (Ifelebuegu y Ezenwa 2011). Así mismo, el sistema Fenton ha sido utilizado para reducir hasta el 94 % de la DQO de una solución de cafeína en agua destilada (1mg/L) (Zhu y Ma 2008).

1.3.2.2.- Antecedentes del sistema acoplado UASB-Fenton.

El sistema UASB-Fenton, ha sido evaluado en diversos estudios y se ha reportado su uso para la remoción de la DQO en distintos tipos de efluentes. Por ejemplo, se ha utilizado el sistema UASB-Fenton para tratar efluentes provenientes de la crianza de aves de corral (DQO inicial = 12,100 mg/L), los porcentajes de remoción de la DQO fueron superiores al 95% con las siguientes condiciones:

$TRH_{(UASB)} = 8$ días, $[Fe^{2+}] = 1.80$ mM y $[H_2O_2] = 35.30$ mM (Yetilmezsoy y Sakar 2008). Del mismo modo el sistema UASB-Fenton ha sido evaluado para la remoción de la DQO de los lixiviados de un relleno sanitario (DQO inicial = 15,700 mg/L), alcanzando un porcentaje de remoción superior al 97 % con las siguientes condiciones de operación: $TRH_{(UASB)} = 6.60$ días, $[Fe^{2+}] = 5.40$ mM y $[H_2O_2] = 5.88$ mM (Wang y col., 2000). Santos y col. (2017) reportaron el 95 % de remoción de la DQO de un efluente sintético de la industria textil (DQO inicial = 800-1,000 mg/L) operando el sistema combinado con las siguientes condiciones: $TRH_{(UASB)} = 12$ horas, $[Fe^{2+}] = 0.10$ mM y $[H_2O_2] = 0.50$ mM.

Hasta la fecha no se han encontrado reportes del uso del sistema UASB-Fenton para la remoción de EE2 y CAF. Sin embargo, se han tomado como antecedentes los resultados obtenidos con este sistema (UASB-Fenton) para tratar los lixiviados de rellenos sanitarios (Wang y col., 2000; Fang y col., 2005) en donde se pueden encontrar diversos compuestos tóxicos y recalcitrantes.

Algunos autores recomiendan que, para tratar este tipo de efluentes contaminados con productos farmacéuticos recalcitrantes, es necesario considerar al proceso anaerobio como una etapa intermediaria (Cardozo y col., 2013), es decir combinar este proceso con otras tecnologías como por ejemplo, los procesos avanzados de oxidación (Yasar y Tabinda 2010). Es por ello que en el presente trabajo se ha propuesto al sistema Fenton como una de las opciones para complementar a los reactores UASB en el tratamiento de agua residual contaminada con EE2 y CAF. En la Figura 4 se presenta un diagrama detallado del sistema acoplado UASB-Fenton.

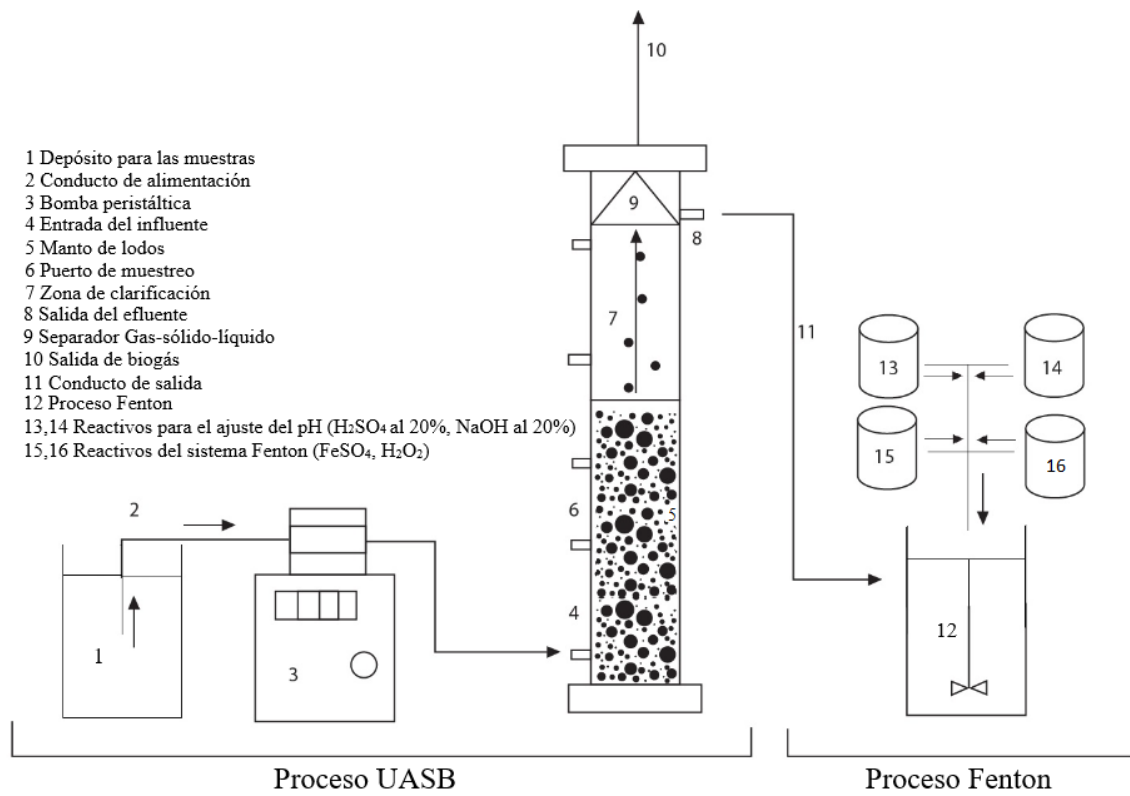


Fig. 3.- Diagrama detallado de la etapa experimental UASB-Fenton (Diseño propio utilizado en el presente trabajo).

2.- Justificación.

Dado que los principios activos contenidos en los productos farmacéuticos fueron diseñados para tener actividad biológica a dosis muy bajas (en el orden de μg y mg), existe la preocupación de que la presencia de estas moléculas en los cuerpos de agua pueda generar un impacto ecológico importante en los organismos acuáticos. En el caso de EE2 y CAF ya se han mencionado algunos de los efectos adversos que provocan en diversos organismos acuáticos, incluso a concentraciones en el orden de ng/L . Por ello es necesario estudiar alternativas que puedan removerlos del agua residual.

Se propone evaluar la eficiencia del sistema combinado UASB-Fenton en la remoción de EE2 y CAF, puesto que no se han encontrado hasta el momento reportes concretos del uso de este sistema en la remoción de los fármacos mencionados. De esta manera se espera contribuir con la generación del conocimiento científico.

A pesar de que el sistema Fenton ha demostrado ser efectivo en la remoción de contaminantes altamente persistentes, se sabe que su eficiencia disminuye por la presencia de la materia orgánica en el medio de reacción. Por lo que se espera que mediante el acoplamiento los reactores UASB con el sistema Fenton sea posible la remoción de la materia orgánica, EE2 y CAF de manera efectiva.

3.- Hipótesis.

El acoplamiento del sistema Fenton a los reactores UASB permitirá remover eficazmente EE2 y CAF de las muestras de agua residual.

4.- Objetivos.

4.1.- Objetivo general.

Evaluar la eficiencia del reactor UASB acoplado al sistema Fenton en la remoción de EE2 y CAF en agua residual.

4.2.- Objetivos específicos.

- Evaluar dos TRH (8 y 24 h) en los reactores UASB y determinar su eficiencia en la remoción de la materia orgánica en muestras de agua residual recolectada a la entrada de la PTAR de ECOSUR Tapachula.
- Evaluar dos componentes del sistema Fenton ($[Fe^{2+}]$ y relación molar $Fe^{2+}:H_2O_2$) en la remoción de la materia orgánica del efluente tratado con los reactores UASB.
- Evaluar la eficiencia del sistema UASB seguido del sistema Fenton en la remoción de EE2 y CAF, operando con las mejores condiciones obtenidas de los sistemas individuales.

CAPÍTULO 2.- Artículo científico.

Sometido a la Revista Mexicana de Ingeniería Química.

Título: Evaluación del sistema acoplado UASB-Fenton para la remoción de 17 α -etinilestradiol y cafeína en agua residual”.

Autores: Khirbet López Velázquez¹, Minerva Villanueva-Rodríguez², Gamaliel Mejía González¹ y David Herrera López¹

¹El Colegio de la Frontera Sur, Carretera Antiguo Aeropuerto Km 2.5, C.P. 30700 Tapachula, Chiapas, México.

²Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas. Dir. Av. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza. C.P. 66455. Monterrey N. L., México.

* Autor para la correspondencia. E-mail: dherrera@ecosur.mx

Tel. +529626289800 ext. 5443

33 **Abstract:**

34 In this study, the UASB-Fenton coupled system was evaluated for removal of 17 α -
35 ethinylestradiol (EE2) and caffeine (CAF) in wastewater from a research institute. For this,
36 the hydraulic retention times (HRT) (8 and 24 h) was evaluated in two upflow anaerobic
37 sludge blanket reactors (UASB) for drugs removal and initial organic matter (OM) from
38 influent of a wastewater treatment plant (285.20 \pm 88.78 mgCOD/L). With UASB reactor at
39 HRT = 24 h a greater OM removal (70.17 \pm 9.28 %) and 84-86 % the drugs was achieved.
40 Subsequently, Fenton process at pH 3 was studied in OM removal from UASB effluent
41 (89.48 \pm 19.73 mgCOD/L), evaluating different levels of Fe²⁺ (0.05-0.5 mM) and molar
42 ratios of Fe²⁺:H₂O₂ (1:1-1:10). Finally, the UASB-Fenton system was operated under the
43 best conditions: HRT=24h (UASB) and pH 3, [Fe] = 0.5 mM, Fe²⁺:H₂O₂ = 1:10 (Fenton).
44 With UASB-Fenton system was possible to remove 80 % of OM and 99% of EE2 and CAF
45 from the treated samples, demonstrating the evaluated system efficiency for drugs removal.

46

47

48 *Keywords:* drugs removal, wastewater, organic matter, UASB reactor, Fenton process.

49

50

51 **1. Introducción**

52 La presencia de productos farmacéuticos en las aguas residuales crudas y tratadas ha
53 despertado preocupación sobre los efectos adversos que pueden provocar tanto en los
54 organismos acuáticos como en los seres humanos (Quesada-Peñate y *col.*, 2009; Jiménez-
55 Cartagena 2011; Castro-Pastrana y *col.*, 2015). Entre los diversos fármacos detectados en
56 los cuerpos de agua destacan las hormonas estrogénicas y los estimulantes del sistema
57 nervioso central, particularmente el 17 α -etinilestradiol (EE2) y la cafeína (CAF) (Figura 1).

58

59 **Figura 1**

60

61 EE2 es un estrógeno sintético utilizado como principio activo de los parches y píldoras
62 anticonceptivas. Las personas que toman anticonceptivos orales excretan aproximadamente
63 entre 0.001 y 2.7 mg de EE2/día (Johnson y Williams 2004; Zuo y *col.*, 2006; Cases y *col.*,
64 2011). Por su parte, CAF es una de las sustancias psicoactivas más consumidas en el

65 mundo, presente en el café, chocolate, bebidas energizantes y combinada con una amplia
66 variedad de analgésicos y antigripales de venta libre. Bruton y col. (2010) señalan que un
67 individuo adulto excreta aproximadamente 2 % de la cafeína que consume. Las
68 características fisicoquímicas de estos compuestos se describen en el Cuadro 1.

69

70 **Cuadro 1**

71

72 En distintos organismos acuáticos el EE2 actúa como disruptor endocrino y puede provocar
73 masculinización de las hembras, atrofiamiento gonadal, feminización de peces, entre otros
74 efectos (Schulte-Oehlmann y col., 2004; Brodeur y col., 2005; Pettersson y Berg 2007). Por
75 su parte, se ha reportado que CAF puede producir diversas alteraciones en el crecimiento,
76 en el comportamiento y la fisiología de algunos crustáceos y anfibios (Fraker y Smith 2004;
77 Aguirre-Martinez y col., 2013).

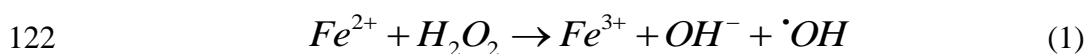
78 Diversas investigaciones reportan la detección de compuestos estrogénicos como EE2 en
79 los efluentes de las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) en el rango de 0.30-70
80 ng/L (Clara y col., 2005; Vethaak y col., 2005; Mohagheghian 2014). De igual manera, se
81 ha reportado la detección de CAF en los efluentes de las PTAR en el rango de 0.01-18.32
82 µg/L (Thomas y Foster 2005; Santos y col., 2007; Sui y col., 2010; Cruz-Esteban y col.,
83 2013). Es claro que las PTAR convencionales no son eficaces para eliminar totalmente este
84 tipo de sustancias. Por lo tanto, para remover los fármacos de las aguas residuales es
85 necesario implementar otros sistemas de tratamiento. En la literatura se ha encontrado que
86 la combinación de los tratamientos biológicos y los procesos avanzados de oxidación
87 (PAOs) son una alternativa para el tratamiento de agua contaminada con sustancias
88 recalcitrantes, mejorando la biodegradabilidad y la reducción de los costos de tratamiento
89 (Wang y col., 2000; Fang y col., 2005; Yetilmezsoy y Sakar 2008; Kondo y col., 2010).

90 En este trabajo se estudiaron los procesos UASB y Fenton en la remoción de EE2 y CAF
91 debido a la versatilidad que presentan ambos para tratar distintos tipos de aguas residuales y
92 por las ventajas frente a otros sistemas de tratamiento, entre las que destacan: bajos costos
93 de operación, bajo consumo energético, porcentajes de remoción de la materia orgánica
94 superiores a 70 %, mínima producción de lodos, posible escalamiento industrial, entre otras
95 (Lorenzo y Obaya 2006; Rubio-Clemente y col., 2014). Los reactores UASB (del inglés
96 Upflow Anaerobic Sludge Blanket) han sido utilizados para tratar efluentes contaminados

97 con productos farmacéuticos como cloranfenicol, amoxicilina, 3,4,5-trimetoxibenzaldehído
98 y di-bromo-aldehído (Zheng y Hu 2002; Chen y *col.*, 2011; Queiroz y *col.*, 2012; Li y *col.*,
99 2015). Mientras que el proceso Fenton ha demostrado su efectividad para remover
100 compuestos esteroideos como la estrona, estradiol, estriol, EE2 y psicotrópicos como CAF
101 (Zhu y Ma 2008; Ifelebuegu y Ezenwa 2011; Li y Zhang 2014).

102 Los reactores UASB fueron desarrollados para el tratamiento de distintos tipos de agua
103 residual, con concentraciones media y alta de materia orgánica (Arango y Sánchez 2009)
104 con un amplio rango de DQO de 2000-20,000 mg/L (Cakir y Stenstrom 2003). Estos
105 sistemas contienen en su interior mantos de lodos anaerobios, en donde se encuentran
106 diversos microorganismos acidogénicos, acetogénicos y metanogénicos, los cuales
107 intervienen en la digestión anaerobia de la materia orgánica. Estos microorganismos se
108 congregan en biogránulos de 0.50 a 3.00 mm de diámetro, los cuales tienen una alta
109 velocidad de sedimentación, esto influye de manera positiva en el rendimiento de los
110 reactores UASB (Zhang y *col.*, 2011; Lu y *col.*, 2013).

111 Por otro lado, los PAOs son procesos de degradación oxidativa principalmente en medio
112 acuoso, capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes. Se
113 basan en la generación y el uso de especies altamente oxidantes como el radical hidroxilo
114 ($\cdot\text{OH}$). Los radicales $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2.80 \text{ V}$ vs electrodo normal de hidrógeno) son especies
115 capaces de oxidar compuestos orgánicos persistentes, posibilitando su completa
116 mineralización (Rubio-Clemente y *col.*, 2014). El proceso Fenton pertenece a los PAOs y
117 consiste en la oxidación de los contaminantes mediante la reacción de H_2O_2 y sales
118 ferrosas, normalmente se lleva a cabo a presión atmosférica y temperatura entre $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y 40
119 $^\circ\text{C}$. El proceso Fenton opera principalmente en un medio ácido (pH 2.50-3.00) para
120 alcanzar altas remociones de los contaminantes orgánicos (TRAGUA 2012). La formación
121 del $\cdot\text{OH}$ mediante el proceso Fenton se describe en la ecuación 1.



123 Por lo tanto, el objetivo de este estudio fue evaluar la eficiencia del sistema acoplado
124 UASB-Fenton en la remoción de EE2 y CAF. Para ello, se establecieron de manera
125 individual las mejores condiciones de operación de los reactores UASB y del proceso
126 Fenton en la remoción de la materia orgánica de las muestras tratadas, posteriormente se
127 acopló el sistema UASB-Fenton.

128 **2. Materiales y métodos**

129 *2.1. Reactivos*

130 El EE2 (C₂₀H₂₄O₂, pureza ≥ 99 %, CAS No. 57-63-6) y la CAF (C₈H₁₀N₄O₂, pureza ≥ 99 %, CAS No. 58-08-2) fueron adquiridas de Sigma-Aldrich (Misuri, EUA). La fase móvil
131 utilizada en las mediciones cromatográficas consistió en metanol grado HPLC (J.T. Baker, EUA) y agua desionizada (16.50 M Ω -cm) obtenida en el laboratorio mediante un
132 desionizador Barnstead (Easy Pure II RF, Thermo Scientific, EUA). Para el ajuste del pH
133 de la fase móvil se utilizó NH₄OH (J.T. Baker, EUA). El FeSO₄•7H₂O (99.50 %; Meyer, MEX) y el H₂O₂ (30 %; Meyer, MEX) fueron utilizados en el proceso Fenton como fuente
134 de Fe²⁺ y agente oxidante, respectivamente. Para ajustar el pH del medio de reacción en el
135 proceso Fenton se utilizaron soluciones diluidas al 20 % de H₂SO₄ (Meyer, MEX) e NaOH
136 (J.T. Baker, EUA).

140 *2.2. Puesta en marcha del sistema UASB-Fenton*

141 *2.2.1. Condiciones de operación de los reactores UASB*

142 Se utilizaron dos reactores UASB fabricados de plexiglás transparente, con un diámetro
143 interno de 6 cm y una altura total de 50 cm. El volumen de trabajo de los reactores fue de
144 1L y se inocularon con 0.50 L de lodos anaerobios recolectados en la PTAR de El Colegio
145 de la Frontera Sur (ECOSUR), Unidad Tapachula. Los reactores fueron operados a
146 temperatura ambiente (35 \pm 2 °C) durante 80 días y fueron alimentados diariamente con
147 muestras de agua residual cruda recolectadas en la entrada de la PTAR, la alimentación de
148 los reactores se realizó utilizando una bomba peristáltica (Gilson, minipuls 2, EUA).

149 Primero los reactores UASB fueron sometidos a una etapa de estabilización durante 45 días
150 con un TRH= 24 h para la aclimatación de los consorcios microbianos. Seguido de esta
151 etapa, se configuraron ambos reactores para operar a dos TRH (8 y 24 h) durante 35 días.
152 El porcentaje de remoción de la DQO se consideró como la variable de respuesta para
153 determinar la eficiencia de los reactores UASB en la remoción de la materia orgánica.

154 *2.2.2. Condiciones de reacción en el proceso Fenton*

155 Todos los experimentos se llevaron a cabo en reactores tipo Batch a 23 \pm 1 °C y se utilizaron
156 250 mL del efluente tratado con los reactores UASB. Los experimentos del proceso Fenton

157 se realizaron a pH 3 debido a que existen múltiples reportes indicando que el pH óptimo del
158 proceso Fenton se encuentra muy cercano a este valor (Neyens y Baeyens 2003; Lucas y
159 Peres 2009; Ghosh y *col.*, 2010). El pH fue ajustado con soluciones de H₂SO₄ al 20 % e
160 NaOH al 20 %. Se evaluaron distintas concentraciones de Fe²⁺ (0.05, 0.10, 0.30, 0.50 mM)
161 manteniendo una relación molar Fe²⁺:H₂O₂ 1:10. Así mismo, se evaluó el efecto de la
162 relación molar Fe²⁺:H₂O₂ (1:1, 1:2, 1:5, 1:10) manteniendo una concentración de Fe²⁺ 0.50
163 mM. La reacción del proceso Fenton se mantuvo en agitación a 600 rpm mediante una
164 parrilla de agitación (SP131325, Thermo Scientific, EUA) y tuvo una duración de 60 min,
165 después de este tiempo la muestra se neutralizó con NaOH al 20 % para precipitar el hierro
166 y detener la reacción de Fenton. Posteriormente, el medio se agitó a 25 rpm durante 30 min
167 para promover una etapa de coagulación-floculación y 30 min de reposo para la
168 sedimentación de los lodos formados durante el proceso. El sobrenadante fue recuperado y
169 se utilizó MnO₂ (Meyer, MEX) para remover el H₂O₂ residual (Silva y *col.*, 2009).

170 *2.3. Tratamiento de agua residual adicionada con EE2 y CAF mediante el* 171 *proceso UASB-Fenton*

172 Con las mejores condiciones previamente establecidas de los tratamientos UASB (TRH =
173 24 h) y Fenton (pH = 3, [Fe²⁺] = 0.50 mM y relación molar Fe²⁺:H₂O₂ = 1:10), se trataron
174 las muestras de agua residual cruda adicionadas con EE2 (1 mg/L) y CAF (1 mg/L). El
175 diagrama del sistema acoplado se muestra en la Figura 2. Durante 75 días se monitorizaron
176 las concentraciones de EE2 y CAF en el efluente del reactor UASB (24 h). Se tomaron
177 muestras (1 L) de los efluentes UASB y se guardaron en refrigeración a 4 °C para su
178 posterior análisis fisicoquímico. Las concentraciones de EE2 y CAF se cuantificaron
179 mediante cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS), tanto
180 a la salida de los reactores UASB como al terminar el proceso Fenton neutralizando
181 previamente las muestras.

182 **Figura 2**

183 *2.4. Métodos analíticos*

184 Distintos parámetros fisicoquímicos fueron medidos a los influentes y efluentes tratados
185 durante el desarrollo de este estudio. Los valores de pH se midieron con un potenciómetro

186 (HI 2211, Hanna Instruments, EUA). El monitoreo de los reactivos de Fenton se realizó
187 mediante métodos espectrofotométricos con orto-fenantrolina para la determinación de Fe^{2+}
188 (APHA, 1992) y oxisulfato de titanio para la determinación de H_2O_2 (Eisenberg, 1943), los
189 complejos formados se analizaron a 510 y 405 nm, utilizando un lector de multiplaca en
190 modo de celda simple (Multiskan Go, Thermo Scientific, EUA). Las determinaciones de la
191 DQO (método 5220B), DBO_5 (método 5210B) y la alcalinidad (método 2320B) fueron
192 desarrollados de acuerdo con los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y
193 residuales (APHA, 1992). La determinación de sólidos sedimentables se realizó de acuerdo
194 con la NMX-AA-004-SCFI-2013 (DOF, 2013) y las determinaciones de sólidos totales
195 (ST), sólidos totales volátiles (STV), sólidos suspendidos totales (SST), sólidos
196 suspendidos volátiles (SSV) y sólidos disueltos totales (SDT) se realizaron de acuerdo a la
197 NMX-AA-034-SCFI-2015 (DOF, 2015).

198 *2.4.1. Preparación de las muestras para el análisis por HPLC-MS*

199 EE2 y CAF se extrajeron de las muestras de agua residual tratadas con los reactores UASB
200 y con el proceso Fenton, mediante el método de extracción en fase sólida (SPE) utilizando
201 los cartuchos Supelclean ENVI-18 SPE (3 mL, 500 mg, Supelco, Sigma-Aldrich, EUA).
202 Los cartuchos fueron acondicionados con 5 mL de metanol, 5 mL de acetonitrilo y 5 mL de
203 agua desionizada. Las muestras (100 mL) fueron filtradas previamente con membranas de
204 fibra de vidrio (0.20 μm . Whatman, EUA) y se cargaron en los cartuchos SPE a un flujo de
205 3-5 mL/min. Posteriormente, los cartuchos se secaron al vacío durante 20 minutos. El EE2
206 y la CAF fueron eluidos con 5 mL de metanol. Finalmente, el extracto se concentró en
207 rotavapor (IKA RV05, UK) hasta un volumen final de 1 mL. El concentrado se depositó en
208 viales de auto inyección para su posterior análisis.

209 *2.4.2. Análisis HPLC-MS. Instrumentación y condiciones*

210 Las concentraciones de EE2 y CAF fueron monitorizadas mediante cromatografía líquida
211 utilizando un equipo de la serie Agilent 1260 acoplado a un espectrómetro de masas
212 Agilent 6410B triple cuadrupolo con fuente de ionización electrospray (ESI) (California,
213 EUA). La separación de los analitos se realizó con una columna Zorbax Eclipse Plus SB-
214 C18 (2.10 x 30 mm, 3.50 μm . Agilent technologies, California, EUA) a 36 °C. Todas las

215 lecturas se realizaron empleando un modo de elución isocrático a un flujo de 0.20 mL/min.
216 El volumen de inyección de las muestras fue de 50 µL. La detección se realizó mediante el
217 Monitoreo de Reacciones Múltiples (MRM). En el Cuadro 2, se resumen las características
218 de la fase móvil, el tipo de ionización ESI, el flujo y la temperatura del gas, la presión del
219 nebulizador, el voltaje capilar, las transiciones MRM, el voltaje del fragmentador, las
220 energías de colisión y otros parámetros del análisis mediante HPLC-MS. Los límites de
221 detección (LDD) y límites de cuantificación (LDC) de EE2 y CAF fueron determinados por
222 los métodos reportados por Quino *y col.* (2007) y por Miller y Miller (2002).

223 **Cuadro 2**

224 *2.5. Análisis estadístico*

225 El análisis estadístico de los datos se realizó con el software R (R Development Core Team,
226 2014). Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de dos vías en bloques para verificar si
227 existen diferencias significativas entre los tratamientos realizados con los reactores UASB
228 (TRH = 8 y 24 h). Los resultados del proceso Fenton se analizaron con ANOVA de una vía
229 para estimar el efecto de las distintas concentraciones de Fe²⁺ y de las relaciones molares
230 Fe²⁺:H₂O₂ evaluadas. Todos los resultados experimentales fueron expresados como
231 promedios ± desviación estándar.

232

233 **3. Resultados y Discusión**

234

235 *3.1. Evaluación UASB-Fenton en la remoción de la DQO*

236 *3.1.1.- Efecto del TRH en los reactores UASB*

237 Las muestras de agua residual que contenían un valor de DQO de 285.20±88.78 mg/L se
238 trataron con los reactores UASB, el experimento tuvo una duración de 80 días. Durante los
239 primeros 45 días del experimento (etapa de estabilización) ambos reactores operaban a un
240 TRH de 24 horas y se alcanzaron porcentajes de remoción de la materia orgánica medida
241 como DQO en el rango de 70-80 %. Estos datos concuerdan con los trabajos realizados por
242 Santos *y col.* (2017), quienes trataron distintos tipos de agua residual mediante reactores
243 UASB, el periodo de estabilización de los reactores duró entre 35 y 45 días en los cuales
244 obtuvieron porcentajes de remoción de la DQO en el intervalo de 70-85 %. En la Figura 3

245 se presenta la dinámica de la remoción de la DQO en ambos reactores y las concentraciones
246 de DQO del efluente a tratar durante el tiempo que duró el experimento.

247

248 **Figura 3**

249

250 A partir del día 45, una vez que los reactores operaban de manera estable se configuraron
251 para operar a distintos TRH. Los porcentajes de remoción de la DQO del día 45 al 80
252 fueron en promedio 59.10 ± 14.07 % y 70.17 ± 9.28 % para los reactores a TRH = 8 y 24 h,
253 respectivamente. De manera similar, Caldera y *col.* (2003) evaluaron distintos TRH (12, 24
254 y 36 h) y reportaron que los porcentajes de remoción de la DQO son mayores al
255 incrementar el TRH, obteniendo 79, 87 y 88 % a TRH de 12, 24 y 36 h, respectivamente. El
256 efecto del TRH en los sistemas de digestión anaerobia ha sido estudiado ampliamente, de
257 acuerdo a lo reportado por Nadais y *col.* (2001) se sabe que la remoción de la DQO y la
258 acumulación de los ácidos grasos volátiles en el sistema se debe principalmente al tiempo
259 de contacto entre la biomasa de los reactores UASB y el sustrato alimentado.

260 En el Cuadro 3 se presentan las características del influente y de los efluentes de los
261 reactores UASB. Con base en estos datos se observa que el reactor operado a un TRH = 24
262 h también fue más eficiente en la remoción de la DBO_5 (62.77 ± 12.77 %) y los SST
263 (98.81 ± 3.82 %). Sin embargo, ambos tratamientos tuvieron bajos porcentajes en la
264 remoción de SDT (11-13 %), esto se debe a que los microorganismos encargados de la
265 digestión anaerobia metabolizan principalmente el sustrato que está disponible en mayor
266 medida, en este caso los SST; que de acuerdo a lo reportado por Lorenzo y Obaya (2006),
267 los SST constituyen entre 30 y 70 % de la DQO en el sistema.

268

269 **Cuadro 3**

270

271 Durante el tratamiento con los reactores UASB, el pH del agua de alimentación fue
272 7.98 ± 0.13 , lo cual indica que el influente es apto para la digestión anaerobia llevada a cabo
273 dentro de los reactores UASB según lo reportado por Ward y *col.* (2008) y Lee y *col.*
274 (2009), quienes mencionan que el pH ideal para la digestión anaerobia oscila entre 6.5 y 8.
275 Así mismo, los efluentes de los reactores UASB mantuvieron en promedio un pH de
276 7.95 ± 0.18 para el reactor de TRH = 8 h y 7.79 ± 0.19 para el reactor de 24 h, estos valores de

277 pH se pueden considerar como un indicador de la estabilidad del sistema ya que no se
278 aprecia acidificación considerable en el medio por el efecto de la formación de ácidos
279 grasos volátiles. Esto contrasta con los estudios realizados por Guerrero-Rodríguez y *col.*
280 (2012) y Puebla y *col.* (2013) quienes reportan el uso de bicarbonato de sodio (NaHCO_3)
281 para ajustar el pH e inhibir la acidificación de los efluentes que trataron mediante los
282 reactores UASB.

283 La baja variación del pH en el sistema se debió principalmente a la capacidad
284 amortiguadora del agua de alimentación dada por la alcalinidad presentada (394.85 ± 52.12
285 mgCaCO_3/L). Finalmente, con base en los resultados obtenidos y con soporte en el
286 ANOVA de dos vías, se verificó que había diferencias significativas entre ambos
287 tratamientos ($p < 0.05$), se consideró al reactor UASB que operaba a un TRH de 24 h como el
288 más eficiente en la remoción de la DQO, DBO, SST y SDT de las muestras tratadas. Por
289 ello, este reactor se acopló con el proceso Fenton.

290 *3.1.2. Efecto de la concentración de Fe^{2+}*

291 Los experimentos con el proceso Fenton se realizaron con el efluente del reactor UASB a
292 24 h, en estos ensayos la DQO inicial del efluente fue en promedio 89.48 ± 19.73 mg/L. Se
293 investigó el efecto de la concentración de los iones Fe^{2+} (0.05, 0.10, 0.30 y 0.50 mM) en la
294 remoción de la DQO mediante el proceso Fenton, con una relación molar $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:10$.
295 Se observó que la remoción de la DQO aumentó al incrementar la concentración de Fe^{2+} . El
296 mayor porcentaje de remoción de la DQO se obtuvo con 0.50 mM de Fe^{2+} , removiendo en
297 promedio 37.33 ± 2.32 % de la DQO del efluente UASB, la cual se redujo hasta 54.93 ± 1.84
298 mg/L. La prueba de ANOVA de una vía mostró que existen diferencias significativas entre
299 los distintos niveles del tratamiento ($p < 0.05$) destacando la concentración 0.50 mM como el
300 más eficiente. Pruebas adicionales con 0.70 y 1.00 mM de Fe^{2+} dieron lugar a un
301 precipitado férrico causado por el exceso de Fe^{2+} , lo que contribuye a un incremento de la
302 turbidez de las muestras tratadas y a la formación excesiva de lodos. En la Figura 4 se
303 representa el efecto de las distintas concentraciones de Fe^{2+} evaluadas en la remoción de la
304 DQO del efluente UASB.

305 **Figura 4**

306 Estos resultados concuerdan con otros estudios en los que se ha utilizado el proceso Fenton
307 para la remoción de la DQO en distintos efluentes en los que generalmente se observa que
308 la eficiencia en la remoción de la DQO aumenta al incrementar las concentraciones de Fe^{2+}
309 en rangos específicos (Wang y col., 2000; Yetilmezsoy y Sakar 2008; Umar y col., 2010).
310 Sin embargo, para lograr la completa remoción de la DQO no basta con incrementar la
311 concentración de Fe^{2+} en el medio de reacción ya que de acuerdo con lo reportado por
312 Neyens y Baeyens (2003), altas concentraciones de Fe^{2+} limitan la eficiencia del
313 tratamiento (ecuación 2). Además, se dará lugar a un aumento en la cantidad no utilizada de
314 sales de hierro, lo que contribuye a un aumento en el contenido de SDT lo que reduce
315 también la eficiencia del proceso (Babuponnusami y Muthukumar 2014).



317

318 *3.1.3 Efecto de la relación molar $Fe^{2+}:H_2O_2$*

319 Se evaluaron cuatro relaciones molares de $Fe^{2+}:H_2O_2$ (1:1, 1:2, 1:5 y 1:10) con la finalidad
320 de evaluar su efecto en la remoción de la materia orgánica y determinar la relación molar en
321 la que se obtenga mayor eficiencia con la menor cantidad de H_2O_2 . En la Figura 5 se
322 muestran los resultados, en donde se puede observar que el aumento de la relación molar
323 $Fe^{2+}:H_2O_2$ causó un incremento en la remoción de la DQO.

324

325 **Figura 5**

326

327 Para constatar las diferencias entre las diferentes relaciones molares, se realizó el ANOVA
328 de una vía, el cual indica que existen diferencias significativas entre cada condición
329 ($p < 0.05$). Por ello, se consideró al tratamiento dado por $Fe^{2+} = 0.50$ mM con una relación
330 molar $Fe^{2+}:H_2O_2 = 1:10$ y pH 3, como el más adecuado. Bajo estas condiciones el
331 porcentaje de remoción de la DQO fue de 37.30 ± 2.30 % y la concentración final de la DQO
332 fue de 54.93 ± 1.84 mg/L. Así mismo, se redujo 61.40 ± 2.20 % de la DBO_5 inicial cuyo valor
333 final fue de 25.20 ± 3.24 mg/L.

334 De acuerdo con lo reportado por Babuponnusami y Muthukumar (2014) y Wang y col.
335 (2016), el aumento en la concentración de H_2O_2 no se traduce como una mayor degradación

336 de los contaminantes en el medio de reacción. Contrario a esto, el uso excesivo de H₂O₂
337 incrementa el costo económico del proceso y se pueden favorecer reacciones parásitas que
338 afectan la eficiencia del tratamiento (ecuación 3).

339



341

342 En la literatura se han reportado diferentes concentraciones idóneas de los reactivos del
343 proceso Fenton (Rubio-Clemente y *col.*, 2014), por lo que para determinar las
344 concentraciones adecuadas de los reactivos es necesario determinar experimentalmente las
345 características de efluente a tratar. Por ello, tomando en cuenta la baja concentración de
346 DQO en el efluente del reactor UASB (89.48±19.73 mg/L) no se consideró necesario
347 utilizar relaciones molares Fe²⁺:H₂O₂ superiores a 1:10.

348

349 *3.2 Remoción de EE2 y CAF mediante el acoplamiento UASB-Fenton*

350 En la Figura 6 se presenta la dinámica de los porcentajes de remoción de EE2 y CAF
351 mediante el reactor UASB a TRH = 24 h. Se observa que durante los primeros 20 días
352 (etapa de aclimatación) las concentraciones de EE2 y CAF en el efluente UASB variaron
353 considerablemente. A partir del día 21 el reactor UASB alcanzó una etapa de estabilidad en
354 la remoción de los fármacos. Durante esta etapa el reactor UASB removió 84.74±1.68 % de
355 EE2 y 86.14±2.44 % de CAF.

356

357 **Figura 6**

358

359 De acuerdo con lo reportado por De Mes y *col.* (2008) la remoción de EE2 durante la
360 digestión anaeróbica en el reactor UASB se debe principalmente al proceso de adsorción en
361 los lodos anaerobios, mientras que CAF tiende a distribuirse en la fase acuosa y su
362 adsorción en los lodos anaerobios es mínima por tratarse de una sustancia muy soluble en
363 agua. Esto concuerda con Meesters y Schroeder (2002), los cuales mencionan que los
364 compuestos hidrofóbicos (en este caso EE2) se adsorben en los lodos mientras que los
365 compuestos hidrofílicos (como CAF) se degradan en la fase acuosa. Por su parte Joss y

366 *col.* (2004), observaron que bajo condiciones anaerobias EE2 es más recalcitrante que su
367 homólogo natural estradiol lo cual se atribuye al grupo funcional etinilo que posee EE2,
368 que lo hace resistente a la biodegradación. En contraste, Froehner y *col.* (2011) observaron
369 en PTARs anaerobias que CAF se degrada fácilmente (> 90 %) debido a su alta solubilidad
370 (21.60 g/L) mientras que estrógenos como EE2 son más persistentes (remoción aproximada
371 de 70-80 %). En el presente trabajo, a pesar de que los porcentajes de remoción de EE2 y
372 CAF con el reactor UASB son altos (84-86 %) aún se pueden detectar concentraciones
373 sustanciales de EE2 y CAF en el efluente del reactor UASB. Por ello, los efluentes del
374 reactor UASB que contenían en promedio $152.88 \pm 16.86 \mu\text{gEE2/L}$ y 139.20 ± 20.27
375 $\mu\text{gCAF/L}$ se trataron mediante el proceso Fenton (pH 3, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.50 \text{ mM}$ y $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$
376 $= 1:10$). En la Figura 7 se presenta la dinámica de las concentraciones de EE2 y CAF
377 durante el proceso Fenton. Se observa que la eliminación de estos contaminantes ocurre
378 principalmente durante los primeros 10 minutos de la reacción, debido a la abundancia de
379 $\cdot\text{OH}$.

380

381 **Figura 7**

382

383 De manera similar Nakrst y *col.* (2011) reportan 99 % de remoción de EE2 (concentración
384 inicial $296 \mu\text{g/L}$) mediante el proceso Fenton durante los primeros 10 minutos de reacción,
385 usando una concentración de $\text{Fe}^{2+} = 0.50 \text{ mM}$ y relación molar $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:10$ en
386 ausencia de materia orgánica en el medio de reacción, lo que probablemente favoreció la
387 rápida remoción de EE2. De igual modo, para CAF Oliveira y *col.* (2015) reportan el uso de
388 bajas concentraciones de Fe^{2+} ($3 \mu\text{M}$) y H_2O_2 ($10 \mu\text{M}$) para la remoción de 95 % de CAF (1
389 mgCAF/L agua desionizada) en 30 minutos de reacción.

390 En la Figura 8 se representa la evolución de los reactivos de Fenton durante la remoción de
391 EE2 y CAF. Se observa la disminución de 80 % de los iones ferrosos durante los primeros
392 10 minutos hasta llegar a un consumo aproximado de 85 % al final de la reacción. De igual
393 modo se aprecia el consumo aproximado de 50 % del H_2O_2 durante los 30 min de reacción.
394 En la misma figura se observa que las concentraciones tanto de Fe^{2+} como H_2O_2
395 permanecen estables en el medio en ausencia del otro (tratamientos control), esto confirma
396 que la disminución en la concentración de los reactivos se debe a las interacciones entre
397 ambos para dar lugar a la formación de $\cdot\text{OH}$. Así mismo, Conde-Morales (2014) observó la

398 disminución de 90 % de Fe^{2+} y 50 % de H_2O_2 desde los primeros 15 minutos de reacción
399 del proceso Fenton en la remoción de pirazinamida en agua destilada y la aparición de una
400 coloración amarilla al añadir los reactivos Fenton al medio de reacción. De acuerdo con
401 Conde-Morales (2014) y Rubio-Clemente y *col.* (2014), esta coloración se atribuye a la
402 reacción instantánea entre Fe^{2+} y H_2O_2 para dar lugar a la formación de especies y
403 complejos férricos (Fe^{3+} , FeOH^{2+} y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$), además de $\cdot\text{OH}$.

404

405 **Figura 8**

406

407 Al finalizar la reacción de Fenton, las concentraciones de EE2 y CAF fueron inferiores al
408 LDC ($< 3.15 \mu\text{gEE2/L}$ y $0.72 \mu\text{gCAF/L}$). A pesar de que las concentraciones de EE2 y
409 CAF ya no son cuantificables al final del proceso aún es posible detectar la presencia de
410 estos compuestos ya que las concentraciones finales son cercanas al LDD ($>1.36 \mu\text{gEE2/L}$
411 y $0.61 \mu\text{gCAF/L}$). Se estima que la remoción de EE2 y CAF mediante el sistema acoplado
412 UASB-Fenton fue ligeramente superior a 99 %.

413

414

415 **4. Conclusiones**

416 El tratamiento biológico con el reactor UASB demostró ser eficiente al operar con un TRH
417 de 24 h con lo cual fue posible remover 84.74 ± 1.68 % de EE2 y 86.14 ± 2.44 % de CAF
418 además de 70.17 ± 9.28 % de la DQO inicial. El proceso Fenton se acopló al reactor UASB
419 y se operó con las mejores condiciones obtenidas en el proceso (pH 3, $[\text{Fe}] = 0.5 \text{ mM}$ y
420 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:10$) con lo cual se logró remover 99 % de EE2 y CAF además de 80.72 ± 6.74
421 % de la DQO inicial de las muestras tratadas. Finalmente, las concentraciones de EE2 y
422 CAF detectadas en el efluente del sistema UASB-Fenton se encontraron por abajo de los
423 LDC, mientras que las concentraciones de DQO ($54.93 \pm 1.84 \text{ mg/L}$) y DBO (25.20 ± 3.24
424 mg/L) fueron menores a los niveles de descarga aceptables por las actuales regulaciones
425 nacionales e internacionales, entre ellas la NOM-001-SEMARNAT-1996 (DOF, 1996),
426 NOM-002-SEMARNAT-1996 (DOF, 1996) y los requisitos establecidos por la Unión
427 Europea para los sistemas de tratamiento de aguas residuales (DOUE, 1991). Con estos
428 resultados se comprueba que, aunque los reactores UASB no son suficientes para lograr la

429 remoción completa de EE2 y CAF, al acoplarlos a un PAO como el proceso Fenton es
430 posible alcanzar porcentajes de remoción superiores a 99 %.

431 **Agradecimientos**

432

433 El primer autor agradece a ECOSUR por la oportunidad de cursar la Maestría en Ciencias
434 en Recursos Naturales y Desarrollo Rural. Al Laboratorio de Biotecnología Ambiental y
435 Agroecológica (LaBTAA) por el apoyo brindado durante la estadía en la institución. Al M.
436 en C. Ricardo Alberto Castro Chan por su apoyo en los análisis por HPLC-MS y a la srta.
437 Sandra Luz Matías Castillo por su invaluable apoyo técnico. De igual forma agradece al
438 Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para cursar
439 el programa de maestría (Número de CVU: 736037).

440

441

442

443 **Referencias**

444

445 Aguirre-Martínez GV, Del Valls TA, & Martín-Díaz ML. (2013). Identification of
446 biomarkers responsive to chronic exposure to pharmaceuticals in target tissues of
447 *Carcinus maenas*. *Marine Environmental Research*, 87, 1-11.
448 <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2013.02.011>

449 Arango O. & Sánchez L. (2009). Treatment of dairy industry wastewater using UASB
450 anaerobic system. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 7(2),
451 24-31.

452

453 APHA (1992) Standard Method for Water and Wastewater Examination, 17th Ed.
454 American Public Health Association, Washington, D.C.

455

456 Babuponnusami A & Muthukumar K. (2014). A review on Fenton and improvements to the
457 Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical*
458 *Engineering*, 2(1), 557-572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>

459

460 Brodeur JC, Woodburn KB & Klecka GM. (2005). Potentiation of the vitellogenic response
461 to 17 α -ethinylestradiol by cortisol in the fathead minnow *Pimephales promelas*.
462 *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(5), 1125-1132.
463 <https://doi.org/10.1897/04-309R.1>

- 464 Bruton T, Alboloushi A, De La Garza B, Kim BO & Halden RU. (2010). Fate of caffeine in
465 the environment and ecotoxicological considerations. In *Contaminants of
466 Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health
467 Considerations*. American Chemical Society. 257-273. [https://doi.org/10.1021/bk-
468 2010-1048.ch012](https://doi.org/10.1021/bk-2010-1048.ch012)
469
- 470 Cakir FY & Stenstrom MK. (2003). A dynamic model for anaerobic filter. *Journal of
471 Environmental Science and Health, Part A*, 38(10), 2069-2076.
472 <https://doi.org/10.1081/ESE-120023333>
473
- 474 Caldera YA, Madueño PI, Griborio AG, Gutiérrez EC & Fernández NM. (2003). Efecto del
475 tiempo de retención hidráulica en el funcionamiento de un reactor UASB tratando
476 efluentes cárnicos. *Multiciencias*, 3(1), 1-12.
477
- 478 Cases V, Alonso V, Argandoña V, Rodríguez M & Prats D. (2011). Endocrine disrupting
479 compounds: A comparison of removal between conventional activated sludge and
480 membrane bioreactors. *Desalination*, 272(1), 240-245.
481 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.026>
482
- 483 Castro-Pastrana LI, Baños-Medina MI, López-Luna MA & Torres-García BL. (2015).
484 Ecofarmacovigilancia en México: perspectivas para su implementación. *Revista
485 Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 46(3), 16-40.
486
- 487 Chen Z, Wang H, Chen Z, Ren N, Wang A, Shi Y & Li X. (2011). Performance and model
488 of a full-scale up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) to treat the
489 pharmaceutical wastewater containing 6-APA and amoxicillin. *Journal
490 of Hazardous Materials*. 185, 905-913.
491 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.106>
492
- 493 Clara M, Kreuzinger N, Strenn B, Gans O, & Kroiss H. (2005). The solids retention time a
494 suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants
495 to remove micropollutants. *Water Research*, 39(1), 97-106.
496 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.036>
497
- 498 Conde-Morales II. (2014). Degradación de pirazinamida mediante el proceso foto-Fenton
499 utilizando FeC_2O_4 como fuente de hierro a pH 3, 4.5 y 6 (Tesis de maestría,
500 Universidad Autónoma de Nuevo León). Repositorio Académico Digital.
501 <http://eprints.uanl.mx/4232/>
502
- 503 Cruz-Esteban S, Mendoza B, Malo R, López EC & Acevedo LCT. (2013). Fármacos y
504 disruptores endócrinos en cuerpos de agua superficial impactadas por descargas de

505 aguas residuales de Tapachula Chiapas, México. Sistema de Información
506 Bibliotecario de El Colegio de la Frontera Sur (ECOSUR), México.
507

508 De Mes TZD, Kujawa-Roeleveld K, Zeeman G & Lettinga G. (2008). Anaerobic
509 biodegradation of estrogens hard to digest. *Water Science and Technology*, 57(8),
510 1177-1182. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.102>

511 DOF (1996). NOM-001-SEMARNAT-1996. Norma Oficial Mexicana que establece
512 los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas
513 residuales en aguas y bienes nacionales.

514 DOF (1996). NOM-002-SEMARNAT-1996. Norma Oficial Mexicana que establece los
515 límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas
516 residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

517 DOF (2013). NMX-AA-004-SCFI-2013 Análisis de agua. Determinación de Sólidos
518 sedimentables en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas.
519

520 DOF (2015). NMX-AA-034-SCFI-2015. Análisis de agua medición de sólidos y sales
521 disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas método de prueba.
522

523 DOUE (1991). Directiva 91/271/CEE del Consejo, 21 de mayo de 1991, sobre el
524 tratamiento de las aguas residuales urbanas. *Diario Oficial de la Unión Europea*.
525

526 Eisenberg G. (1943). Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Industrial &*
527 *Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15(5), 327-328.
528

529 Fang HHP, Lau IWC & Wang P. (2005). Anaerobic treatment of Hong Kong leachate
530 followed by chemical oxidation. *Water Science and Technology*, 52(10), 41-49.
531

532 Fraker SL. y Smith GR. (2004). Direct and interactive effects of ecologically relevant
533 concentrations of organic wastewater contaminants on *Rana pipiens* tadpoles.
534 *Environmental Toxicology*, 19(3), 250-256. <https://doi.org/10.1002/tox.20017>

535 Froehner S, Piccioni W, Machado KS & Aisse MM. (2011). Removal capacity of caffeine,
536 hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. *Water, Air,*
537 *& Soil Pollution*, 216(1), 463-471. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0545-3>
538

539 Ghosh P, Samanta AN & Ray S. (2010). COD reduction of petrochemical industry
540 wastewater using Fenton's oxidation. *The Canadian Journal of Chemical*
541 *Engineering* 88 (6), 1021-1026. <https://doi.org/10.1002/cjce.20353>
542

543 Guerrero-Rodríguez WJ, Castilla-Hernández P, Cárdenas-Medina KN, Gómez-Aldapa CA
544 & Castro-Rosas J. (2012). Degradación anaerobia de dos tipos de lactosuero en
545 reactores UASB. *Tecnología Química*, 32(1), 115-125.
546

547 Ifelebuegu AO & Ezenwa CP. (2011). Removal of endocrine disrupting chemicals in
548 wastewater treatment by Fenton-like oxidation. *Water, Air, & Soil Pollution*,
549 217(1), 213-220. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0580-0>
550

551 Jiménez-Cartagena C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente:
552 productos farmacéuticos. *Revista Lasallista de Investigación*, 8(2), 143-153.
553

554 Johnson AC & Williams RJ. (2004), A model to estimate influent and effluent
555 concentrations of estradiol, estrone, and ethinylestradiol at sewage treatment
556 Works. *Environmental Science & Technology*, 38, 3649–3658.
557 <https://doi.org/10.1021/es035342u>

558 Joss A, Andersen H, Ternes T, Richle PR & Siegrist H. (2004). Removal of estrogens in
559 municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions:
560 consequences for plant optimization. *Environmental Science &*
561 *Technology*, 38(11), 3047-3055. <https://doi.org/10.1021/es0351488>
562

563 Kondo MM, Leite KU, Silva MR & Reis AD. (2010). Fenton and photo-Fenton processes
564 coupled to UASB to treat coffee pulping wastewater. *Separation Science and*
565 *Technology*, 45(11), 1506-1511. <https://doi.org/10.1021/es0351488>
566

567 Lee DH, Behera SK, Kim J & Park HS, (2009) Methane production potential of leachate
568 generated from Korean food waste recycling facilities: a lab scale study. *Waste*
569 *Management*. 29, 876-882. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.033>

570 Li WC, Chen H, Jin Y, Zhang H, Niu Q, Qi W, Zhang Y, Li Y-Y & Gao Y. (2015).
571 Treatment of 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde and di-bromo-aldehyde
572 manufacturing wastewater by the coupled Fenton pretreatment and UASB reactor
573 with emphasis on optimization and chemicals analysis. *Separation and Purification*
574 *Technology*. 142, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.12.013>
575

576 Li Y & Zhang A. (2014). Removal of steroid estrogens from waste activated sludge using
577 Fenton oxidation: Influencing factors and degradation intermediates.
578 *Chemosphere*, 105, 24-30. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.043>
579

580 Lorenzo Y & Obaya MC. (2006). La digestión anaerobia y los reactores UASB.
581 Generalidades. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 40(1), 13-21.
582

583 Lucas MS & Peres JA. (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's
584 reagent: kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2), 1258–1259.
585 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.002>
586

587 Lu Y, Slater F, Bello-Mendoza R & Batstone DJ. (2013). Shearing of biofilms enables
588 selective layer based microbial sampling and analysis. *Biotechnology and*
589 *Bioengineering*, 110(10), 2600-2605. <https://doi.org/10.1002/bit.24947>

590 Meesters RJW y Schroeder H. (2002). Simultaneous determination of 4-nonylphenol and
591 bisphenol A in sewage sludge. *Analytical Chemistry*, 74(14), 3566–3574.
592 <https://doi.org/10.1021/ac011258q>
593

594 Miller JN y Miller JC. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*. 4 edición.
595 Pearson Educación. Madrid, España.
596

597 Mohagheghian A, Nabizadeh R, Mesdghinia A, Rastkari N, Mahvi AH, Alimohammadi M
598 & Nazmara S. (2014). Distribution of estrogenic steroids in municipal wastewater
599 treatment plants in Tehran, Iran. *Journal of Environmental Health Science and*
600 *Engineering*, 12(1), 97-105. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-97>
601

602 Nadais H, Capela I, Arroja L & Duarte A. (2001). Effect of organic, hydraulic and fat
603 shocks on the performance of UASB reactor with intermittent operation. *Water*
604 *Science and Technology*. 44(4), 49–56.
605

606 Nakrst J, Bistan M, Tišler T, Zagorc-Končan J, Derco J & Gotvajn AŽ. (2011).
607 Comparison of Fenton's oxidation and ozonation for removal of estrogens. *Water*
608 *Science and Technology*, 63(10), 2131-2137. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.339>
609

610 Neyens E & Baeyens JA. (2003). Review of classic Fenton's peroxidation as an advanced
611 oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(3), 33–55.
612 [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)
613

614 Oliveira TDD, Martini WS, Santos MD, Matos MAC & Rocha LLD. (2015). Caffeine
615 oxidation in water by Fenton and Fenton-like processes: effects of inorganic
616 anions and ecotoxicological evaluation on aquatic organisms. *Journal of the*
617 *Brazilian Chemical Society*, 26(1), 178-184. [http://dx.doi.org/10.5935/0103-](http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140237)
618 [5053.20140237](http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140237)
619

620 Pettersson I & Berg C. (2007). Environmentally relevant concentrations of ethynylestradiol
621 cause female-biased sex ratios in *Xenopus tropicalis* and *Rana temporaria*.

622 Environmental Toxicology and Chemistry, 26(5), 1005-1009.
623 <https://doi.org/10.1897/06-464R.1>
624

625 Puebla CYG, Pérez CSR, Hernández MSJJ, & Sánchez-Girón CV. (2013) Performance of a
626 UASB reactor treating coffee wet wastewater. *Revista Ciencias Técnicas*
627 *Agropecuarias*, ISSN -1010-2760, RNPS-0111. 22(3), 35-41.
628

629 Queiroz FB, Brandt EMF, Aquino SF, Chernicharo CAL & Afonso RJCF. (2012).
630 Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their
631 behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. *Water*
632 *Science and Technology*, 66(12), 2562-2569. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.482>
633

634 Quesada-Peñate I, Jáuregui Haza UJ, Wilhelm AM, & Delmas H. (2009). Contaminación
635 de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la
636 problemática. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, 40(3), 173-179.
637

638 Quino I, Ramos O & Guisbert E. (2007). Determinación del límite de detección
639 instrumental (LDI) y límite de cuantificación instrumental (LCI) en elementos
640 traza de agua subterránea. *Revista Boliviana de Química*, 24(1), 53-57.

641 R Development Core Team. (2014). A language and environment for statistical computing.
642 R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2013. Available at:
643 <http://www.R-project.org>.

644 Rubio-Clemente A, Chica EL & Peñuela GA. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el
645 tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y*
646 *Competitividad*, 16(2), 211-223.
647

648 Santos JL, Aparicio I & Alonso E. (2007). Occurrence and risk assessment of
649 pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study:
650 Seville city (Spain). *Environment International*, 33(4), 596-601.
651 <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.09.014>
652

653 Santos EMA, Nascimento ATPD, Paulino TRS, Barroso BCS & Aguiar CR. (2017).
654 Anaerobic reactor type UASB conjunction with process Fenton to remove color
655 and chemical oxygen demand textile industry of synthetic wastewater. *Engenharia*
656 *Sanitaria e Ambiental*, 22(2), 285-292. [http://dx.doi.org/10.1590/s1413-](http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016148154)
657 [41522016148154](http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016148154)
658

659 Schulte-Oehlmann U, Oetken M, Bachmann J & Oehlmann J. (2004). Effects of
660 ethinylestradiol and methyltestosterone in prosobranch snails. In *Pharmaceuticals*
661 *in the Environment*. Ed. Springer Berlin Heidelberg. 233-247.

662
663 Silva A, Milena S, Trujillo S, Aguilar M, Guillermo L & Hincapié P. (2009). Tratamiento
664 de contaminantes orgánicos por foto Fenton con luz artificial. *Revista Ingenierías*
665 *Universidad de Medellín*, 8(15), 53-62.
666
667 Sui Q, Huang J, Deng S, Yu G & Fan Q. (2010). Occurrence and removal of
668 pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing,
669 China. *Water research*, 44(2), 417-426.
670 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.010>
671
672 Thomas PM & Foster GD. (2005). Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan
673 through the wastewater treatment process. *Environmental Toxicology and*
674 *Chemistry*, 24(1), 25-30. <https://doi.org/10.1897/04-144R.1>
675 TRAGUA C, García-Calvo E & Letón P. (2012). Guía de Tecnologías de Tratamiento de
676 aguas para su reutilización. Aplicación del proceso Fenton a la depuración de
677 efluentes industriales y contaminantes emergentes. CONSOLIDER TRAGUA.
678 ISBN 978-84-695-3984-2; 978-84-695-3985-9. [http://www.consolider-](http://www.consolider-tragua.com/documentos/Tecnologias_tratamiento_agua.pdf)
679 [tragua.com/documentos/Tecnologias_tratamiento_agua.pdf](http://www.consolider-tragua.com/documentos/Tecnologias_tratamiento_agua.pdf).
680
681 Umar M, Aziz HA & Yusoff MS. (2010). Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and
682 photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management*, 30(11),
683 2113-2121. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.07.003>
684
685 Vethaak AD, Lahr J, Schrap SM, Belfroid AC, Rijs GB, Gerritsen A & Legler J. (2005).
686 An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the
687 aquatic environment of The Netherlands. *Chemosphere*, 59(4), 511-524.
688 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.053>
689
690 Ward AJ, Hobbs, PJ, Holliman, PJ & Jones DL. (2008). Optimization of the anaerobic
691 digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*. 99, 7928-7940.
692 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.044>
693
694 Wang P, Lau IW, Fang HH & Zhou D. (2000). Landfill leachate treatment with combined
695 UASB and Fenton coagulation. *Journal of Environmental Science & Health Part*
A, 35(10), 1981-1988. <https://doi.org/10.1080/10934520009377093>
696
697 Wang N, Zheng T, Zhang G, & Wang P. (2016). A review on Fenton-like processes for
698 organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical*
699 *Engineering*, 4(1), 762-787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>

- 700 Yetilmezsoy K & Sakar S. (2008). Improvement of COD and color removal from UASB
701 treated poultry manure wastewater using Fenton's oxidation. *Journal of Hazardous*
702 *Materials*, 151(2), 547-558. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.013>
703
- 704 Zhang W, Zhang X, Wang D, Koga Y, Rouse JD & Furukawa K. (2011). Trace elements
705 enhance biofilm formation in UASB reactor for solo simple molecule wastewater
706 treatment. *Bioresource Technology*, 102(19), 9296-9299.
707 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.095>
708
- 709 Zheng P & Hu BL. (2002). Start-up strategies of UASB reactor for treatment of
710 pharmaceutical wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, 14(2), 250-254.
711
- 712 Zhu ZY & Ma YX. (2008). Treatment of Caffeine Nitrous Wastewater by Fenton Reagent.
713 *Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science*
714 *Edition)*, 3, 08.
715
- 716 Zuo Y, Zhang K & Deng, Y. (2006). Occurrence and photochemical degradation of 17 α -
717 ethinylestradiol in Acushnet River Estuary. *Chemosphere*, 63(9), 1583-1590.
718 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.063>

Cuadros y figuras para el artículo.

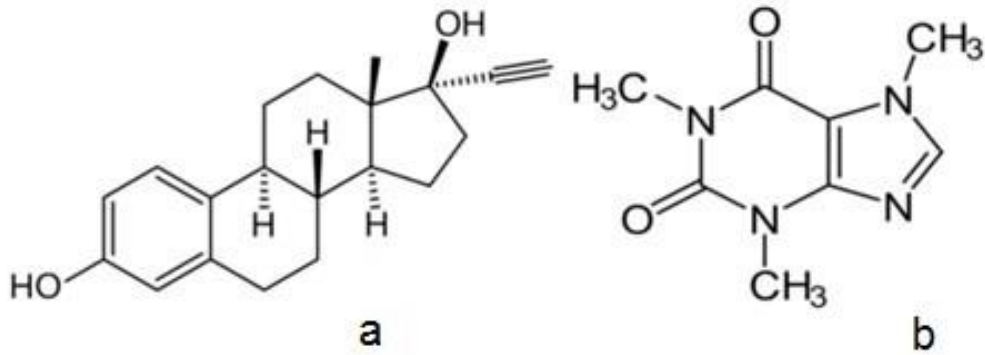


Fig. 1.- Estructura molecular del 17a-etinilestradiol (a) y de la cafeína (b) (TOXNET 2013).

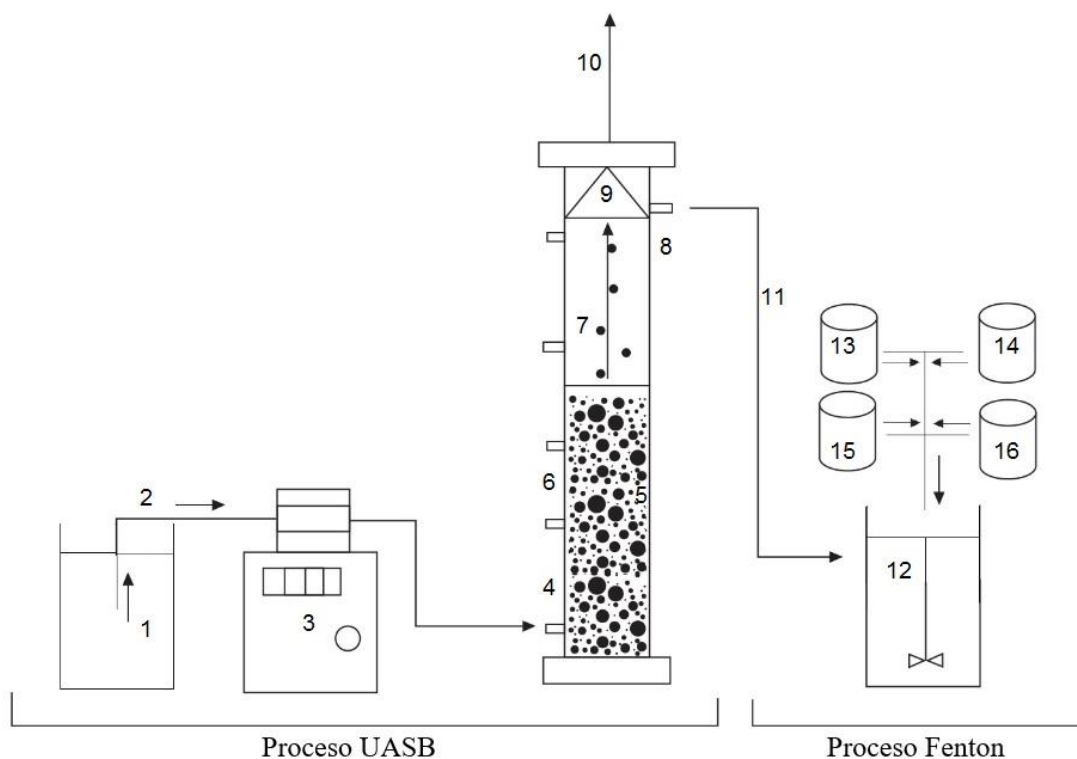


Fig. 2.- Diagrama del sistema acoplado UASB-Fenton (Diseño realizado para el presente trabajo). 1) Depósito para las muestras, 2) Conducto de alimentación, 3) Bomba peristáltica, 4) Entrada del influente, 5) Manto de lodos, 6) Zona de muestreo, 7) Zona de clarificación, 8) Salida del efluente, 9) Separador sólido-líquido-gas, 10) Salida de biogás, 11) Conducto del efluente, 12) Proceso Fenton, 13-14) Reactivos para el ajuste del pH (H_2SO_4 al 20%, NaOH al 20%), 15-16) Reactivos para el sistema Fenton (FeSO_4 , H_2O_2).

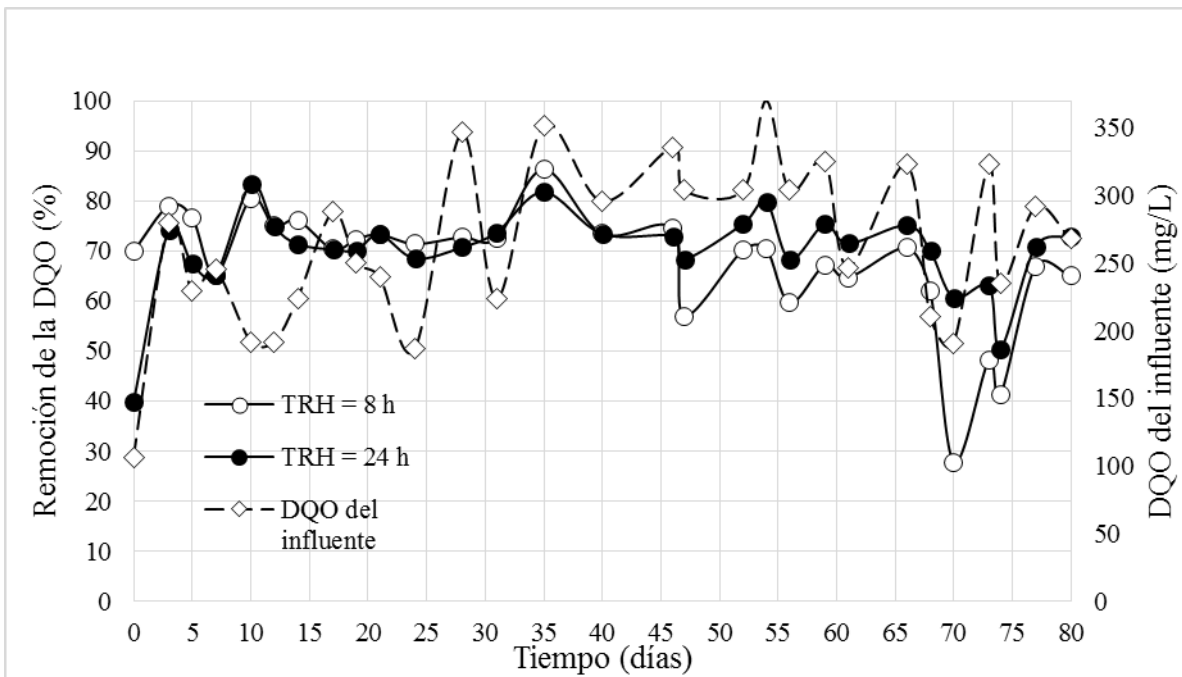


Fig. 3.- Dinámica de la remoción de la DQO de las muestras tratadas con los reactores UASB durante la etapa de estabilización (45 días, TRH = 24h) y durante el tratamiento a distintos TRH (35 días a TRH = 8 y 24 h).

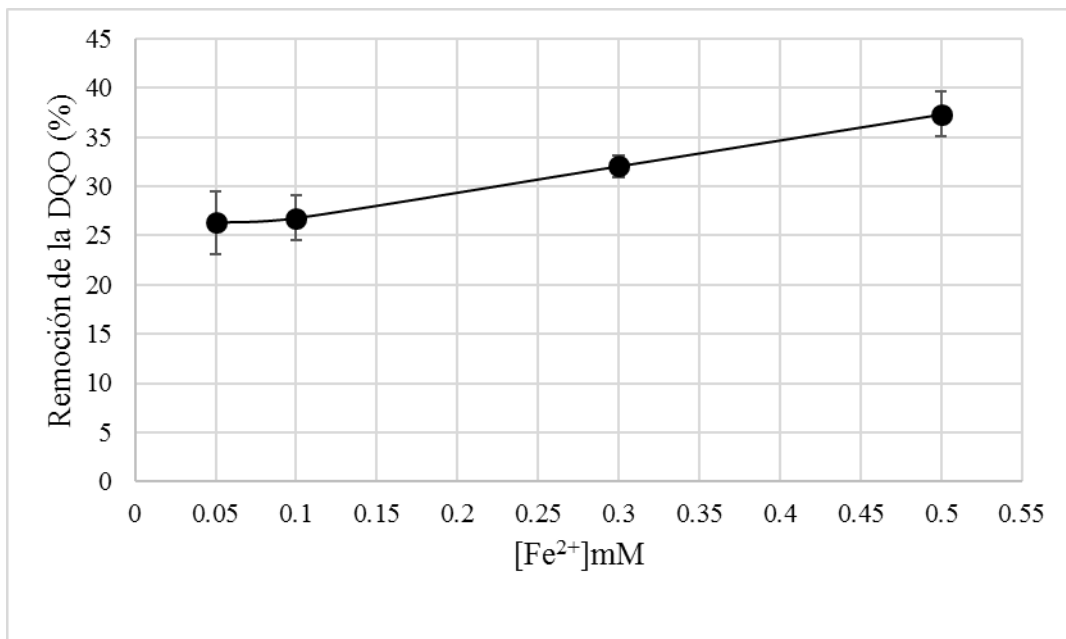


Fig.4.- Efecto de la concentración de Fe²⁺ en la remoción de la DQO. Experimentos realizados a pH 3 y relación molar Fe²⁺:H₂O₂ = 1:10.

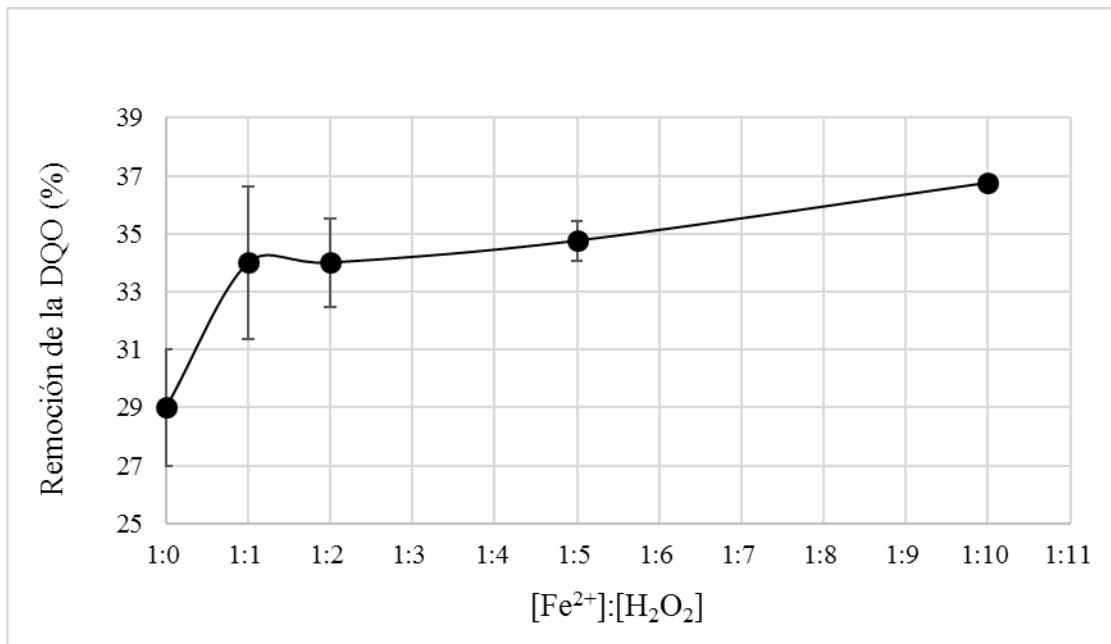


Fig. 5.- Efecto de las distintas relaciones molares $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ en la remoción de la DQO. Experimentos realizados a pH 3 y $[\text{Fe}^{2+}] = 0.50 \text{ mM}$.

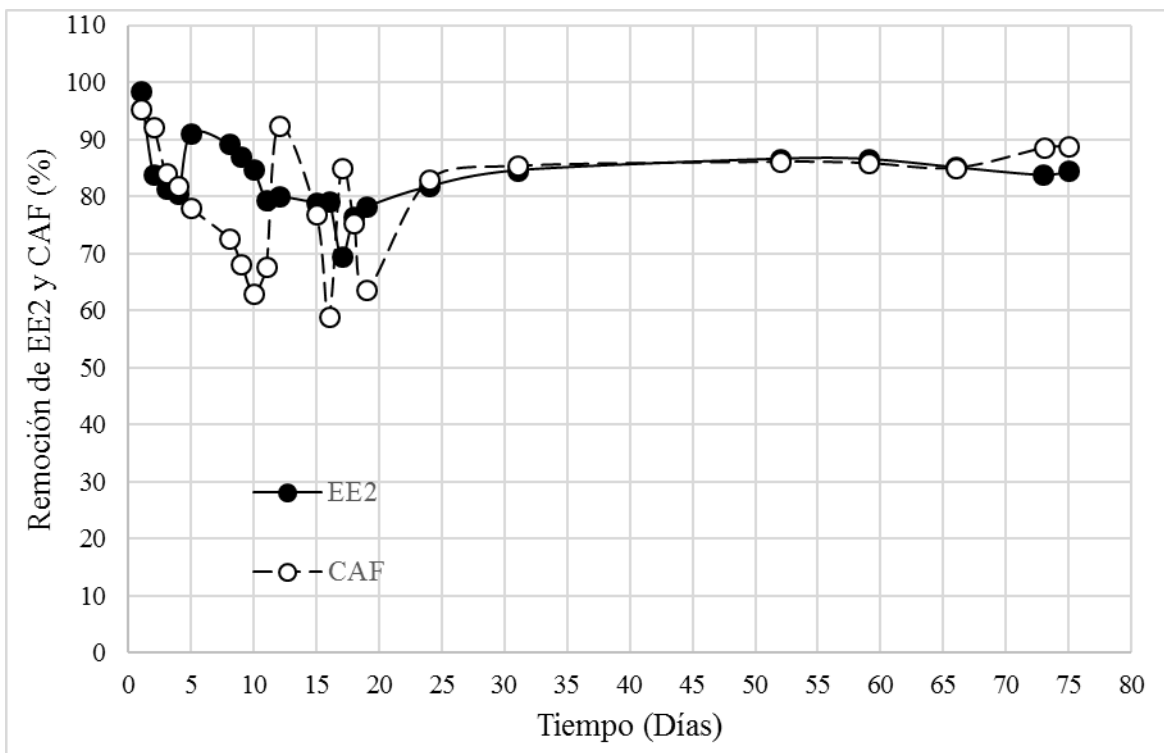


Fig. 6.- Porcentajes de remoción de EE2 y CAF mediante el reactor UASB TRH = 24h.

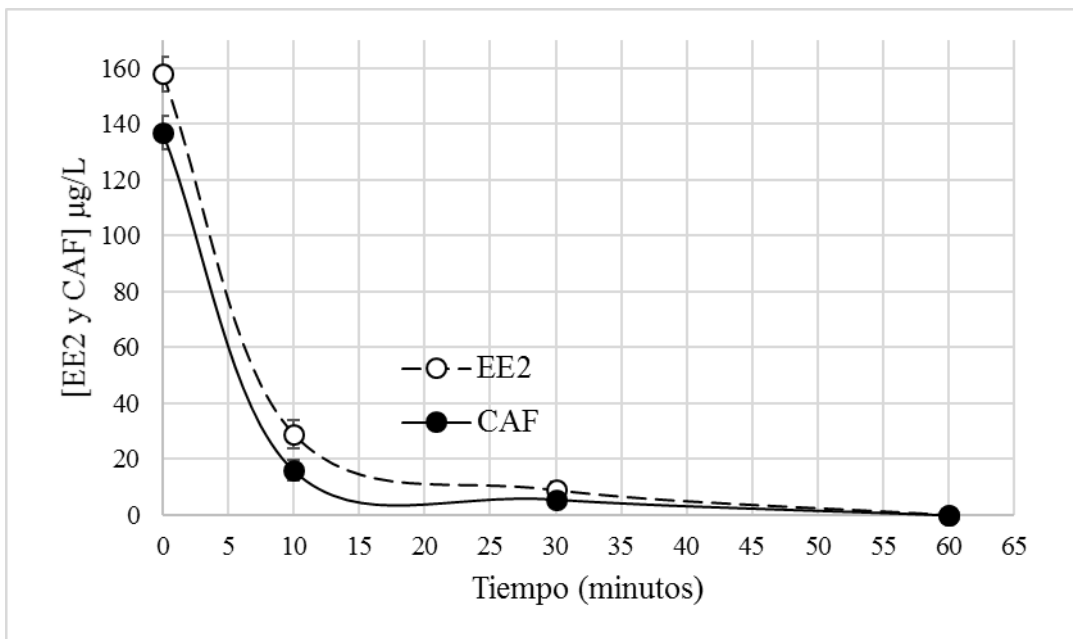


Fig. 7.- Remoción de EE2 y CAF durante el proceso Fenton.

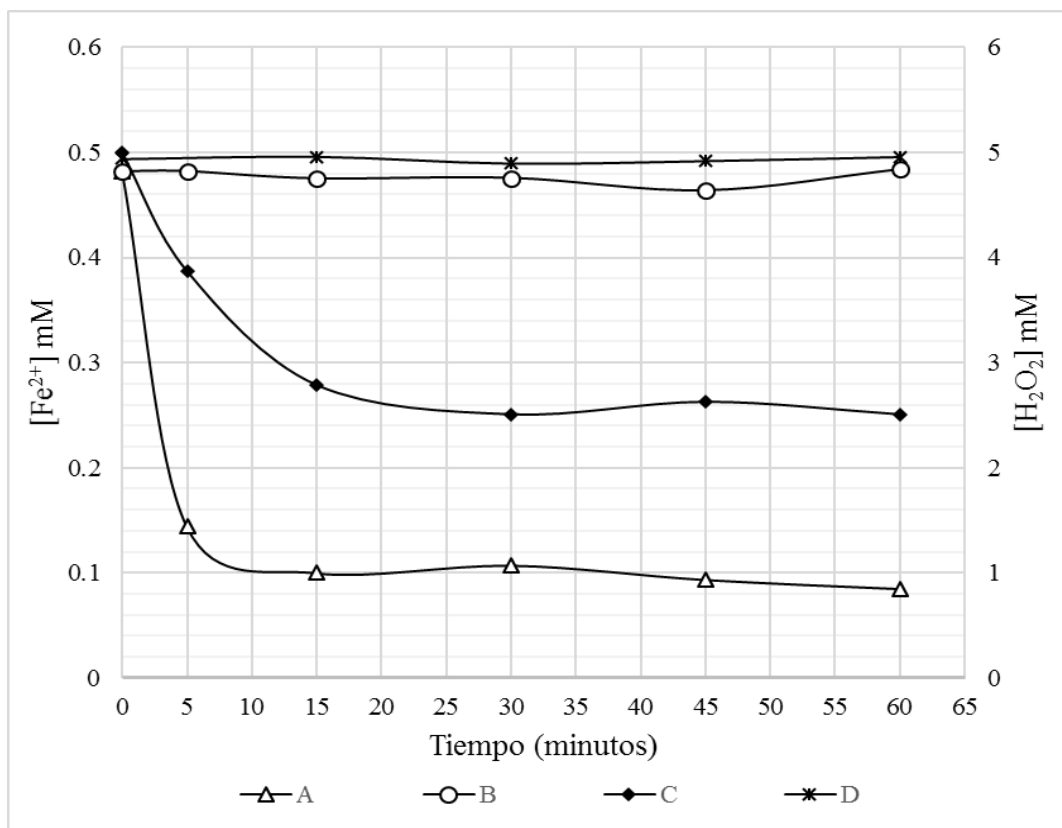


Fig. 8.- Dinámica de las concentraciones de Fe²⁺ y H₂O₂ en el proceso Fenton para la remoción de EE2 y CAF. A) [Fe²⁺] Fenton, B) [Fe²⁺] Control, C) [H₂O₂] Fenton, D) [H₂O₂] Control.

Cuadro 1.- Propiedades fisicoquímicas del EE2 y CAF (TOXNET 2013).

Compuesto	Fórmula	Masa molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)	log K _{ow} ^a	Solubilidad (mg/L) a 25°C
17α-Etinilestradiol	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296.40	142-146	3.67	11.30
Cafeína	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194.19	236.20	-0.07	21600

^a Coeficiente de partición octanol/agua.

Cuadro 2.- Condiciones de operación del HPLC-MS para la determinación de EE2 y CAF en agua residual tratada con el sistema acoplado UASB-Fenton.

Compuesto	Fase móvil	Tiempo de retención (min)	Transiciones MRM ^a	ESI ^b	Flujo del gas (L/min)	T. del gas (°C)	Presión del nebulizador (psi)	Voltaje capilar (V)	Voltaje del fragmentador (V)	Energía de colisión (eV)
17 α -Ethinilestradiol	metanol-agua (90:10) + 0.01% NH ₄ OH	1.50	295.1→145	Negativa	9	320	40	6000	200	40
Cafeína	metanol-agua (70:30)	0.83	195.1→138.1	Positiva	9	300	40	4000	140	20

^a Monitoreo de reacciones múltiples.

^b Ionización electrospray.

Cuadro 3.- Características fisicoquímicas y porcentajes de remoción en el influente y efluente de los reactores UASB a distintos TRH

Parámetro ^a	Influente UASB ^b (Media ± DE ^c)	Efluente UASB, TRH ^d =8h. (Media ± DE)	Efluente UASB, TRH=24h. (Media ± DE)	Remoción mediante UASB a TRH=8h (%)	Remoción mediante UASB a TRH=24h (%)
DQO (mg/L)	285.20 ±88.78	122.75 ±26.64	89.48 ±17.93	59.10 ±14.07	70.17 ±9.28
DBO ₅ (mg/L)	185.46 ±79.19	69.65 ±15.56	68.81 ±34.12	58.19±22.68	62.77±12.77
SST(mg/L)	116.44 ±42.14	21.33 ±6.14	1.33 ±2.30	81.64±4.6	98.81±3.82
SDT (mg/L)	690.24±14.14	600.63 ±14.5	610.24±14.16	13.04±2.6	11.64±4.34
pH	7.98±0.13	7.95±0.18	7.79±0.19	NA	NA
Alcalinidad (mgCaCO ₃ /L)	394.85±52.12	375.75 ±96.53	264.75±88.71	7.45±2.43	38.54±12.43
Relación DBO/DQO	0.65	0.56	0.76	NA ^e	NA

^a DQO, demanda química de oxígeno. DBO₅, demanda bioquímica de oxígeno al quinto día. SST, sólidos suspendidos totales. SDT, sólidos disueltos totales. pH, potencial de hidrógeno.

^b Siglas en inglés para el reactor anaerobio de flujo ascendente con manto de lodos.

^c Desviación Estándar.

^d Tiempo de Retención Hidráulica.

^e No aplica.

Cuadro 4.- Caracterización general de los influentes y efluentes de las distintas etapas del sistema acoplado UASB-Fenton.

Parámetro ^a	UASB			Fenton			UASB-Fenton
	Influente (Agua residual cruda)	Efluente UASB ^b TRH ^c = 24 h	% de remoción	Influente (Fenton)	Efluente	% de remoción	% de remoción total.
EE2 (µg/L)	1000	152.88±16.86	84.74±1.68	152.88±16.86	<LDC, ≥LDD	>99	>99
CAF (µg/L)	1000	139.20±20.27	86.14±2.44	139.20±20.27	<LDC, ≥LDD	>99	>99
DQO (mg/L)	285.20±88.78	89.48±19.73	70.17±9.28	89.48±19.73	54.93±1.84	37.33±2.32	80.72±6.74
DBO ₅ (mg/L)	185.46±79.19	68.81±34.12	62.77±12.77	68.81±34.12	25.20±3.24	61.40±2.20	84.41±6.32
SST (mg/L)	116.44±42.14	1.33±2.30	98.81±3.82	1.33±2.30	ND ^d	100	100
SDT (mg/L)	690.24±14.14	610.24±14.16	11.64±4.34	610.24±14.16	240.21±32.30	55.41±7.21	65.45±4.23

^aEE2, 17 α -etinilestradiol. CAF, cafeína. DQO, demanda química de oxígeno. DBO₅, demanda bioquímica de oxígeno al quinto día.

SST, sólidos suspendidos totales. SDT, sólidos disueltos totales.

^bSiglas en inglés para el reactor anaerobio de flujo ascendente con manto de lodos.

^cTiempo de Retención Hidráulica.

^dNo Definido.

CAPÍTULO 3.- Conclusiones generales.

El reactor UASB a TRH = 24 h fue superior al reactor a TRH = 8 h en la remoción de la DQO (70.17 ± 9.28 % y 59.10 ± 14.07 % respectivamente). Por ello se optó por trabajar con el TRH = 24 h y acoplarlo al sistema Fenton.

Las mejores condiciones obtenidas en el sistema Fenton a pH 3 fueron $[\text{Fe}^{2+}] = 0.50$ mM y $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:10$. Mediante el acoplamiento UASB-Fenton se logró remover el 80.72 ± 6.74 % de la DQO inicial de las muestras tratadas.

El reactor UASB removi6 el 84.70 ± 1.68 % de EE2 y el 86.10 ± 2 % de CAF, mientras que con el sistema acoplado UASB-Fenton fue posible remover m6s del 99 % de EE2 y CAF, alcanzando concentraciones por debajo de sus respectivos LDC ($3.15 \mu\text{gEE2/L}$ y $0.72 \mu\text{gCAF/L}$).

A pesar del elevado porcentaje de remoci6n de EE2 y CAF mediante el sistema UASB-Fenton, a6n pudieron ser detectados en el efluente final (LDD $1.36 \mu\text{gEE2/L}$ y $0.61 \mu\text{gCAF/L}$). Las concentraciones de EE2 y CAF en el efluente final a6n representan un riesgo para distintos organismos acu6ticos.

Pruebas adicionales con radiaci6n UV = 254 nm (Anexo 5) dieron como resultado 100% de remoci6n de EE2 y CAF en menor tiempo de reacci6n. Con esto surge la posibilidad para realizar m6s estudios sobre sistemas acoplados UASB-PAOs, en particular para la optimizaci6n del sistema UASB-foto-Fenton.

En materia de normatividades para la descarga de aguas residuales las concentraciones de DQO (54.93 ± 1.84 mg/L) y DBO_5 (25 ± 3 mg/L) del efluente final fueron menores que los valores m6nimos permisibles dictados por las actuales regulaciones nacionales e internacionales, entre ellas la NOM-001-SEMARNAT-1996 (DOF, 1996), NOM-002-SEMARNAT-1996 (DOF, 1996) y los requisitos establecidos por la Uni6n Europea para los sistemas de tratamiento de aguas residuales (DOUE, 1991).

Bibliografía.

- Adeel M, Song X, Wang Y, Francis D, & Yang Y. (2016). Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environment International*. 99, 107-119.
- Aguirre-Martínez GV, Del Valls TA & Martín-Díaz ML. (2013). Identification of biomarkers responsive to chronic exposure to pharmaceuticals in target tissues of *Carcinus maenas*. *Marine Environmental Research*, 87, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2013.02.011>
- Amell GL, García GG & Reales NA. (2015). Conocimiento sobre el Consumo de Sustancias Psicoactivas en Estudiantes de Enfermería. *Ciencia e Innovación en Salud*. 1(1).
- Arango O & Sánchez L. (2009). Treatment of dairy industry wastewater using uasb anaerobic system. *Biotecnología en el sector agropecuario y agroindustrial*, 7(2), 24-31.
- Atkinson SK, Marlatt VL, Kimpe LE, Lean DR, Trudeau VL & Blais JM. (2012). The occurrence of steroidal estrogens in south-eastern Ontario wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 430, 119-125.
- Barceló D, de Alda MJL. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas. Sevilla, España. https://fnca.eu/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf_contaminacion.pdf
- Baronti C, Curini R, D'Ascenzo G, Di Corcia A, Gentili A & Samperi R. (2000). Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage

treatment plants and in a receiving river water. *Environmental Science & Technology*. 34(24), 5059-5066.

Barnes KK, Kolpin DW, Furlong ET, Zaugg SD, Meyer MT & Barber LB. (2008) A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States. *Science of the Total Environment*. 402, 192–200.

Brodeur JC, Woodburn KB & Klecka GM. (2005). Potentiation of the vitellogenic response to 17 α -ethinylestradiol by cortisol in the fathead minnow *Pimephales promelas*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(5), 1125-1132. <https://doi.org/10.1897/04-309R.1>

Bruton T, Alboloushi A, De La Garza B, Kim BO, & Halden RU. (2010). Fate of caffeine in the environment and ecotoxicological considerations. In *Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations*. American Chemical Society. 1048, 257-273. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1048.ch012>

Cakir FY & Stenstrom MK. (2003). A dynamic model for anaerobic filter. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(10), 2069-2076. <https://doi.org/10.1081/ESE-120023333>

Carbajo JB. (2015) *Emerging Pollutants in Wastewater: Aquatic Toxicity and Ozonation*. PhD thesis, Universidad de Alcalá. <http://eprints.imdea.org:13000/id/eprint/550>.

Cardozo J, Rodríguez T & Porras M. (2013). Remoción de materia orgánica y toxicidad en un reactor anaerobio de biomasa inmovilizada y flujo ascendente tratando agua residual hospitalaria: evaluación preliminar. *Repositorio Institucional Universidad Militar de Nueva Granada*. <http://hdl.handle.net/10654/3283>

- Cargouet M, Perdiz D, Mouatassim-Souali A, Tamisier-Karolak S & Levi Y. (2004). Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). *Science of the Total Environment*, 324(3), 55-66.
- Castro-Pastrana LI, Baños-Medina MI, López-Luna MA & Torres-García BL. (2015). Ecofarmacovigilancia en México: perspectivas para su implementación. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 46(3), 16-40.
- Cases V, Alonso V, Argandoña V, Rodríguez M & Prats D. (2011). Endocrine disrupting compounds: A comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors. *Desalination*, 272(3), 240-245. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.026>
- Chen Z, Wang H, Chen Z, Ren N, Wang A, Shi Y & Li X. (2011). Performance and model of a full-scale up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) to treat the pharmaceutical wastewater containing 6-APA and amoxicillin. *Journal Hazardous Materials*. 185, 905–913. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.106>
- Clara M, Kreuzinger N, Strenn B, Gans O & Kroiss H. (2005). The solids retention time a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research*, 39(1), 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.036>
- Correia A, & Marcano L. (2016). Evaluación de las rutas de entrada de compuestos farmacéuticos de uso doméstico al ambiente caso estudio: municipio Valencia, estado Carabobo, Venezuela. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 32(1), 77-86.

- Cruz-Esteban S, Mendoza B, Malo R, López EC & Acevedo LCT. (2013). Fármacos y disruptores endócrinos en cuerpos de agua superficial impactadas por descargas de aguas residuales de Tapachula Chiapas, México. Sistema de Información Bibliotecario de El Colegio de la Frontera Sur (ECOSUR), México.
- Deblonde T, Cossu-Leguille C, & Hartemann P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442-448.
- EPA: United States Environmental Protection Agency. Chemical Dashboard. 2017. Consultado el 26 de Julio del 2017. <https://comptox.epa.gov/dashboard/>
- Fang HHP, Lau IWC & Wang P. (2005). Anaerobic treatment of Hong Kong leachate followed by chemical oxidation. *Water Science and Technology*, 52(10), 41-49.
- Fernández C, González-Doncel M, Pro J, Carbonell G & Tarazona JV. (2010). Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the Henares Jarama Tajo river system (Madrid, Spain) and a potential risk characterization. *Science of the Total Environment*, 408(3), 543-551.
- Fraker SL & Smith GR. (2004). Direct and interactive effects of ecologically relevant concentrations of organic wastewater contaminants on *Rana pipiens* tadpoles. *Environmental Toxicology*, 19(3), 250-256. <https://doi.org/10.1002/tox.20017>
- Fredholm BB, Battig K & Holmen J. (1999). Actions of caffeine in the brain with special reference to factors that contribute to its widespread use. *Pharmacological Reviews*; 51, 83-133.

- Frontistis Z, Xekoukoulotakis NP, Hapeshi E, Venieri D, Fatta-Kassinou D & Mantzavinos D. (2011). Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation. *Chemical Engineering Journal*, 178, 175-182.
- Ganzenko O, Trelu C, Papirio S, Oturan N, Huguenot D, Van Hullebusch ED & Oturan MA. (2017). Bioelectro-Fenton: evaluation of a combined biological advanced oxidation treatment for pharmaceutical wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8450-6>
- Galindo-Miranda, JM. (2015). Evaluación del desempeño de dos sistemas de tratamiento para la remoción de esteroides en aguas residuales (Master's thesis). Repositorio institucional Instituto Mexicano de Tecnología del agua. <http://hdl.handle.net/20.500.12013/1562>
- Glaze W, Kang J, Chapin D. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering*. 9, 335-352.
- Gutiérrez-Hernández RF. (2012). Eficiencia de sistemas avanzados de oxidación acoplados para la degradación de bifenilos policlorados. Tesis doctoral. Sistema de Información Bibliotecario de El Colegio de la Frontera Sur (ECOSUR), México.
- Guedes-Alonso R, Sosa-Ferrera Z & Santana-Rodríguez JJ. (2015). Determinación de hormonas esteroideas en aguas depuradas de la isla de Gran Canaria. Biblioteca de la Universidad de las Palmas de Gran Canaria. <http://hdl.handle.net/10553/13573>

- Huerta-Fontela M, Galceran MT & Ventura F. (2008). Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant. *Environmental Science & Technology*, 42(18), 6809-6816.
- Ifelebuegu AO & Ezenwa CP. (2011). Removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment by Fenton-like oxidation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 217(4), 213-220. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0580-0>
- Islinger M, Willimski D, Völkl A & Braunbeck T. (2003). Effects of 17 α -ethinylestradiol on the expression of three estrogen-responsive genes and cellular ultrastructure of liver and testes in male zebrafish. *Aquatic Toxicology*, 62(2), 85-103.
- Jobling S, Sumpter JP, Sheahan D, Osborne JA & Matthiessen P. (1996). Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(2), 194-202.
- Johnson AC, Williams RJ. (2004). A model to estimate influent and effluent concentrations of estradiol, estrone, and ethinylestradiol at sewage treatment Works. *Environment Science & Technology*. 38, 3649–3658. <https://doi.org/10.1021/es035342u>
- Joss A, Andersen H, Ternes T, Richle PR & Siegrist H. (2004). Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimization. *Environmental Science & Technology*, 38(11), 3047-3055. <https://doi.org/10.1021/es0351488>
- Jiménez-Cartagena C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. *Revista Lasallista de Investigación*, 8(2).

- Jurado A, Vazquez-Sune E, Carrera J, Lopez de Alda M, Pujades E & Barcelo D. (2012), Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Science of the Total Environment.*, 440, 82–94.
- Kidd KA, Blanchfield PJ, Mills KH, Palace VP, Evans RE, Lazorchak JM & Flick RW. (2007). Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(21), 8897-8901.
- Lapworth DJ, Baran N, Stuart ME & Ward RS. (2012) Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163, 287–303
- Larcher S & Yargeau V. (2013). Biodegradation of 17 α -ethinylestradiol by heterotrophic bacteria. *Environmental pollution*, 173, 17-22.
- Li WC, Chen H, Jin Y, Zhang H, Niu Q, Qi W, Zhang Y, Li YY & Gao Y. (2015). Treatment of 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde and Di-bromo-aldehyde manufacturing wastewater by the coupled Fenton pretreatment and UASB reactor with emphasis on optimization and chemicals analysis. *Separation & Purification Technology*. 142, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.12.013>
- Li J, Jiang L, Liu X. (2013). Adsorption and aerobic biodegradation of four selected endocrine disrupting chemicals in soil–water system. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 76, 3-7.
- Li Y, Zhang A. (2014). Removal of steroid estrogens from waste activated sludge using Fenton oxidation: Influencing factors and degradation intermediates. *Chemosphere*, 105, 24-30. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.043>

- Liu S, Ying GG, Zhao JL, Chen F, Yang B, Zhou LJ & Lai HJ. (2011). Trace analysis of 28 steroids in surface water, wastewater and sludge samples by rapid resolution liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218 (10), 1367-1378.
- Lorenzo Y & Obaya MC, (2006). La digestion anaerobia y los reactores UASB, generalidades. *ICIDCA. Sobre los derivados de la caña de azucar*, 40 (1), 13-21.
- Lu Y, Slater F, Bello-Mendoza R & Batstone DJ. (2013). Shearing of biofilms enables selective layer based microbial sampling and analysis. *Biotechnology and Bioengineering*, 110(10), 2600-2605. <https://doi.org/10.1002/bit.24947>
- Moreno EM & Núñez A. (2012). Disruptores endocrinos, un posible riesgo tóxico en productos de consumo habitual. *Unirevista.es*, Vol. 01, n.1.
- Mohagheghian A, Nabizadeh R, Mesdghinia A, Rastkari N, Mahvi AH, Alimohammadi M & Nazmara S. (2014). Distribution of estrogenic steroids in municipal wastewater treatment plants in Tehran, Iran. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 97-106. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-97>
- Muller M, Rabenoelina F, Balaguer P, Patureau D, Lemenach K, Budzinski H & Hernandez-Raquet G. (2008). Chemical and biological analysis of endocrine-disrupting hormones and estrogenic activity in an advanced sewage treatment plant. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(8), 1649-1658.
- Nasuhoglu D, Berk D & Yargeau V. (2012). Photocatalytic removal of 17 α -ethinylestradiol (EE2) and levonorgestrel (LNG) from contraceptive pill

manufacturing plant wastewater under UVC radiation. *Chemical Engineering Journal*, 185, 52-60.

Pettersson I, Berg C. (2007). Environmentally relevant concentrations of ethynylestradiol cause female-biased sex ratios in *Xenopus tropicalis* and *Rana temporaria*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(5), 1005-1009. <https://doi.org/10.1897/06-464R.1>

Petrovic M, Eljarrat E, Lopez De Alda MJ, Barcelo D. (2004) Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: a survey on new monitoring strategies and occurrence data. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 378, 549–562

Pignatello JJ, Oliveros E, & MacKay A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1-84.

Queiroz FB, Brandt EMF, Aquino SF, Chernicharo CAL & Afonso RJCF. (2012). Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. *Water Science and Technology*, 66(12), 2562-2569. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.482>

Quinn B, Gagné F, Blaise C. (2008). An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*. *Science of the Total Environment*, 389(2), 306-314.

Ramos-Alvariño C, (2009). Medicamentos de consumo humano en el agua, propiedades fisico-químicas. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*, 47(2), 11-16.

- Rodriguez del Rey Z. (2010). Occurrence and Concentrations of Caffeine in Seawater from the Oregon Coast and Potential Effects on the Dominant Mussel, *Mytilus californianus*. In Masters Abstracts International. 49 (5) 10.15760/etd.722
- Rubio-Clemente A, Chica EL & Peñuela GA. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. Ingeniería y Competitividad, 16(2), 211-223.
- Santos JL, Aparicio I & Alonso E. (2007). Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). Environment International, 33(4), 596-601.
- Santos EMA, Nascimento ATPD, Paulino TRS, Barroso BCS & Aguiar CR. (2017). Anaerobic reactor type UASB conjunction with process Fenton to remove color and chemical oxygen demand textile industry of synthetic wastewater. Engenharia Sanitaria e Ambiental, 22(2), 285-292. <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016148154>
- Schulte-Oehlmann U, Oetken M, Bachmann J & Oehlmann J. (2004). Effects of ethinylestradiol and methyltestosterone in prosobranch snails. In Pharmaceuticals in the Environment. Ed. Springer Berlin Heidelberg. 233-247.
- Schaar H, Clara M, Gans O & Kreuzinger, N. (2010). Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step. Environmental Pollution, 158(5), 1399-1404.
- Sim WJ, Lee JW, Lee ES, Shin SK, Hwang SR & Oh JE. (2011). Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock

farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. *Chemosphere*, 82(2), 179-186.

Sui Q, Huang J, Deng S, Yu G, & Fan Q. (2010). Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water research*, 44(2), 417-426. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.010>

Sun M, Xu D, Ji Y, Liu J, Ling W, Li S, & Chen M. (2016). Using Fenton Oxidation to Simultaneously Remove Different Estrogens from Cow Manure. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(9), 917-925.

Thomas PM, & Foster GD. (2005). Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through the wastewater treatment process. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(1), 25-30. <https://doi.org/10.1897/04-144R.1>

TOXNET. Toxicology Data Network. Última revisión: 5 de Diciembre del 2013. U.S. National Library of Medicine. Consultado: 27 de Noviembre del 2016. <https://toxnet.nlm.nih.gov/>

TRAGUA C, García-Calvo, E & Letón, P. (2012). Guía de Tecnologías de Tratamiento de aguas para su reutilización. Aplicación del proceso Fenton a la depuración de efluentes industriales y contaminantes emergentes. CONSOLIDER TRAGUA. ISBN 978-84-695-3984-2; 978-84-695-3985-9. http://www.consolidertragua.com/documentos/Tecnologias_tratamiento_agua.pdf.

Trovó AG, Silva TF, Gomes Jr O, Machado AE, Neto WB, Muller Jr, PS & Daniel, D. (2013). Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. *Chemosphere*, 90(2), 170-175.

- Vargas-Hernández VM, Acosta-Altamirano G, Moreno-Eutimio MA, Vargas-Aguilar VM, Flores-Barrios K, & Tovar-Rodríguez JM. (2013). Terapia hormonal de reemplazo durante la menopausia. Del riesgo al beneficio. *Revista del Hospital Juárez de México*, 80(4), 251-261.
- Vethaak AD, Lahr J, Schrap SM, Belfroid AC, Rijs GB, Gerritsen A, & Legler J. (2005). An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. *Chemosphere*, 59(4), 511-524. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.053>
- Wang P, Lau IW, Fang HH, & Zhou D. (2000). Landfill leachate treatment with combined UASB and Fenton coagulation. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 35(10), 1981-1988. <https://doi.org/10.1080/10934520009377093>
- Xu N, Xu YF, Xu S, Li J, & Tao HC. (2012). Removal of estrogens in municipal wastewater treatment plants: a Chinese perspective. *Environmental Pollution*, 165, 215-224.
- Xu Y, Xu N, Llewellyn NR, & Tao H. (2014). Occurrence and removal of free and conjugated estrogens in wastewater and sludge in five sewage treatment plants. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(2), 262-270.
- Yasar A, Tabinda AB. (2010). Anaerobic treatment of industrial wastewater by UASB reactor integrated with chemical oxidation processes; An overview. *Polish Journal of Environmental Studies*. 19, 1051–1061.
- Yang X, Flowers RC, Weinberg HS & Singer PC. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water Research*, 45(16), 5218-5228.

- Yetilmezsoy K, Sakar S. (2008). Improvement of COD and color removal from UASB treated poultry manure wastewater using Fenton's oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2), 547-558. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.013>
- Zhang W, Zhang X, Wang D, Koga Y, Rouse J & Furukawa K. (2011). Trace elements enhance biofilm formation in UASB reactor for solo simple molecule wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 102(19), 9296-9299. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.095>
- Zheng P & Hu BL. (2002). Start-up strategies of UASB reactor for treatment of pharmaceutical wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, 14(2), 250-254.
- Zhu ZY & Ma YX. (2008). Treatment of Caffeine Nitrous Wastewater by Fenton Reagent [J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition)*. 3, 008.
- Zuo Y, Zhang K & Deng, Y. (2006). Occurrence and photochemical degradation of 17 α -ethinylestradiol in Acushnet River Estuary. *Chemosphere*. 63(9), 1583-1590. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.063>

Anexos.

Anexo 1.- Curvas de calibración para determinación de EE2 y CAF mediante HLPC-MS.

A partir de soluciones stock de EE2 y CAF (100 mg/L_{metanol}) se prepararon las soluciones patrón para las curvas de calibración (Figura A1 y A2). Estas soluciones se prepararon con agua residual previamente filtrada con membranas de fibra de vidrio (Whatman, USA). Las concentraciones de las soluciones fueron: 0, 0.24, 0.97, 3.9, 15.62, 62.5, 250, 500 y 1000 µg/L.

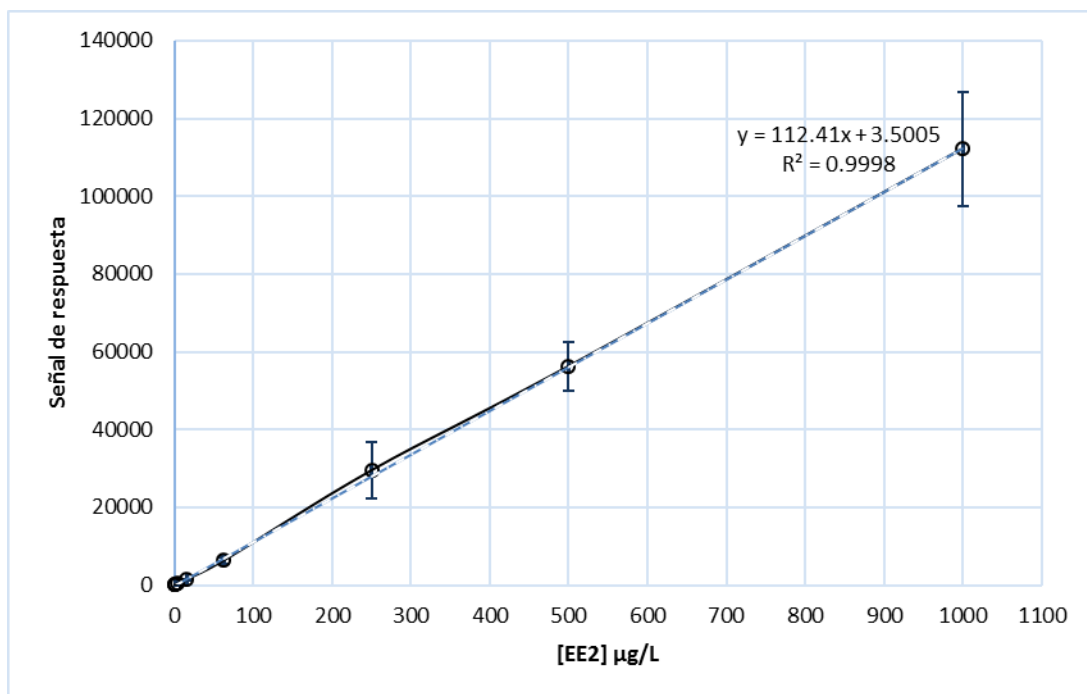


Fig. A1.- Curva de calibración para EE2. Ecuación de la curva $y=112.41x+3.5005$. Coeficiente de correlación $R^2=.9998$.

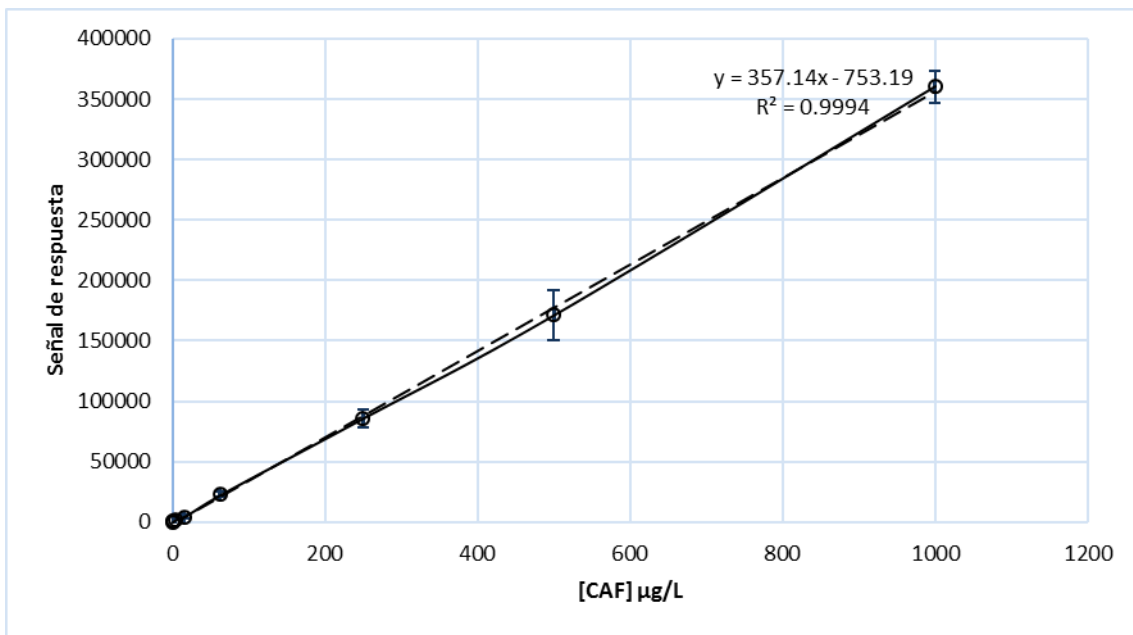


Fig. A2.- Curva de calibración para CAF. Ecuación de la curva $y=112.41x+3.5005$.
Coeficiente de correlación $R^2=.9994$.

Anexo 2.- Diagrama de flujo. Método de extracción en fase sólida (SPE).

Para la extracción de EE2 y CAF de las muestras de agua residual cruda y tratada se utilizó la técnica de SPE de acuerdo con el diagrama mostrado en la Figura A3. Se utilizaron los cartuchos Supelclean ENVI-18.

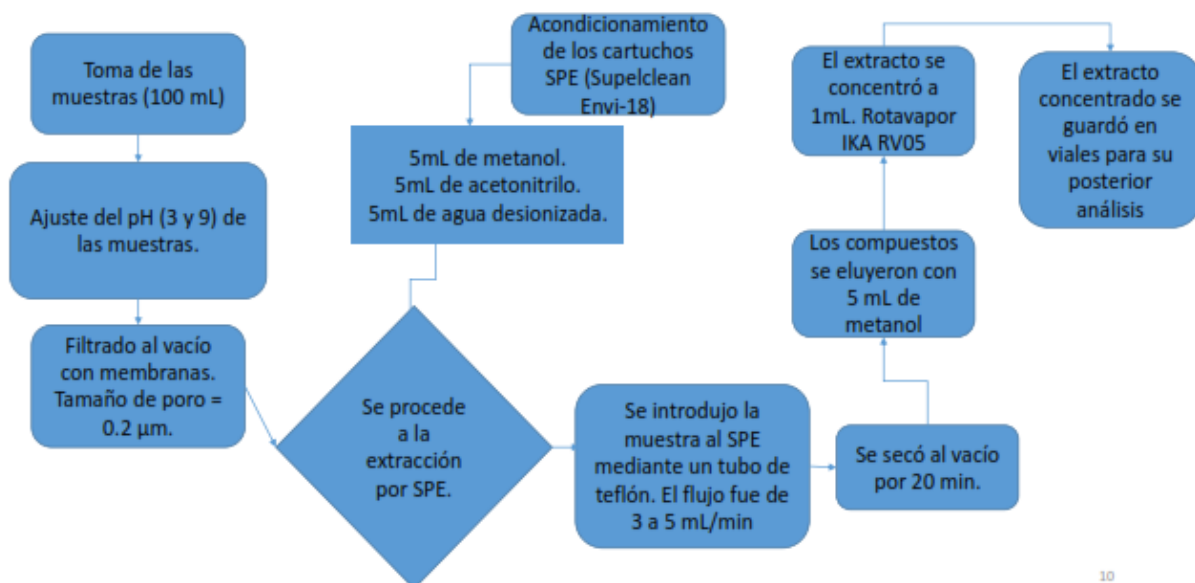


Fig. A3.- Diagrama de flujo. Extracción de EE2 y CAF de las muestras de agua mediante SPE.

Los porcentajes de recuperación de EE2 y CAF mediante este procedimiento se muestran en el Cuadro A1. En los ensayos con agua residual los porcentajes de remoción fueron menores que los realizados con agua destilada. La presencia de materia orgánica en el medio tiene un impacto negativo en la recuperación de estos fármacos (Liu y *col.*, 2011). Así mismo, al acidificar las muestras a pH 3 se incrementa los porcentajes de recuperación debido a que EE2 y CAF a pH ácido se encuentran en su forma neutral lo cual es favorable para su absorción en el cartucho SPE (Xu y *col.*, 2014).

Cuadro A1.- Porcentajes de recuperación en distintas matrices acuosas y a distintos pH.

pH	Agua destilada			Agua residual		
	3	NM	9	3	NM	9
% de recuperación EE2	80±2	70±3	80±3	65±6	25±7	25±12
% de recuperación CAF	100±4	80±4	100±2	70±2	40±6	40±6

NM: pH no modificado (7.58)

Anexo 3.- Determinación de EE2 y CAF en muestras de agua residual recolectadas a la entrada de la PTAR de ECOSUR Tapachula.

Para la determinación de EE2 y CAF en las muestras de agua cruda se utilizó el método de SPE descrito anteriormente. Se analizaron un total de diez muestras mediante el HPLC-MS (Agilent 1200, espectrómetro 6410b). La concentración promedio de estos fármacos en las muestras de agua residual fueron: $3.014 \pm 2.03 \mu\text{gCAF/L}$ y $0.097 \pm 0.054 \mu\text{gEE2/L}$ (Figura A4).

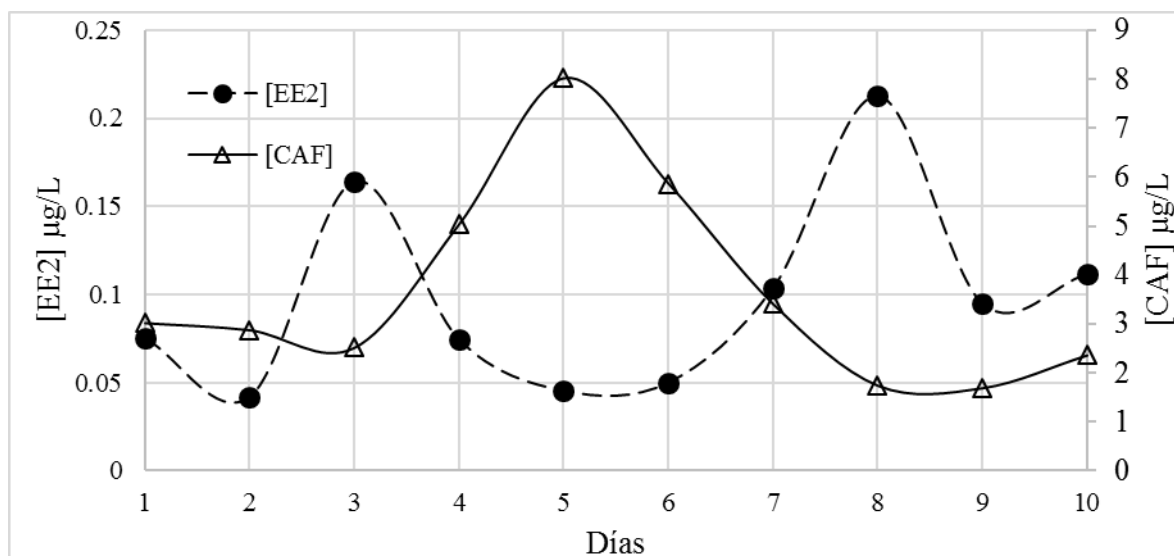


Fig. A4.- Dinámica de las concentraciones de EE2 y CAF en las muestras de agua residual cruda.

Las concentraciones de EE2 detectadas en las muestras de agua residual de ECOSUR se consideran altas con respecto a las concentraciones reportadas en la literatura por Xu y col. (2012) ($0.5-11.0 \text{ ngEE2/L}$). Sin embargo, se asemejan a las concentraciones reportadas por Xu y col. 2014 ($10.7-246 \text{ ngEE2/L}$) en influentes de cinco PTARs. Las concentraciones de EE2 en los influentes de la PTARs y se atribuyen principalmente al uso de productos farmacéuticos que contienen EE2 como principio activo. Por otra parte, las concentraciones de CAF detectadas en las muestras de agua residual de ECOSUR se encuentran dentro de los rangos reportados en la literatura que van de 3.69 hasta $118 \mu\text{gCAF/L}$ (Deblonde y col., 2011). Se atribuye la detección de CAF en el agua residual principalmente por los hábitos de la población en el consumo de productos que contienen CAF.

Anexo 4.- Determinación de carbono orgánico total (TOC).

Se hicieron las siguientes determinaciones utilizando un analizador de COT (Shimadzu TOC-V CSH) durante las evaluaciones del sistema acoplado UASB-Fenton en la remoción de EE2 y CAF. Se recolectaron las muestras del agua adicionada con los fármacos a la entrada del reactor UASB, a la salida del reactor y al final del proceso Fenton. Cada medición se realizó por triplicado (Figura A5).

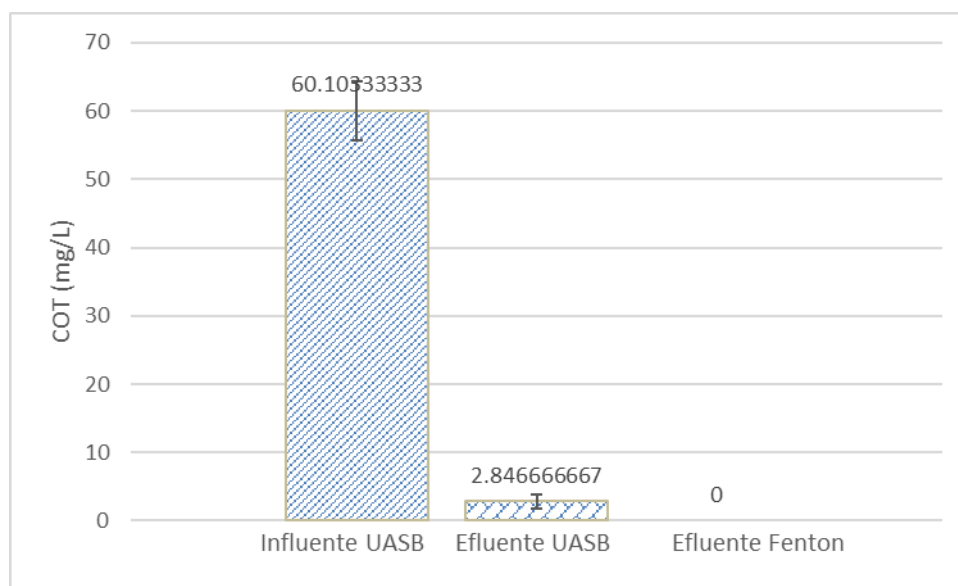
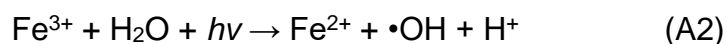


Fig. A5.- Concentraciones de TOC en distintas etapas del sistema UASB-Fenton. Las etiquetas muestran el valor promedio mientras que las barras representan la desviación estándar.

El agua residual cruda contenía 60.10 ± 4.24 mg/L de COT. Después del tratamiento con el reactor UASB a TRH = 24 h la concentración de COT disminuyó a 2.84 ± 0.67 mg/L lo que representa cerca del 95 % de mineralización de la materia orgánica mediante el tratamiento biológico. Se atribuye la disminución de COT al metabolismo microbiano en los lodos anaerobios del reactor UASB y se relaciona con los niveles de remoción de SST (98.82 ± 24 %) ya que generalmente los SST constituyen la materia orgánica mayormente disponible (Lorenzo y Obaya 2006). Después del proceso Fenton no se detectó COT en el efluente lo que indica la completa mineralización de la materia orgánica de las muestras tratadas.

Anexo 5.- Ensayos con el sistema Foto-Fenton.

Diversos reportes señalan que al irradiar el sistema Fenton con luz ultra violeta (UV) se incrementa la eficiencia de la remoción de los contaminantes a tratar (Frontistis y col., 2011; Trovó y col., 2013). A este proceso se le conoce como Foto-Fenton. La principal ventaja de este sistema es que se incrementa el poder oxidativo dado por los radicales hidroxilos principalmente por la foto-reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} lo cual establece un ciclo en la reacción de Fenton dando lugar a una mayor producción de radicales hidroxilos (ecuaciones A1 y A2).



En estos ensayos se utilizó una cámara de reacción de 50 cm^3 con una lámpara UV en su interior a una longitud de 254 nm (LUMIACTION, FL15GER, 15W) y un agitador magnético (CIMAREC, SP131325). Las condiciones del medio de reacción fueron las condiciones ideales del sistema Fenton ($\text{pH } 3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.50 \text{ mM}$ y $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:10$). Se trató el efluente del reactor UASB que contenía en promedio $162.4 \pm 2.25 \text{ } \mu\text{gEE2/L}$ y $144.12 \pm 6.27 \text{ } \mu\text{gCAF/L}$. El objetivo de este ensayo fue verificar si efectivamente la irradiación con luz UV favorece la remoción de EE2 y CAF.

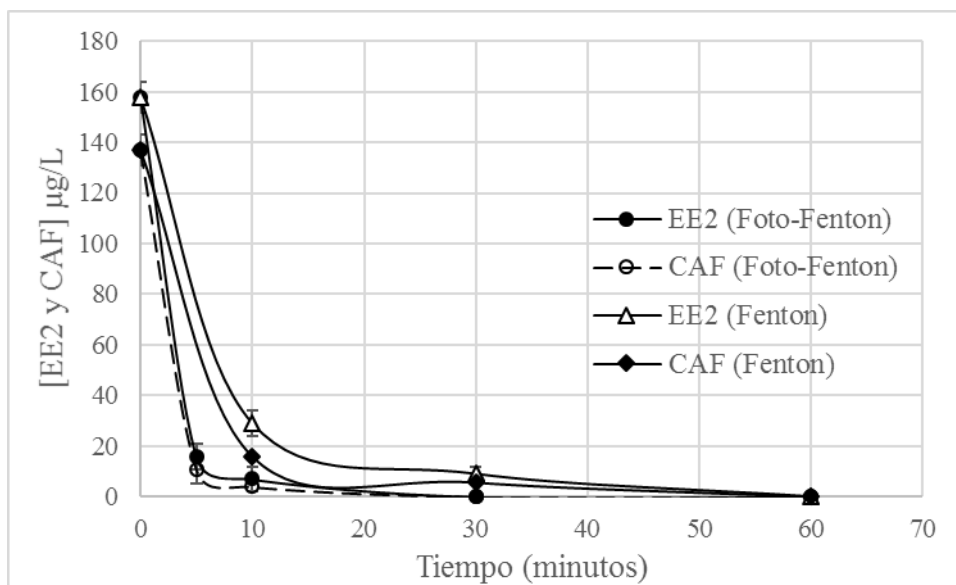


Fig. A6.- Remoción de EE2 y CAF mediante el sistema Foto-Fenton.

El proceso Foto-Fenton mostró mejor desempeño frente al proceso Fenton ya que la remoción de los fármacos fue más rápida. A los 5 minutos, la remoción de EE2 y CAF era del 90% y a los 30 minutos la remoción de los fármacos fue del 100 %. Las concentraciones de EE2 y CAF después de los 30 minutos del proceso Foto-Fenton estaban por debajo de los LDD (Figura A6).

Efectivamente la irradiación del proceso Fenton con luz UV a 254 nm incrementó la eficiencia del proceso, en términos de mayor porcentaje de remoción de EE2 y CAF en menor tiempo de operación. La eficiencia del proceso Foto-Fenton fue superior al proceso Fenton, sería necesario realizar más experimentos para verificar si es económicamente viable debido al uso de lámparas UV y por consecuencia consumo de electricidad.

Anexo 6.- Datos de los análisis estadísticos.

Tabla ANOVA de los datos obtenidos con diferentes TRH.

```
Anova Table (Type II tests)

Response: Resp
      Sum Sq   Df   F value   Pr(>F)
Bloque 2386.35  12     7.191   0.0008828
Trata   667.04   1    24.120   0.0003591
Residuals 331.85 12
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Tabla ANOVA del análisis de los datos obtenidos a diferentes concentraciones de Fe²⁺ en el proceso Fenton.

```
> summary(AnovaModel.2)
      Df   Sum Sq Mean Sq   F value   Pr(>F)
Conc_Fe  3   240.4   80.13    14.4    0.00137 **
Residuals  8    44.5    5.56
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Tabla ANOVA del análisis de los datos obtenidos a diferentes relaciones de Fe²⁺:H₂O₂ en el proceso Fenton.

```
> summary(AnovaModel.6)
      Df   Sum Sq Mean Sq   F value   Pr(>F)
Rel_Molar  4   121.77  30.443    10.29   0.00143 **
Residuals 10    29.59   2.959
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```