

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**EVALUACIÓN DEL CAMBIO EN LA ECOTOXICIDAD DURANTE LA DEGRADACIÓN
DE UNA MEZCLA DE CONTAMINANTES EMERGENTES SOMETIDOS A
OZONIZACIÓN CONVENCIONAL Y CATALÍTICA HETEROGÉNEA CON DIATOMITA
IMPREGNADA CON HIERRO COMO CATALIZADOR DEL PROCESO**

INFORME DE PROYECTO DE GRADUACIÓN SOMETIDO A CONSIDERACIÓN DE LA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA COMO REQUISITO FINAL PARA OPTAR POR
EL GRADO DE LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

DANIELA FAJARDO ROMERO

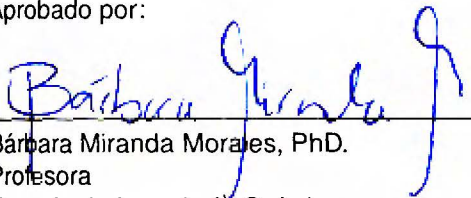
CIUDAD UNIVERSITARIA RODRIGO FACIO
SAN JOSÉ, COSTA RICA
2020

EVALUACIÓN DEL CAMBIO EN LA ECOTOXICIDAD DURANTE LA DEGRADACIÓN DE UNA MEZCLA DE CONTAMINANTES EMERGENTES SOMETIDOS A OZONIZACIÓN CONVENCIONAL Y CATALÍTICA HETEROGÉNEA CON DIATOMITA IMPREGNADA CON HIERRO COMO CATALIZADOR DEL PROCESO

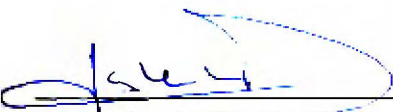
Informe de proyecto de graduación presentado ante la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica como requisito final para optar por el grado de Licenciada en Ingeniería Química

Sustentante:
Daniela Fajardo Romero

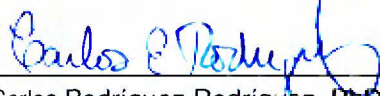
Aprobado por:


Bárbara Miranda Morales, PhD.
Profesora
Escuela de Ingeniería Química


Presidenta del tribunal


Esteban Durán Herrera, PhD.
Profesor Catedrático
Escuela de Ingeniería Química


Director del proyecto


Carlos Rodríguez Rodríguez, PhD.
Director
Centro de Investigación en Contaminación Ambiental

Lector


M.Sc. Susana Briceño Guevara
Investigadora
Centro de Investigación en Contaminación Ambiental

Lectora


M.Sc. Adolfo Ulate Brenes
Profesor
Escuela de Ingeniería Química

Miembro invitado

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio. Marzo 2020.

Si he llegado a ver más lejos que otros es porque me subí a hombros de gigantes

Isaac Newton

Dedicatoria

A mis padres, Miriam y Gonzalo, por siempre creer en mí y por su apoyo incondicional para cumplir mis sueños.

A mi abuela, Sara, por enseñarme que a través de la disciplina y el estudio se logran las metas.

Agradecimientos

Al profesor Esteban Durán Herrera por su guía en el desarrollo de esta investigación.

A mis compañeros Augusto, América y Brandon por su compañía a lo largo de la carrera y por aquellas tardes de café que nos llevaron a discusiones interesantes.

A los compañeros del Laboratorio de Calidad de Aguas del CICA, Johan y Víctor, por cooperar con los ensayos de carbono orgánico total.

A los compañeros del Laboratorio de Ecotoxicología del CICA, Michael y Didier, por su ayuda con los análisis ecotoxicológicos.

A mi tutora y a mis compañeros de la Universidad de Copenhague Nina, Anja, Anders, Yi, Laia y Nahuel por hacer de mi estadía en Dinamarca un tiempo agradable y, junto con el apoyo de Didier, facilitar mi introducción en el mundo de la ecotoxicología.

A mis compañeros de trabajo Mario, Greivin, Susana, Jessie, Ericka, Nancy, Isabella, Jeniffer, María Laura, María del Mar y Carolina por estos tres años con lo que he tenido el placer de trabajar con ustedes en el CICA y por todo el apoyo que siempre me han dado a lo largo de este proceso. Los considero mi segunda familia.

A mi familia por ser el pilar fundamental de mi vida. A mi mamá Miriam, mi papá Gonzalo, mi hermana mayor Marianela, mi hermana gemela Carolina, mis abuelos Gonzalo y Wilfredo, mis abuelas Miriam y Sara, tíos, tías, primos y primas. Gracias por nunca ponerle techo a mis sueños.

Resumen

El presente proyecto tuvo como objetivo evaluar el comportamiento ecotoxicológico de una mezcla de compuestos farmacéuticos a lo largo de su tratamiento con ozonización convencional y catalítica heterogénea, empleando en esta última un catalizador de hierro-diatomita desarrollado en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica. La degradación, el carbono orgánico total y la toxicidad aguda de ensayos con *Daphnia magna* y *Vibrio fischeri* fueron las variables de estudio de esta investigación.

De una matriz de selección, que incluía criterios como solubilidad en agua, coeficiente de partición octanol-agua, factor de bioconcentración, coeficiente de partición suelo-agua, persistencia y toxicidad ambiental aguda, se establecieron como contaminantes modelo la altrulina, el atenolol, la carbamazepina, la cimetidina, la ciprofloxacina, la clindacimina, la fluoxetina y la sulfametazina.

Usando un análisis de varianza de un factor para el proceso convencional y un análisis de varianza de dos factores a tres niveles para el proceso catalítico, se estudiaron condiciones de operación de pH y concentración de catalizador. Se establecieron como condiciones de trabajo pH = 7 para la ozonización convencional y pH = 4 con concentración de catalizador de 4 g/L para la ozonización catalítica. En estas condiciones de operación se obtuvieron remociones de entre un 41.8% hasta un 99.7% para la ozonización convencional, mientras que para la catalítica heterogénea las remociones obtenidas iban desde un 25.0% hasta un 99.5%.

El carbono orgánico total se vio reducido en un 18% durante el tratamiento con ozonización convencional, mientras que para la ozonización catalítica este valor no pudo determinarse por sospecha de interferencias debidas a fenómenos de desorción de subproductos desde el catalizador.

En el proceso convencional solo se mostró una respuesta sensible por parte de la *Daphnia magna* a los treinta segundos del tiempo de reacción, en donde la LC_{50} fue de 60.7%, mientras que para la *Vibrio fischeri* todos los valores de EC_{50} fueron mayores al 100%. En el proceso catalítico la *Daphnia magna* manifestó respuestas sensibles a lo largo de todo el tratamiento, con valores de LC_{50} que van desde el 22.2% hasta $> 100\%$. Asimismo, para *Vibrio fischeri* las EC_{50} fluctuaron entre valores de 28.3% hasta $> 100\%$. Finalmente, los resultados sugieren un comportamiento sinérgico entre la mezcla de contaminantes modelo y el componente activo del catalizador.

Índice general

Resumen	XI
Índice de cuadros	XXV
Índice de figuras	XXX
1 Introducción	1
2 Marco Teórico	3
2.1 Contaminantes emergentes	3
2.1.1 Fuentes y rutas de ingreso al ambiente	4
2.1.2 Vías de remoción en sistemas de tratamiento de aguas residuales	5
2.1.3 Situación actual en Costa Rica	8
2.2 Procesos de oxidación avanzada	9
2.2.1 AOPs basados en la generación de radicales hidroxilo	10
2.2.2 AOPs basados en la generación de radicales sulfato	23
2.3 Ozonización y catálisis heterogénea	25
2.3.1 Cinética de las reacciones de ozono	25
2.3.2 Ozonización catalítica	30
2.4 Ecotoxicología	36
2.4.1 Rutas de ingreso al interior de los organismos	37
2.4.2 Ensayos ecotoxicológicos	40
3 Metodología	47
3.1 Equipo	47
3.1.1 Experimental	47
3.1.2 Análisis	49
3.2 Materiales	51
3.2.1 Contaminantes modelo	51
3.3 Métodos	54
3.3.1 Matriz de selección de contaminantes	54
3.3.2 Preparación del catalizador	54
3.3.3 Determinación del tiempo mínimo de contacto entre los contaminantes y el catalizador para alcanzar el equilibrio de adsorción	55
3.3.4 Determinación de las condiciones de trabajo: concentración de catalizador y pH	55
3.3.5 Cuantificación de la concentración de los contaminantes modelo	55
3.3.6 Determinación de la concentración de carbono orgánico total	58

3.3.7	Prueba de inhibición de bioluminiscencia en <i>Vibrio fisheri</i>	58
3.3.8	Prueba de inmovilización en <i>Daphnia magna</i>	58
3.3.9	Tratamiento de la muestra de agua residual	58
4	Selección de los contaminantes modelo	59
4.1	Criterios de selección	59
4.2	Características de los contaminantes modelo por criterio de selección	61
4.3	Puntajes de los criterios de selección	64
4.4	Matriz de selección de contaminantes	65
5	Características del sistema catalizador-soporte	67
5.1	Antecedentes, preparación y caracterización del catalizador	67
5.1.1	Componente activo	67
5.1.2	Soporte	68
5.1.3	Precursor del componente activo	69
5.1.4	Tamaño de partícula	69
5.1.5	Composición, morfología y reutilización	69
5.2	Adsorción de los contaminantes modelo en el catalizador de hierro-diatomita	71
6	Selección de condiciones operativas del reactor	73
6.1	Estudio cinético de la degradación de los contaminantes modelo	73
6.1.1	Ozonización convencional	74
6.1.2	Ozonización catalítica heterogénea	79
6.2	Desempeño de las condiciones operativas según la degradación	93
6.2.1	Ozonización convencional	93
6.2.2	Ozonización catalítica heterogénea	96
6.3	Desempeño de las condiciones operativas según la constante de velocidad de reacción	101
6.3.1	Ozonización convencional	101
6.3.2	Ozonización catalítica heterogénea	103
7	Remoción y ecotoxicidad en condiciones operativas	109
7.1	Resultados en la muestra de agua sintética	109
7.2	Resultados en la muestra de agua residual	121
8	Conclusiones y recomendaciones	127
	Bibliografía	141
	Nomenclatura	143
	Apendices	147
A	Datos experimentales	147
B	Datos intermedios	175
C	Muestra de cálculo	209
C.1	Cálculo de la relación de remoción	209
C.2	Cálculo de la concentración de los analitos en la disolución madre	209
C.3	Cálculo de la media	209

C.4	Cálculo de la desviación estándar	210
C.5	Cálculo del intervalo de confianza de una media	210
C.6	Cálculos del análisis de varianza de un factor y del análisis factorial 3^2	210
C.7	Cálculos de los parámetros cinéticos de los modelos de primer orden, segundo orden y de Chan	210
D	Análisis estadísticos	211

Índice de cuadros

2.1	Potencial de oxidación de oxidantes comúnmente usados	10
2.2	Organismos comúnmente usados en la determinación de toxicidad aguda y crónica de sustancias en ambientes acuáticos	43
3.1	Características de los equipos usados en el proyecto	50
3.2	Descripción de los contaminantes modelo empleadas en el proyecto	51
3.3	Descripción de las sustancias empleadas en el proyecto	53
3.4	Parámetros operativos fijos del reactor	55
3.5	Características del equipo y condiciones cromatográficas de análisis	55
3.6	Composición de la fase móvil en la corrida cromatográfica	56
3.7	Características y condiciones del detector	56
3.8	Transiciones y otros parámetros de detección de los contaminantes modelo	57
4.1	Solubilidad en agua, coeficiente de partición octanol-agua, coeficiente de partición suelo-agua y factor de bioconcentración de los contaminantes a seleccionar por la metodología de matriz de decisión	61
4.2	Tiempo de semidesintegración y ecotoxicidad en <i>Daphnia magna</i> y <i>Vibrio fischeri</i> de los contaminantes a seleccionar por la metodología de matriz de decisión	62
4.3	Matriz de selección de contaminantes	65
6.1	Máxima degradación experimental de los contaminantes modelo sometidos a 15 minutos del proceso de ozonización convencional, a distintos pH	93
6.2	Análisis de varianza de la degradación de los contaminantes modelo de decisión con el pH como factor para el proceso de ozonización convencional	94
6.3	Máxima degradación experimental de los contaminantes modelo sometidos a 15 minutos del proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador	96
6.4	Análisis de varianza de la degradación de los contaminantes modelo de decisión con el pH y la concentración de catalizador como factores para el proceso de ozonización catalítica heterogénea	97
6.5	Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de los contaminantes modelo sometidos a ozonización convencional, a distintos pH, para el modelo cinético de Chan	101
6.6	Análisis de varianza de la constante de velocidad inicial de reacción de los contaminantes modelo de decisión con el pH como factor para el proceso de ozonización convencional	102

6.7	Constantes de velocidad de reacción de los contaminantes modelo sometidos al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador	103
6.8	Análisis de varianza de la constante de velocidad inicial de reacción de los contaminantes modelo de decisión con el pH y la concentración de catalizador como factores para el proceso de ozonización catalítica heterogénea	105
7.1	Máxima degradación experimental de los contaminantes modelo sometidos a 15 minutos de los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	110
7.2	Constantes de velocidad de reacción para el modelo cinético de Chan de los contaminantes modelo en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	110
7.3	Análisis de varianza de la degradación de los contaminantes modelo de decisión con el tipo de ozonización como factor	114
7.4	Análisis de varianza de la constante de velocidad de reacción del modelo de Chan de los contaminantes modelo de decisión con el tipo de ozonización como factor	115
7.5	Resultados de los análisis ecotoxicológicos de los blancos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	119
7.6	Máxima degradación experimental de los contaminantes encontrados en la muestra de agua residual tomada del efluente del del hospital de especialización psiquiátrica, durante 15 minutos de los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	121
A.1	Concentración de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	147
A.2	Concentración de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	147
A.3	Concentración del atenolol en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	147
A.4	Concentración del atenolol en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	148
A.5	Concentración de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	148
A.6	Concentración de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	149
A.7	Concentración de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	149
A.8	Concentración de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	149
A.9	Concentración de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	150
A.10	Concentración de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	150
A.11	Concentración de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	150

A.12 Concentración de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	151
A.13 Concentración de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	151
A.14 Concentración de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	151
A.15 Concentración de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	152
A.16 Concentración de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	152
A.17 Concentración de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	152
A.18 Concentración de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	153
A.19 Concentración del atenolol en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	154
A.20 Concentración del atenolol en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	155
A.21 Concentración de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	155
A.22 Concentración de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	156
A.23 Concentración de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	157
A.24 Concentración de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	158
A.25 Concentración de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	158
A.26 Concentración de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	159
A.27 Concentración de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	160
A.28 Concentración de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	161
A.29 Concentración de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	161
A.30 Concentración de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	162
A.31 Concentración de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	163
A.32 Concentración de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	164
A.33 Concentración de la altrulina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	164

A.34	Concentración del atenolol en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	165
A.35	Concentración de la carbamazepina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	165
A.36	Concentración de la cimetidina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	165
A.37	Concentración de la ciprofloxacina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	166
A.38	Concentración de la clindamicina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	166
A.39	Concentración de la fluoxetina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	167
A.40	Concentración de la sulfametazina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	167
A.41	Concentración de carbono orgánico total a lo largo de los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	167
A.42	Concentración letal en 48 horas para el ensayo con <i>Daphnia magna</i> a lo largo de los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	168
A.43	Concentración efectiva en 5 minutos para el ensayo con <i>Vibrio fischeri</i> a lo largo de los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	168
A.44	Concentración efectiva en 15 minutos para el ensayo con <i>Vibrio fischeri</i> a lo largo de los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	169
A.45	Concentración de la altrulina, el atenolol, la carbamazepina y la cimetidina durante la prueba de equilibrio de adsorción en el catalizador de hierro-diatomita	169
A.46	Concentración de la ciprofloxacina, la clindamicina, la fluoxetina y la sulfametazina durante la prueba de equilibrio de adsorción en el catalizador de hierro-diatomita	169
A.47	Concentración de la 1,7-dimetilxantina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	170
A.48	Concentración de la acetaminofén en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	170
A.49	Concentración de la cafeína en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	170
A.50	Concentración de la carbamazepina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	171
A.51	Concentración del gemfibrozil en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	171
A.52	Concentración del ibuprofeno en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	171
A.53	Concentración del ketoprofeno en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	172
A.54	Concentración del lorazepam en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	172

A.55	Concentración de la lovastatina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	172
A.56	Concentración de la metformina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	172
A.57	Concentración del naproxeno en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	173
A.58	Concentración de carbono orgánico total en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	173
A.59	Concentración letal en 48 horas para el ensayo con <i>Daphnia magna</i> a lo largo del tratamiento de la muestra de agua residual con los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	173
B.1	Remoción de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	175
B.2	Remoción de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	175
B.3	Remoción del atenolol en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	175
B.4	Remoción del atenolol en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	176
B.5	Remoción de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	176
B.6	Remoción de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	176
B.7	Remoción de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	177
B.8	Remoción de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	177
B.9	Remoción de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	177
B.10	Remoción de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	178
B.11	Remoción de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	178
B.12	Remoción de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	178
B.13	Remoción de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	179
B.14	Remoción de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	179
B.15	Remoción de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional	179
B.16	Remoción de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional	180
B.17	Remoción de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	180

B.18 Remoción de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	181
B.19 Remoción del atenolol en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	181
B.20 Remoción del atenolol en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	182
B.21 Remoción de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea . . .	183
B.22 Remoción de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea . . .	184
B.23 Remoción de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	184
B.24 Remoción de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	185
B.25 Remoción de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	186
B.26 Remoción de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	187
B.27 Remoción de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	187
B.28 Remoción de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	188
B.29 Remoción de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	189
B.30 Remoción de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	190
B.31 Remoción de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	190
B.32 Remoción de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea	191
B.33 Remoción de la altrulina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	192
B.34 Remoción del atenolol en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	192
B.35 Remoción de la carbamazepina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	193
B.36 Remoción de la cimetidina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	193
B.37 Remoción de la ciprofloxacina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	193
B.38 Remoción de la clindamicina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	194
B.39 Remoción de la fluoxetina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	194

B.40 Remoción de la sulfametazina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables	194
B.41 Remoción del carbono orgánico total a lo largo de los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables . . .	195
B.42 Remoción de la altrulina, el atenolol, la carbamazepina y la cimetidina durante la prueba de equilibrio de adsorción en el catalizador de hierro-diatomita	195
B.43 Remoción de la ciprofloxacina, la clindamicina, la fluoxetina y la sulfametazina durante la prueba de equilibrio de adsorción en el catalizador de hierro-diatomita	195
B.44 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de los contaminantes modelo sometidos a ozonización convencional, a distintos pH, para el modelo cinético de primer orden	196
B.45 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de los contaminantes modelo sometidos a ozonización convencional, a distintos pH, para el modelo cinético de segundo orden	196
B.46 Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para los contaminantes modelo sometidos al proceso de ozonización convencional, a distintos pH	197
B.47 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la altrulina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden	197
B.48 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la altrulina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden	197
B.49 Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la altrulina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador	198
B.50 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la atenolol en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden	198
B.51 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la atenolol en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden	198
B.52 Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para el atenolol sometido al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador	198
B.53 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la carbamazepina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden	199
B.54 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la carbamazepina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden	199
B.55 Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la carbamazepina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador	199
B.56 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la cimetidina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden	200

B.57 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la cimetidina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden	200
B.58 Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la cimetidina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador	200
B.59 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la ciprofloxacina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden	200
B.60 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la ciprofloxacina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden	201
B.61 Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la ciprofloxacina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador	201
B.62 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la clindamicina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden	201
B.63 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la clindamicina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden	202
B.64 Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la clindamicina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador	202
B.65 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la fluoxetina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden	202
B.66 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la fluoxetina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden	202
B.67 Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la fluoxetina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador	203
B.68 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la sulfametazina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden	203
B.69 Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la sulfametazina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden	203
B.70 Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la sulfametazina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador	204
B.71 Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para los contaminantes modelo en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendadas	204
B.72 Remoción de la 1,7-dimetilxantina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	204

B.73 Remoción de la acetaminofén en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	205
B.74 Remoción de la cafeína en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	205
B.75 Remoción de la carbamazepina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	205
B.76 Remoción del gemfibrozil en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	206
B.77 Remoción del ibuprofeno en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	206
B.78 Remoción del ketoprofeno en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	206
B.79 Remoción del lorazepam en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	206
B.80 Remoción de la lovastatina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	207
B.81 Remoción de la metformina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	207
B.82 Remoción del naproxeno en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	207
B.83 Remoción de carbono orgánico total en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	208
D.1 Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de primer orden a los datos experimentales de ozonización convencional	215
D.2 Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de segundo orden a los datos experimentales de ozonización convencional	215
D.3 Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de Chan a los datos experimentales de ozonización convencional	216
D.4 Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de primer orden a los datos experimentales de ozonización catalítica heterogénea	216
D.5 Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de segundo orden a los datos experimentales de ozonización catalítica heterogénea	217
D.6 Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de Chan a los datos experimentales de ozonización catalítica heterogénea	218

Índice de figuras

2.1	Rutas de los contaminantes emergentes	5
2.2	Mecanismo de oxidación del ozono	16
2.3	Cicloaddición dipolar de ozono en enlaces insaturados	16
2.4	Mecanismo Criegee	17
2.5	Ejemplo de reacción electofílica del ozono con compuestos aromáticos	18
2.6	Perfil de concentración de un componente gaseoso A durante su absorción física según la teoría de la película	28
2.7	Pasos en una reacción catalítica heterogénea	33
2.8	Componentes que contribuyen a la ecotoxicología	36
2.9	Modelo general del destino de sustancias lipofílicas en organismos vivos	37
2.10	Curva de difusión pasiva de xenobióticos a través de una membrana biológica	38
2.11	Curva de dosis-respuesta	41
2.12	<i>Daphnia magna</i>	44
2.13	Ciclo de vida de una <i>daphnia</i> partenogenética cíclica	45
2.14	<i>Vibrio Fischeri</i>	46
3.1	Diagrama del equipo experimental	48
3.2	Modelo 3D del sistema experimental	48
4.1	Escala de calificación de la matriz de selección de contaminantes	65
5.1	Estructura de la superficie de la diatomita representada por los enlaces y grupos de silanol presentes	68
5.2	Análisis XRD de la diatomita comercial y la modificada con hierro	70
5.3	Micrografías SEM de la diatomita comercial y la modificada con hierro	70
5.4	Eficiencia de degradación del colorante y masa de hierro lixiviado durante los cuatro ciclos consecutivos de utilización del catalizador de hierro-diatomita	71
5.5	Variación de concentración de los contaminantes modelo respecto al tiempo de contacto con el catalizador de hierro-diatomita	72
6.1	Representación gráfica de la forma lineal del modelo de Chan	74
6.2	Remoción de altrulina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden, segundo orden y Chan	75
6.3	Remoción de atenolol en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden, segundo orden y Chan	75
6.4	Remoción de carbamazepina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden, segundo orden y Chan	76

6.5	Remoción de cimetidina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden, segundo orden y Chan	76
6.6	Remoción de ciprofloxacina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden, segundo orden y Chan	77
6.7	Remoción de clindamicina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden, segundo orden y Chan	77
6.8	Remoción de fluoxetina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden, segundo orden y Chan	78
6.9	Remoción de sulfametazina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden, segundo orden y Chan	78
6.10	Remoción de altrulina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador	80
6.11	Remoción de atenolol en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador	81
6.12	Remoción de carbamazepina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador	82
6.13	Remoción de cimetidina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador	83
6.14	Remoción de ciprofloxacina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador	84
6.15	Remoción de clindamicina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador	85
6.16	Remoción de fluoxetina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador	86
6.17	Remoción de sulfametazina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador	87
6.18	Residuos normalizados del ajuste de datos experimentales de degradación del atenolol sometido a ozonización convencional a pH = 4. Modelos de primer orden, segundo orden y Chan	89
6.19	Residuos del ajuste de datos experimentales de degradación del atenolol sometido a ozonización convencional a pH = 4. Modelos de primer orden, segundo orden y Chan	90
6.20	Residuos normalizados del ajuste de datos experimentales de degradación de la carbamazepina sometida a ozonización catalítica heterogénea a pH = 4 y concentración de catalizador de 1 g/L. Modelos de primer orden, segundo orden y Chan	91
6.21	Residuos del ajuste de datos experimentales de degradación de la carbamazepina sometida a ozonización catalítica heterogénea a pH = 4 y concentración de catalizador de 1 g/L. Modelos de primer orden, segundo orden y Chan	91
6.22	Ejemplo de la relación datos experimentales - residuos normalizados en moléculas con degradación acelerada (caso de la carbamazepina sometida a ozonización convencional a pH = 7)	92
6.23	Diagramas de efectos principales para la carbamazepina y la sulfametazina de los factores estudiados en la ozonización catalítica heterogénea para la degradación	98
6.24	Diagramas de interacciones de los factores estudiados en la ozonización catalítica heterogénea para la degradación de la carbamazepina	99

6.25 Diagramas de interacciones de los factores estudiados en la ozonización catalítica heterogénea para la degradación de la sulfametazina	99
6.26 Análisis LSD-Fisher aplicado a los datos de remoción de carbamazepina para el factor concentración de catalizador	100
6.27 Análisis LSD-Fisher aplicado a los datos de remoción de sulfametazina para el factor concentración de catalizador	100
6.28 Diagramas de efectos principales para la carbamazepina y la sulfametazina de los factores estudiados en la ozonización catalítica heterogénea para la constante de velocidad inicial de reacción	105
6.29 Diagramas de interacciones de los factores estudiados en la ozonización catalítica heterogénea para la constante de velocidad inicial de reacción de la carbamazepina . . .	106
6.30 Diagramas de interacciones de los factores estudiados en la ozonización catalítica heterogénea para la constante de velocidad inicial de reacción de la sulfametazina . . .	106
6.31 Análisis LSD-Fisher aplicado a los datos de constante de velocidad inicial de reacción de la sulfametazina para el factor pH	107
6.32 Análisis LSD-Fisher aplicado a los datos de constante de velocidad inicial de reacción de la sulfametazina para el factor concentración de catalizador	107
7.1 Remoción global de los contaminantes modelo en los procesos de ozonización convencional y catalítico heterogéneo	113
7.2 Variación del carbono orgánico total en la ozonización convencional respecto a la remoción de los contaminantes modelo	116
7.3 Variación del carbono orgánico total en la ozonización catalítica heterogénea respecto a la remoción de los contaminantes modelo	117
7.4 Variación de la concentración letal en 48 horas para el ensayo con <i>Daphnia magna</i> a lo largo de la degradación de la mezcla de contaminantes emergentes en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	118
7.5 Variación de la concentración efectiva en 5 minutos para el ensayo de inhibición de bioluminiscencia con <i>Vibrio fischeri</i> a lo largo de la degradación de la mezcla de contaminantes emergentes en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	118
7.6 Variación de la concentración efectiva en 15 minutos para el ensayo de inhibición de bioluminiscencia con <i>Vibrio fischeri</i> a lo largo de la degradación de la mezcla de contaminantes emergentes en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	119
7.7 Remoción de los contaminantes encontrados en la muestra de agua residual tomada del efluente del hospital de especialización psiquiátrica durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	122
7.8 Variación del carbono orgánico total a lo largo de la degradación de los contaminantes encontrados en la muestra de agua residual tomada del efluente del hospital de especialización psiquiátrica durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	123

7.9	Variación de la concentración letal en 48 horas para el ensayo con <i>Daphnia magna</i> a lo largo de la degradación de los contaminantes encontrados en la muestra de agua residual tomada del efluente del hospital de especialización psiquiátrica durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea	124
D.1	Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de un solo factor aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la altrulina	211
D.2	Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de un solo factor aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la carbamazepina	211
D.3	Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de un solo factor aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la cimetidina	212
D.4	Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de un solo factor aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la clindamicina	212
D.5	Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de un solo factor aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la sulfametazina	213
D.6	Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de dos factores a tres niveles aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la carbamazepina	213
D.7	Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de dos factores a tres niveles aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la sulfametazina	214
D.8	Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza, comparando los procesos de ozonización estudiados, aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la carbamazepina	214
D.9	Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza, comparando los procesos de ozonización estudiados, aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la sulfametazina	215
D.10	Mapa de especies de la altrulina según el pH del medio	220
D.11	Mapa de especies del atenolol según el pH del medio	220
D.12	Mapa de especies de la carbamazepina según el pH del medio	221
D.13	Mapa de especies de la cimetidina según el pH del medio	221
D.14	Mapa de especies de la ciprofloxacina según el pH del medio	222
D.15	Mapa de especies de la clindamicina según el pH del medio	222
D.16	Mapa de especies de la fluoxetina según el pH del medio	223
D.17	Mapa de especies de la sulfametazina según el pH del medio	223

Capítulo 1 | Introducción

Recientemente un grupo denominado como contaminantes emergentes han dejado de pasar desapercibidos y se han reconocido como agentes con potenciales efectos adversos sobre la salud humana y de la vida silvestre (Rodríguez-Narvaez *et al.*, 2017; Talib y Randhir, 2016). Según Richardson y Kimura (2017) los efluentes de aguas residuales son una fuente importante de estos compuestos debido a que productos y medicamentos de uso común los contienen. En Costa Rica, Spongberg *et al.* (2011) encontró evidencia de la presencia de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PFCPs) en 86 muestras de agua superficial de diversas regiones del territorio nacional.

Los procesos de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés) han demostrado ser una tecnología útil para el tratamiento de estas sustancias. No obstante, a pesar de las altas tasas de degradación que alcanzan, existen factores asociados a esta tecnología que requieren de atención especial (Dewil *et al.*, 2017). Los AOPs no siempre logran la mineralización completa de contaminantes emergentes, haciendo de la ecotoxicidad asociada a los metabolitos o subproductos de degradación, que pueden resultar incluso más nocivos que el compuesto madre, un factor importante a la hora considerar los beneficios alrededor de cualquier tecnología aplicada (Rodríguez *et al.*, 2011).

Con pocos estudios sobre el efecto toxicológico-ambiental de los tratamientos aplicados para eliminar contaminantes de esta naturaleza (Gomes *et al.*, 2019), la presente investigación tiene como objetivo evaluar el comportamiento ecotoxicológico asociado a la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometida a dos tipos de ozonización, mediante el estudio de tres variables de respuesta: la degradación de los compuestos madre en la mezcla, la tendencia generada en mediciones del carbono orgánico total a lo largo del proceso y la toxicidad aguda arrojada por ensayos con *Daphnia magna* y *Vibrio fischeri*. Haciendo uso de un reactor batch, mezclas de igual composición de contaminantes modelo fueron sometidas a ozono y ozono en combinación con un catalizador de hierro-diatomita desarrollado por la Escuela de Ingeniería Química, donde las muestras obtenidas producto de dichos tratamientos fueron analizadas en cooperación con tres laboratorios del Centro de Investigación en Contaminación Ambiental (CICA): el Laboratorio de Análisis de Plaguicidas y Compuestos Orgánicos (LAPCO), el Laboratorio de Calidad de Aguas (LCA) y el Laboratorio de Ecotoxicología (LET).

El proyecto espera, a su vez, visibilizar la importancia de la valoración integral (riesgo/beneficio) de las alternativas que se presentan para la resolución de esta clase de problemáticas (como la que se podría estar enfrentando Costa Rica con la entrada de este tipo de sustancias en el ambiente).

Capítulo 2 | Marco Teórico

2.1. Contaminantes emergentes

El inicio de la generación de conciencia sobre el peligro potencial que podrían representar los contaminantes emergentes se le atribuye principalmente a Rachel Carson, quién en su libro de 1962, “Silent Spring”, expuso fuerte evidencia sobre las repercusiones del uso de DDT para la eliminación de mosquitos y otras plagas, así como en la muerte y desaparición de muchas aves (Sauvé y Desrosiers, 2014).

La designación del calificativo “emergente” puede resultar subjetiva desde la perspectiva de todo aquel que los estudia. Aquellas sustancias que representaban un problema de contaminación una o dos décadas atrás podrían eventualmente dejar de ser considerados como emergentes hoy en día; sin embargo, en tan amplio contexto, un contaminante podría ser clasificado de emergente por el hecho de que su aparición sea reciente, o porque la preocupación generada sobre éste sea reciente, aunque su presencia en el ambiente no lo sea (Sauvé y Desrosiers, 2014).

Otra definición que describiría el calificativo contaminante emergente sería la de “aquellos químicos, de origen natural o sintético, cuyo monitoreo en el ambiente no es común, pero que poseen el potencial de ingresar al medio ambiente y causar efectos adversos sobre este y/o sobre la salud humana” (Mohamed y Paleologos, 2018). Otra característica importante atribuible a los contaminantes emergentes es que carecen de estatus regulatorio a nivel ambiental (Deblonde *et al.*, 2011).

En resumen, aquellas cualidades que mejor calificarían a una sustancia como contaminante emergente son las siguientes (Deblonde *et al.*, 2011; Farré *et al.*, 2008; Mohamed y Paleologos, 2018; Sauvé y Desrosiers, 2014):

- No cuentan con legislación alguna que regule tanto su uso como su disposición.
- No se estudiaban con anterioridad, ya que no entraban dentro del interés de la comunidad científica o porque no se tenía conciencia de su presencia en el ambiente.
- Pueden representar una potencial amenaza para el ambiente, los ecosistemas y la salud humana.

Hoy en día son considerados contaminantes emergentes los fármacos, productos de cuidado personal, drogas ilícitas, hormonas, esteroides, benzotiazoles, benzotriazoles, naftalenos policlorados,

compuestos perfluorados, alcanos policlorados, polidimetilsiloxanos, almizcles sintéticos, compuestos de amonio cuaternario, Bisfenol A, Triclosan, algunos plaguicidas polares, productos de uso veterinario, subproductos industriales, aditivos alimenticios, microplásticos y nanomateriales (Thomaidis *et al.*, 2012).

2.1.1. Fuentes y rutas de ingreso al ambiente

En general, se considera que cualquier contaminante puede entrar en los ecosistemas como consecuencia de la actividad humana de las siguientes maneras: (1) de forma inintencionada como consecuencia de accidentes en el desarrollo de actividades humanas, (2) en la disposición de desechos, y (3) de forma deliberada como en la aplicación de plaguicidas (Walker *et al.*, 2016).

La forma en que estos compuestos orgánicos se introducen en el ambiente depende de su patrón de uso y modo de aplicación (Farré *et al.*, 2008), mientras que el transporte desde las fuentes de origen hasta los cuerpos de agua depende en gran medida de propiedades físico-químicas como la volatilidad, los coeficientes de partición, la presión de vapor, la polaridad, la adsorción y la persistencia (Mohamed y Paleologos, 2018).

El sistema actual de tratamiento de aguas residuales no es efectivo en la eliminación de esta clase de contaminantes, debido a que, en ausencia de regulaciones específicas para estas sustancias junto con el nulo monitoreo de las mismas, las plantas de tratamiento no se diseñaban para este fin (Bolong *et al.*, 2009). Es por ello que los efluentes de aguas residuales son la principal fuente de contaminantes emergentes, pues es allí donde van a parar gran cantidad de productos que se usan en hogares como fármacos, detergentes, revestimientos de telas, cojines de espuma, lociones, protectores solares, cosméticos, productos para el cabello, alimentos, bebidas y sus envasados (Richardson y Kimura, 2017).

El destino de tales contaminantes en las plantas de tratamiento de aguas residuales es en gran medida desconocido; no obstante, la poca información existente sugiere que muchos de estos compuestos sobreviven a los tratamientos convencionales, encontrando una vía directa hacia el ambiente (Geissen *et al.*, 2015).

El transporte a grandes distancias es otro fenómeno que puede ocurrir por causa del movimiento de las masas de agua, como es el caso en aguas superficiales donde los contaminantes son transportados en estado disuelto o particulado para luego acumularse en los lagos o en estuarios a los que se dirigen (Walker *et al.*, 2016).

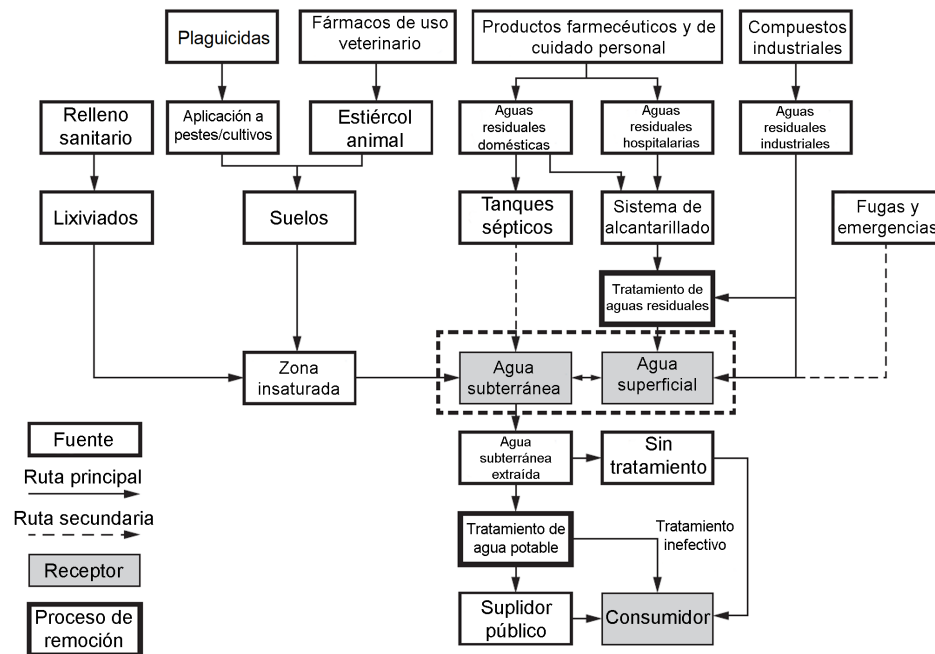


Figura 2.1. Rutas de los contaminantes emergentes desde su fuente hasta sus receptores (Mohamed y Paleologos, 2018)

Una vez liberados en el medio ambiente, los contaminantes emergentes están sujetos a procesos físicos, químicos, biológicos y foto-químicos que contribuyen a su eliminación y, dependiendo de la matriz en el que estén presentes en el medio ambiente (agua superficial, agua subterránea o sedimento por mencionar ejemplos), pueden producirse diferentes transformaciones, generando productos que pueden diferir en su comportamiento ambiental y en su perfil ecotoxicológico (Farré *et al.*, 2008).

El principal problema al que conlleva esto, es que muchos de los productos de transformación de algunos contaminantes son, a menudo, más persistentes que sus compuestos originales correspondientes, mostrando una mayor toxicidad (Boxall *et al.*, 2004). Las emisiones de estas sustancias en el medio ambiente, aunque en concentraciones traza, tienen el potencial de causar efectos biológicos adversos en diversas especies (Mohamed y Paleologos, 2018),

2.1.2. Vías de remoción en sistemas de tratamiento de aguas residuales

La mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) municipales están diseñadas para remover compuestos orgánicos simples, y no necesariamente para eliminar contaminantes orgánicos más complejos, especialmente aquellos persistentes y tóxicos (como los antibióticos), pre-

cisamente por encontrarse fuera de un estatus regulatorio (Peters, 2017; Rizzo *et al.*, 2019). En general, las PTAR municipales se componen de procesos de tratamiento primario, secundario y, ocasionalmente, terciario (Tran *et al.*, 2018).

El tratamiento primario tiene como objetivo reducir los sólidos suspendidos en el agua (aceites, grasas, arenas, entre otros), por lo que es ineficaz en la eliminación de estas moléculas (Ramalho, 1983). No obstante, cabe destacar que algunos compuestos más hidrofóbicos pueden quedar adsorbidos en la superficie de los lodos que se generan en esta etapa, siendo parcialmente removidos de la fase disuelta en la que se encontraban (Tran *et al.*, 2018).

El tratamiento secundario se diseña típicamente para eliminar materia orgánica y/o nutrientes por medio de procesos biológicos, sistemas aeróbicos y/o anaeróbicos (Ramalho, 1983). En esta etapa, los contaminantes emergentes pueden degradarse biológicamente en grados que van desde la mineralización hasta la formación de productos de transformación como resultado de una degradación incompleta (Tran *et al.*, 2018). En el tratamiento secundario, la biodegradación de los contaminantes emergentes puede tener lugar a través de dos mecanismos principales: el metabolismo y el co-metabolismo (Tran *et al.*, 2018; Petrie *et al.*, 2014). Por metabolismo, los microorganismos en el sistema de lodos activados utilizan los contaminantes emergentes como única fuente de energía y/o carbono para mantener su biomasa, y así producir las enzimas y cofactores relevantes para su oxidación/reducción (Tran *et al.*, 2018). Para ser metabolizados por microbios, los contaminantes emergentes deben ser no tóxicos o menos dañinos para el crecimiento microbiano, así como estar presentes en una concentración suficientemente alta para permitir el mantenimiento de la biomasa mientras se induce la producción de enzimas/cofactores relevantes involucrados en el proceso de degradación (Tran *et al.*, 2018; Petrie *et al.*, 2014). Por co-metabolismo, los microorganismos pueden degradar contaminantes emergentes en la presencia obligatoria de un sustrato de crecimiento (Tran *et al.*, 2018).

La biodegradación de contaminantes emergentes en los procesos de tratamiento de aguas residuales parece tener lugar a través del co-metabolismo en lugar de la vía del metabolismo, ya que muchos son tóxicos/resistentes a los microbios, y a menudo están presentes en las aguas residuales en niveles traza (Tran *et al.*, 2018; Rodriguez-Narvaez *et al.*, 2017). En otras palabras, la energía resultante de la biodegradación de los contaminantes emergentes no es suficiente para apoyar el crecimiento microbiano e inducir las enzimas/cofactores relevantes involucrados en la biodegradación (Tran *et al.*, 2018). Por lo tanto, la biodegradación de los contaminantes emergentes durante los procesos de tratamiento de aguas residuales depende en gran medida de la presencia de sustratos primarios (por ejemplo, amonio, sales de carbonato o fuentes de carbono orgánico), así como la presencia de microorganismos involucrados en la degradación co-metabólica (Tran *et al.*, 2018; Petrie *et al.*, 2014).

Además de la adsorción y la biodegradación por sistemas de lodos activados, la eliminación de contaminantes emergentes volátiles en PTAR puede asociarse con la volatilización, en la que los contaminantes emergentes volátiles se pueden transferir de la fase disuelta a la fase gaseosa (Tran *et al.*, 2018; Tiwari *et al.*, 2017). En general, el proceso de volatilización depende en gran medida de propiedades fisicoquímicas, como la constante de la ley de Henry, y de las condiciones de operación de las PTAR, como la aireación, la agitación, la temperatura y la presión atmosférica (Tran *et al.*, 2018). Sin embargo, la constante de la ley de Henry para muchos de estos compuestos es inferior a 10^{-5} atm m³/mol, lo que indica que la volatilización es insignificante como mecanismo de eliminación (Tran *et al.*, 2018; Tiwari *et al.*, 2017).

El tratamiento terciario por su parte se diseña con el fin de mejorar la calidad del efluente final (Ramalho, 1983). Es en esta etapa en donde procesos como los de oxidación avanzada son incluidos y usados para la remoción de contaminantes orgánicos más complejos (Rizzo *et al.*, 2019; Vogelpohl, 2007). No obstante, el tratamiento terciario y su uso han sido enfocados mayoritariamente a tareas de desinfección, dejando de lado su aplicabilidad en la remoción de contaminantes poco biodegradables (Vogelpohl, 2007). A esto hay que sumarle el hecho que, aunque ha habido mucho progreso en la comprensión de los AOPs, muchos de ellos se han limitado a la escala de laboratorio o planta piloto, por lo que no es común verlos en aplicaciones industriales incorporados a tratamientos terciarios (Ramalho, 1983; Vogelpohl, 2007).

Según Kanakaraju *et al.* (2018), al momento los estudios en torno a la ozonización simple y catalítica en fármacos se reducen en los siguientes puntos:

- Su aplicación en productos farmacéuticos en agua ha sido amplia como métodos de oxidación únicos o un paso de peroxidación y/o desinfección antes de otros tratamientos.
- Parámetros como el pH, la dosis de ozono y la temperatura afectan tanto la conversión como la mineralización de productos farmacéuticos sometidos a ozonización.
- Se ha encontrado que las bajas tasas mineralización reportadas en estos tratamientos, a pesar de las altas eficiencias de eliminación de los compuestos madre, son debidas a subproductos persistentes formados durante el proceso de ozonización.
- Algunas investigaciones señalan que la alta presencia de materia orgánica influye en la eficiencia de remoción de productos farmacéuticos debido a que el ozono se centra en la degradación de grupos carboxilo, hidroxilo y alifáticos presentes en la materia orgánica.
- Los catalizadores comúnmente estudiados en procesos de ozonización son materiales de carbono (carbón activado, grafeno, nanotubos de carbono), óxidos metálicos, óxidos metálicos

unidos a soportes y minerales naturales, a base de metales como Mn, Al, Ti y Fe.

- Los catalizadores basados en Fe son lo que han recibido atención creciente debido a ventajas, como su naturaleza abundante, fácil síntesis, baja o nula toxicidad, propiedades magnéticas y alta densidad de grupo hidroxilo.

La investigación de estos procesos sigue siendo crítica para presentarlos como alternativa a los métodos de tratamiento más convencionales (Vogelpohl, 2007).

2.1.3. Situación actual en Costa Rica

Costa Rica aún cuenta con escasa literatura sobre el estudio de la presencia de fármacos en cuerpos de agua, siendo el artículo de Spongberg *et al.* (2011) y el Decimonoveno Informe Estado de la Nación en Desarrollo Humano Sostenible: Manejo, disposición y desecho de las aguas residuales en Costa Rica de Angulo (2013) algunas de las que pueden encontrarse.

Angulo (2013) hace un resumen de estudios del 2012, llevados a cabo por el IRET-UNA, en donde se encuentra la presencia de contaminantes emergentes en 25 de las 34 cuencas del país, que incluyen tanto de cuerpos de agua superficiales como subterráneos, y entre los años 2011 y 2012, como un estudio en conjunto del CIMAR, el CICA, el CIPRONA y la Escuela de Química, todos centros de investigación de la UCR, en donde se analiza la presencia de analgésicos, antipiréticos, antibióticos, antiepilépticos, antidepresivos, antihipertensivos, antimicrobianos, anti-inflamatorios no esteroideos (AINEs), bloqueadores de los receptores histamínicos H₂, estimulantes del sistema nervioso central, reguladores de lípidos y metabolitos.

Spongberg *et al.* (2011) por su parte, encontró evidencia de la presencia de PFCPs en 86 muestras de agua (superficiales y costeras, tratadas y no tratadas, rurales y urbanas), tomadas en el 2009, de diversas regiones del territorio nacional. Según el estudio, 27 de las 34 sustancias analizadas (entre ellos antibióticos, analgésicos, antipiréticos, antidepresivos, anticonvulsivos, antihipertensivos, antimicrobianos, anti-inflamatorios no esteroideos, bloqueadores de los receptores histamínicos H₂, estimulantes del sistema nervioso central, reguladores de lípidos, bactericidas, ingredientes de productos para el cuidado de la piel y metabolitos) fueron detectadas en al menos una ocasión.

2.2. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (AOP) se propusieron por primera vez para el tratamiento de agua potable en la década de 1980 (Deng y Zhao, 2015). En un principio se definían como procesos de oxidación que involucraban la generación de radicales hidroxilo [HO^\bullet] en cantidad suficiente para efectuar la purificación del agua; sin embargo, el concepto se extendió a los procesos oxidativos con radicales de sulfato [$\text{SO}_4^{\bullet-}$] (Deng y Zhao, 2015; Liu *et al.*, 2014).

A diferencia de los oxidantes comunes, como el cloro y el ozono, que tienen una doble función de descontaminación y desinfección, los AOPs se aplican principalmente para la destrucción de contaminantes orgánicos o inorgánicos en el agua y las aguas residuales y, aunque se ha estudiado la inactivación de patógenos e indicadores patógenos a partir de su uso, rara vez se emplean para la desinfección, debido a la corta vida media de los radicales (del orden de microsegundos), que conlleva a tiempos de retención sumamente prohibitivos para operaciones de desinfección (Deng y Zhao, 2015).

No obstante, a pesar de tener tiempos de vida medio muy cortos, los radicales generados en los procesos avanzados de oxidación son lo suficientemente reactivos y se encuentran en cantidad suficiente para influir en el tratamiento del agua, siendo procesos capaces de degradar casi todos los contaminantes orgánicos por medio de la completa mineralización de la materia orgánica (Ameta *et al.*, 2012).

Los AOPs, en comparación con otras tecnologías, cuentan con ventajas que son inherentes a la naturaleza del proceso, entre ellas que los contaminantes pueden ser destruidos completamente, incluso aquellos que no se adsorben o que son volátiles, por lo que no se requieren tratamientos adicionales como los de transferencia de masa que solo llevan el contaminante de una fase a otra; además, son factibles para su uso a gran escala, ya que generan los radicales a temperatura y presión ambiente (Crittenden *et al.*, 2012).

Los AOP basados en la generación de radicales hidroxilo son de los tratamiento más estudiados y discutidos debido a su alto potencial de oxidación comparado con otros agentes oxidantes comunes como el cloro, el ozono o el permanganato (ver Cuadro 2.1); no obstante, los radicales de sulfato también han llegado al foco de atención de la comunidad científica en los últimos años gracias a su potencial de oxidación comparable o superior al de los radicales hidroxilo, su eficiente desempeño en un amplio intervalo de pH y su larga vida media en relación a la de los radicales hidroxilo (Guerra-Rodríguez *et al.*, 2018).

Cuadro 2.1. Potencial de oxidación de oxidantes comúnmente usados (Guerra-Rodríguez *et al.*, 2018)

Oxidante	Potencial de oxidación (V)
Flúor [F ₂]	3.0
Radical hidroxilo [OH•]	2.8
Radical sulfato [SO ₄ • ⁻]	2.5 - 3.1
Ozono [O ₃]	2.1
Persulfato [S ₂ O ₈ ⁻]	2.1
Peroximonosulfato [HSO ₅ ⁻]	1.8
Peróxido de hidrógeno [H ₂ O ₂]	1.8
Permanganato [MnO ₄ ⁻]	1.7
Dióxido de cloro [ClO ₂]	1.5
Cloro [Cl ₂]	1.4

2.2.1. AOPs basados en la generación de radicales hidroxilo

El radical hidroxilo es un agente oxidante con un potencial de oxidación entre 2,8 V a pH 0 y 1,95 V a pH 14 (Deng y Zhao, 2015). La razón por la cual los radicales hidroxilo son altamente efectivos para la destrucción de contaminantes orgánicos es porque son reactivos electrofílicos que reaccionan rápidamente y de forma no selectiva con compuestos orgánicos cercanos ricos en electrones (Lofrano *et al.*, 2017). Los radicales hidroxilo atacan a los contaminantes orgánicos a través de cuatro vías básicas: adición de radicales, extracción de hidrógeno, transferencia de electrones y combinación de radicales (Ameta *et al.*, 2012).

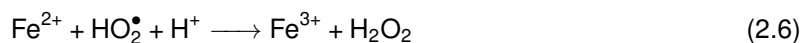
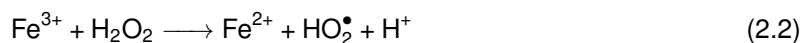
Debido a que los radicales hidroxilo tienen una vida útil muy corta, solo se producen *in situ* durante la aplicación, a través de diferentes métodos que incluyen una combinación de agentes oxidantes (como H₂O₂ y O₃), irradiación (como luz ultravioleta o ultrasonido) y catalizadores (como Fe²⁺) (Deng y Zhao, 2015).

Fenton

Entre los metales capaces de activar el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y producir radicales hidroxilo en el agua, el hierro es el más utilizado (Deng y Zhao, 2015). La reacción de Fenton (Ecuación 2.1) es un proceso de oxidación avanzada en el cual se producen iones hidroxilo y radicales hidroxilo mediante la descomposición del H₂O₂ en medio ácido, usando metales de transición como catalizador (Ameta *et al.*, 2012).



Los mecanismos radicalarios clásicos de Fenton, incluyendo el de la Ecuación 2.1, implican principalmente las siguientes reacciones (Deng y Zhao, 2015):



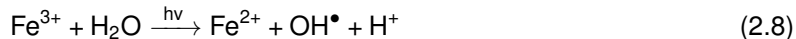
Las radicales hidroxilo de la Ecuación 2.1 son generados a través de procesos de transferencia de electrones, no obstante, estos radicales pueden ser secuestrados por otros reactivos usados en el proceso Fenton, como lo muestran las Ecuaciones 2.3 y 2.4, por lo que la relación molar óptima de ión hierro y peróxido de hidrógeno debe determinarse experimentalmente para minimizar este fenómeno indeseable (Deng y Zhao, 2015). Además, aunque la Ecuación 2.2 indica que el Fe^{3+} producido a partir de la Ecuación 2.1 se puede reducir a Fe^{2+} , el hierro no puede ser un catalizador en el sistema de Fenton porque la constante de velocidad en la Ecuación 2.2 es varios órdenes de magnitud menor que en la Ecuación 2.1 (Crittenden *et al.*, 2012); en consecuencia, el Fe^{3+} empieza la generación de lodos de hierro en las condiciones típicas de tratamiento de aguas residuales, incrementando los costos operativos por separación y eliminación de lodos, aumentando la complejidad del tratamiento (Deng y Zhao, 2015).

Es de destacar que la generación de radicales hidroxilo durante la reacción de Fenton es efectiva en un limitado intervalo de pH (Bajpai, 2017). A pH menores a 2.5 se da la formación de complejos $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que reaccionan lentamente con el H_2O_2 , generando así menor cantidad de radicales hidroxilo y, por lo tanto, resultando en una disminución en la eficiencia del sistema; por otro lado, a pH mayores 3.0 se da la formación de hidróxidos de hierro que precipitan (Ameta *et al.*, 2012). Estos hidróxidos no reaccionan con el peróxido de hidrógeno, por ende, no se da la reacción de Fenton (Mirzaei *et al.*, 2017). Como resultado, la aplicación de la reacción de Fenton para el tratamiento de aguas residuales está restringida en la práctica (Deng y Zhao, 2015).

La reacción de Fenton por sí solo no es capaz de degradar y mineralizar eficientemente la mayoría de los compuestos orgánicos, ya que esta se detiene tan pronto como todos los iones Fe^{2+} se oxidan a Fe^{3+} (Ameta *et al.*, 2012). Por ello, dentro del tratamiento clásico de Fenton se enmarcan tres procesos modificados: el sistema foto-Fento, el sistema electro-Fentron y el sistema electro-foto-Fenton (Deng y Zhao, 2015).

Foto-Fenton

En este proceso, la tasa de reacción de Fenton se mejora considerablemente por medio de la irradiación con luz Ultravioleta-Visible (UV-Vis) de la solución sobre la que se está llevando a cabo la reacción (Ganiyu *et al.*, 2018). En las reacciones foto-Fenton los iones Fe^{3+} no se acumulan en el sistema debido a que los iones Fe^{2+} se regeneran constantemente por causa de la irradiación, por lo que la reacción no se detiene (Ameta *et al.*, 2012).



Electro-Fenton

En el método electro-Fenton, el H_2O_2 se genera continuamente en una solución ácida a partir de la reducción de dos electrones de oxígeno en diferentes cátodos (Ganiyu *et al.*, 2018).



Se utilizan iones Fe^{2+} y un ánodo de platino, en un medio ácido, de modo que los contaminantes orgánicos son degradados eficientemente por los radicales hidroxilo generados como resultado de la descomposición del H_2O_2 , por efecto del Fe^{2+} , así como los radicales hidroxilo formados y adsorbidos en la superficie del ánodo de Pt, que son producto de la oxidación del agua (Ameta *et al.*, 2012).



No obstante, a pesar de lo mencionado anteriormente, algunos problemas asociados con el uso de la reacción electro-Fenton son que la producción del H_2O_2 es bastante lenta debido a la baja solubilidad del oxígeno en el agua y que la eficiencia de la corriente es baja a pH menores a 2.9 (Ameta *et al.*, 2012).

Fotoelectro-Fenton

La eficiencia de los métodos electro-Fenton, para el tratamiento de aguas residuales, pueden mejorarse a través de la irradiación en un proceso denominado como fotoelectro-Fenton (Deng y Zhao, 2015). Este proceso consiste de la adición de iones Fe^{2+} a una solución en donde los contaminantes son degradados por radicales hidroxilo, mientras que la irradiación acelera simultáneamente la tasa de mineralización del contaminante y la tasa de regeneración de los iones Fe^{2+} (Ameta *et al.*, 2012).

Ultravioleta (UV)

La radiación UV ha sido una herramienta comúnmente usada en procesos de desinfección, sin embargo, se ha desarrollado un creciente interés para su aplicación, individual o en conjunto con otros procesos de oxidación avanzada, para el tratamiento de aguas residuales y la remoción de sustancias potencialmente peligrosas para la salud humana y el ambiente (Crittenden *et al.*, 2012).

En la fotólisis directa por luz UV, el principal mecanismo de remoción de los contaminantes se da a través de la absorción de la radiación incidente, no obstante, esta aplicación tiene la limitante de que resulta efectiva solo en contaminantes que absorben fuertemente la radiación UV (Ibrahim *et al.*, 2018). Por ello, la radiación UV, por su capacidad de mejorar el desempeño de los procesos de oxidación, se combina con otros tratamientos de forma que una amplia variedad de compuestos orgánicos pueden ser transformados a productos más simples, menos refractarios o mineralizados a dióxido de carbono, agua y ácidos minerales (Ibrahim *et al.*, 2018; Crittenden *et al.*, 2012).

En procesos donde se combinan la luz UV con otro método de oxidación avanzada, los radicales hidroxilo se generan derivados de la activación de catalizadores u oxidantes, como el peróxido de hidrógeno, el cloro, el óxido de titanio (IV) y el ozono, por medio de fotones (Deng y Zhao, 2015). Estos radicales impulsados por AOPs basados en UV, como la foto-oxidación (UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) y la fotocatalisis (foto-Fenton, UV/TiO_2), muestran tasas de eliminación de contaminantes significativamente mayores que las de fotólisis directa (Ibrahim *et al.*, 2018).

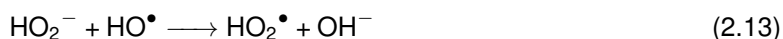
Ultravioleta/Peróxido de hidrógeno

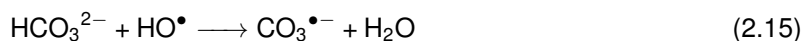
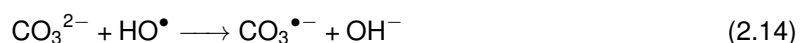
Este proceso se basa en la producción de un oxidante efectivo, el radical hidroxilo, a través de la irradiación del peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta, de acuerdo con Ecuación 2.11 (Mierzwa *et al.*, 2018):



Las principales ventajas de usar este proceso son que el oxidante (H_2O_2) es totalmente soluble en agua, no hay limitación por transferencia de masa, el proceso es una fuente efectiva de radicales hidroxilo, y no hay necesidad de un proceso de separación después de que finalice el tratamiento (Ameta *et al.*, 2012). Una de sus mayores desventajas radica en que la técnica requiere una dosis alta de peróxido de hidrógeno y/o una exposición más prolongada a los rayos UV para lograr su objetivo, ya que la velocidad de fotólisis del peróxido de hidrógeno acuoso, a la longitud de onda de la región UV del espectro electromagnético, es muy baja (50 veces más lenta que la del ozono) (Bajpai, 2017).

La tasa de degradación de los compuestos sometidos a tratamiento UV/ H_2O_2 también depende del pH (Bajpai, 2017). A medida que aumenta el pH, habrá un aumento en la tasa de degradación, pero, después de alcanzar un valor óptimo de pH, la tasa de degradación comienza a disminuir (Ameta *et al.*, 2012). Un aumento en el pH mejorará la formación de aniones hidroperóxido (HO_2^-) y, a su vez, este generará más radicales hidroxilo, no obstante, el HO_2^- también tiende a secuestrar radicales hidroxilo, limitando la capacidad de los radicales hidroxilo para reaccionar con los contaminantes (Ameta *et al.*, 2012; Mierzwa *et al.*, 2018). Además, en el rango alcalino, el dióxido de carbono que resulta como un producto de degradación se convierte fácilmente en iones CO_3^{2-} y HCO_3^- en agua, reactivos secuestradores de radicales hidroxilo, y como tal, que aumentan la tasa de eliminación de estos radicales (Bajpai, 2017). El fenómeno de inhibición de los radicales hidroxilo por parte de los secuestradores suelen ser común, puesto que estos generalmente se encuentran presentes en órdenes de magnitud mayores que los contaminantes objetivo (Crittenden *et al.*, 2012).





Fotocatálisis Ultravioleta/Óxido de titanio (IV)

Los semiconductores como el TiO_2 son usados en procesos de fotocatalisis gracias a una combinación favorable de características como la estructura electrónica, su capacidad para absorber la luz, características de transporte de carga y tiempos de vida en estado excitado (Thiruvengkatachari *et al.*, 2008). Cuando una superficie fotocatalítica es iluminada por una luz con una energía igual o mayor que la energía de intervalo de banda, los electrones se excitan desde la banda de valencia a la banda de conducción, dando como resultado la formación de un agujero positivo (p^+) en la banda de valencia y un electrón (e^-) en la banda de conducción (Deng y Zhao, 2015). El orificio positivo es el que oxida los contaminantes directamente, o el agua para producir HO^\bullet , mientras que el electrón en la banda de conducción reduce el oxígeno adsorbido al fotocatalizador (Thiruvengkatachari *et al.*, 2008).



MO = Materia orgánica

En la degradación fotocatalítica de los contaminantes, cuando el proceso de reducción de oxígeno y la oxidación de contaminantes no se realizan simultáneamente, existe una acumulación de electrones en la banda de conducción, causando así una recombinación de electrones y agujeros positivos, por

lo tanto, el consumo eficiente de electrones es esencial para promover la oxidación fotocatalítica (Thiruvengkatachari *et al.*, 2008).

Ozono

Los procesos de oxidación avanzada basados en ozono tienen la particularidad de que tanto reacciones directas como indirectas tienen capacidad oxidativa (Von Gunten, 2003). La descomposición de los contaminantes puede ser por medio de la reacción directa del ozono con la materia orgánica o mediante la reacción de radicales hidroxilo, generados a partir de la desintegración del ozono en el agua, con los compuestos orgánicos circundantes en el medio, como se muestra en la Figura 2.2 (Langlais *et al.*, 1991). El tipo de reacción que domine dependerá de factores como la temperatura, el pH y la composición química del agua (Von Gunten, 2003).

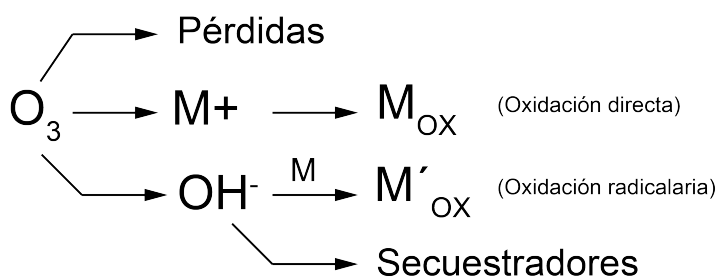


Figura 2.2. Mecanismos de oxidación del ozono (Langlais *et al.*, 1991)

En la oxidación por acción directa del ozono, la molécula podrá actuar como dipolo, agente electrofílico o agente nucleofílico dadas su estructura con múltiples formas resonantes (Von Gunten, 2003). Como resultado de su estructura dipolar, la molécula de ozono puede conducir a una adición de ciclo dipolar 1 a 3 en enlaces insaturados, con la formación de ozonide primario (ver I en Figura 2.3) correspondiente a la siguiente reacción (Rodríguez *et al.*, 2008):

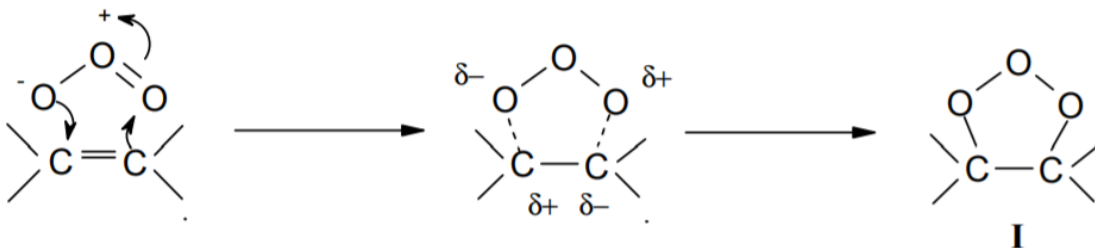


Figura 2.3. Cicloadición dipolar de ozono en enlaces insaturados (Langlais *et al.*, 1991)

En un solvente protónico como el agua, este ozónido primario se descompone en un compuesto carbonilo (aldehído o cetona) y un zwitterión (ver II en Figura 2.4) que conduce rápidamente a una etapa de hidroxi-hidroperóxido (ver III en Figura 2.4) que, a su vez, se descompone en un carbonilo y un peróxido de hidrógeno en una secuencia denominada como mecanismo Criegee (Rodríguez *et al.*, 2008):

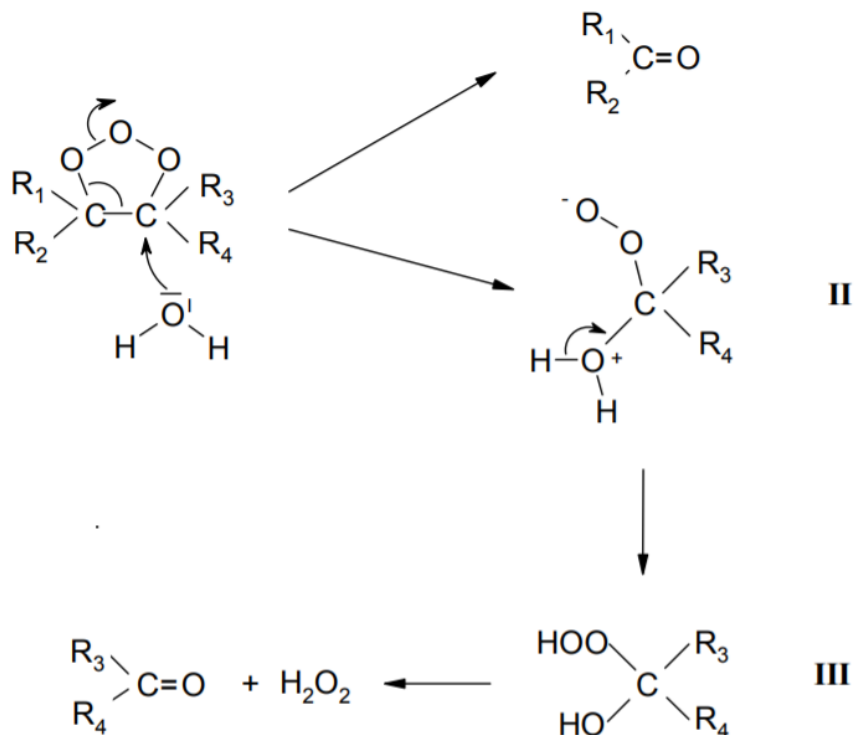


Figura 2.4. Mecanismo Criegee (Langlais *et al.*, 1991)

La reacción electrófila está restringida a sitios moleculares con una fuerte densidad electrónica y, en particular, a ciertos compuestos aromáticos (Langlais *et al.*, 1991). Los aromáticos sustituidos con grupos donantes de electrones (OH, NH_2 y compuestos similares) muestran altas densidades electrónicas en los carbonos ubicados en las posiciones orto y para, por lo que son altamente reactivos con el ozono en estas posiciones (Beltrán, 2004). Este ataque inicial de la molécula de ozono conduce primero a la formación de subproductos orto y para hidroxilados altamente susceptibles a una mayor ozonización que, a su vez, conducen a la formación de quinoides y, debido a la apertura del ciclo aromático, a la formación de productos alifáticos con grupos funcionales carbonilo y carboxilo hasta la degradación/mineralización completa, como se muestra en el ejemplo de la Figura 2.5 (Langlais *et al.*, 1991).

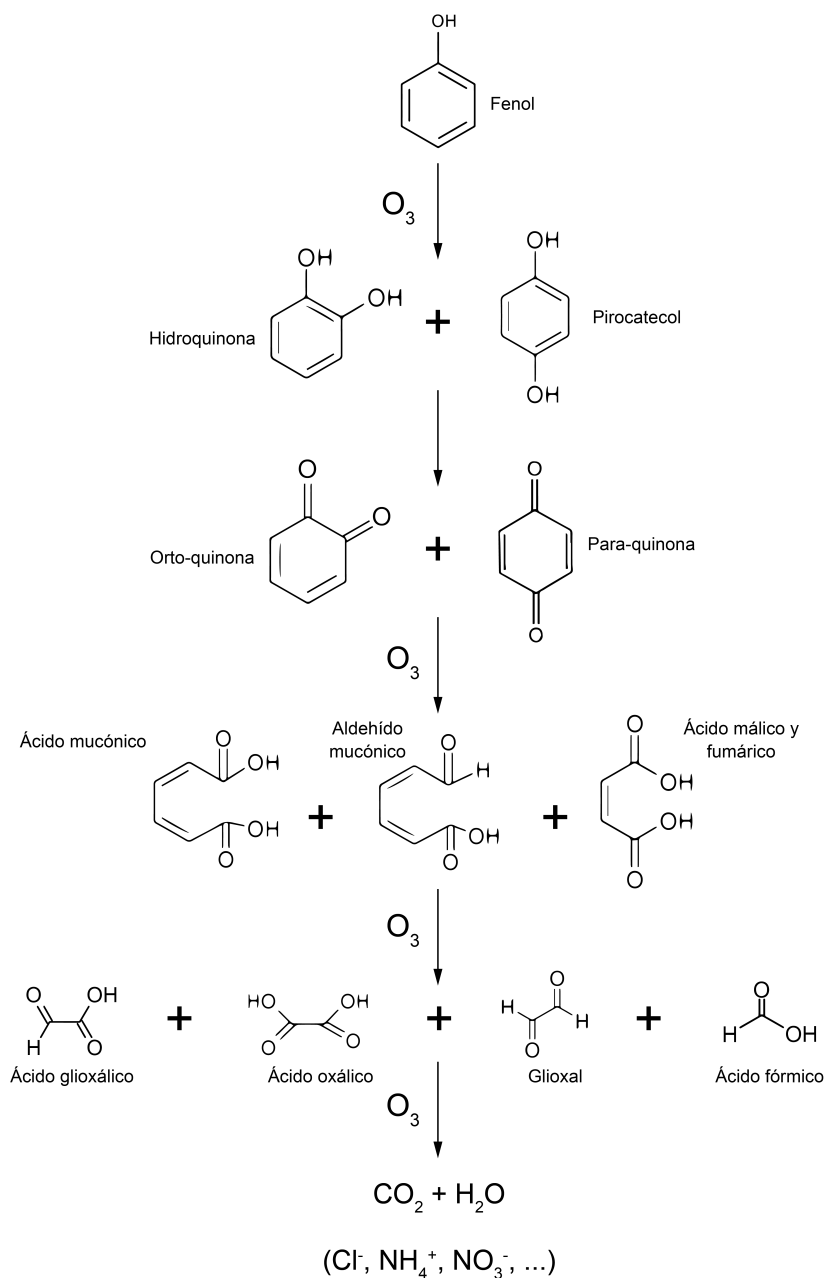
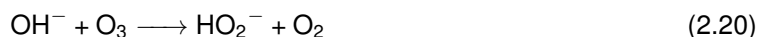


Figura 2.5. Ejemplo de reacción electrofílica del ozono con compuestos aromáticos (Langlais *et al.*, 1991)

Por el contrario, los compuestos aromáticos sustituidos con grupos de extracción de electrones ($-COOH$, $-NO_2$) son reactivos al ozono débilmente, siendo el ataque inicial de la molécula de ozono principalmente en la posición meta menos desactivada (Rodríguez *et al.*, 2011). En el caso de mecanismos de reacciones nucleofílicas, estas se dan en sitios moleculares que muestran un déficit

electrónico y, más frecuentemente, en los carbonos que llevan grupos de extracción de electrones (Beltrán, 2004).

Una desventaja con la que cuenta la oxidación directa de O_3 radica en que esta es una reacción selectiva, por lo que tendrá preferencia en descomponer formas ionizadas y/o disociadas de compuestos orgánicos en lugar de las formas neutras (Beltrán, 2004). Es por ello que las reacciones de oxidación indirectas del ozono se vuelven fundamentales en el proceso de descomposición de los contaminantes de interés, ya que los radicales hidroxilo generados oxidan indiscriminadamente los compuestos a su alrededor (Deng y Zhao, 2015). Se cree que valores altos de pH catalizan con mayor efectividad la formación de radicales hidroxilo a partir de O_3 , en una secuencia como la que se muestra a continuación (Crittenden *et al.*, 2012):



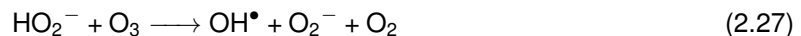
Otra forma de mejorar significativamente el rendimiento de las reacciones de ozono, tanto directas como indirectas, es mediante su combinación con otros oxidantes o irradiación (Deng y Zhao, 2015).

Ozono/Peróxido de hidrógeno

Un sistema O_3/H_2O_2 es un proceso de oxidación avanzada en el que se utiliza peróxido de hidrógeno junto con ozono para mejorar la formación de radicales hidroxilo (Fischbacher *et al.*, 2013). Dado que el radical hidroxilo es un oxidante más fuerte que el ozono molecular solo, este AOP es importante

en el tratamiento de agua potable, porque algunas moléculas orgánicas no se oxidan fácilmente con O_3 , o pueden requerir una dosis más alta de ozono que puede no resultar rentable, por lo que la combinación de ozono con peróxido puede hacer que el proceso sea más económico (Langlais *et al.*, 1991).

El peróxido de hidrógeno produce una degradación más rápida del ozono en una secuencia como la descrita por las Ecuaciones 2.26 y 2.27, produciendo radicales hidroxilo mucho más rápidamente que los iones hidróxido encontrados en medios acuosos a pH alcalinos (Bajpai, 2017).



Además, la tasa de descomposición del ozono aumenta a valores de pH altos, debido a que se favorece la disociación del peróxido de hidrógeno en HO_2^- (Bajpai, 2017).

Se debe considerar que la generación de radicales hidroxilo, si bien es muy efectiva, es una función de la temperatura, pH, concentración y composición de materia orgánica (Bajpai, 2017; Ameta *et al.*, 2012). Además, las altas temperaturas no son recomendables en estos procesos, debido a que la solubilidad del ozono disminuye al aumentar la temperatura (Bajpai, 2017; Von Gunten, 2003). La formación de radicales generalmente se mejorará con una mayor concentración de peróxido de hidrógeno, sin embargo, también es un riesgo que el peróxido de hidrógeno comience a actuar como un secuestrador de radicales a concentraciones muy altas, por lo que es importante determinar la relación óptima de peróxido de hidrógeno para lograr la máxima destrucción de contaminantes (Bajpai, 2017).

Ozono/Ultravioleta

Este AOP se considera un tratamiento muy eficaz para la degradación de compuestos orgánicos refractarios y tóxicos (Bajpai, 2017). Cuando la radiación UV se combina con el ozono, se genera una mayor cantidad de radicales hidroxilo en comparación con los procesos de UV u ozono que se usan solos (Ameta y Ameta, 2018). En este proceso, las moléculas de ozono disueltas absorben la luz UV con un pico de absorbancia a 260 nm, en donde, tras la irradiación UV, experimentan reacciones de fotólisis para producir peróxido de hidrógeno (Beltrán, 2004):





Alternativamente, las moléculas de peróxido de hidrógeno pueden sufrir otra reacción de fotólisis para formar dos radicales hidroxilo (Ameta y Ameta, 2018):

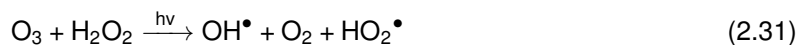


Una gran ventaja de este proceso es que ofrece múltiples barreras para los contaminantes, dado que la destrucción de estos se puede producir por reacciones con radicales hidroxilo, reacciones directas con el ozono molecular o por fotólisis si los contaminantes en cuestión absorben luz ultravioleta (Beltrán, 2004; Sarathy y Mohseni, 2006).

Un inconveniente importante del AOP UV/O₃ es que en esta clase de procesos el consumo de ozono es mayor en comparación a cuando se utiliza solo, lo que genera altos costos de capital (Bajpai, 2017; Sarathy y Mohseni, 2006). Además, como con todos los procesos de O₃ en fase líquida, las limitaciones de transferencia de masa del O₃ a la fase líquida pueden disminuir gravemente la eficiencia del proceso y aumentar los costos operativos (Sarathy y Mohseni, 2006).

Ozono/Peróxido de hidrógeno/Ultravioleta

El proceso O₃/H₂O₂/UV es un de proceso de oxidación avanzada con mayor efectividad en comparación a los procesos de O₃ solo, O₃/H₂O₂ y O₃/UV (Hassanshahi y Karimi-Jashni, 2018). Los rayos UV ayudan a las moléculas de ozono a activarse rápidamente, mientras la presencia de peróxido de hidrógeno aumenta la velocidad de reacción simultáneamente, como se muestra en las Ecuaciones 2.31, 2.32, 2.33, 2.34 Y 2.35 (Ameta *et al.*, 2012; Hassanshahi y Karimi-Jashni, 2018):

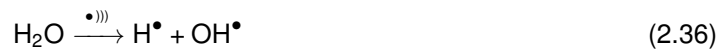




Los radicales hidroxilo producto de la descomposición del O_3 atacan la materia orgánica y la mineralizan en sustancias inorgánicas, H_2O y CO_2 de forma más acelerada y eficiente en comparación a las versiones más sencillas de este proceso de triple componentes (Hassanshahi y Karimi-Jashni, 2018).

Sonólisis

Las ondas ultrasónicas tienen propiedades físicas únicas que les permiten actuar en procesos de degradación de contaminantes (Ameta y Ameta, 2018). La sonólisis del agua produce H^\bullet y OH^\bullet por la disociación térmica del vapor de agua presente en las cavidades durante la fase de compresión (Bajpai, 2017). H_2O_2 e $\text{H}_2(\text{g})$ se producen a través de radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno durante la sonólisis del agua, como lo muestran las siguientes ecuaciones (Ameta *et al.*, 2012):

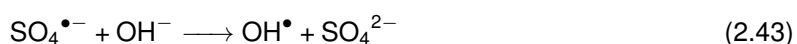
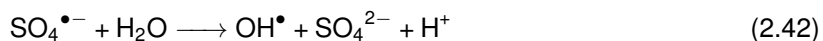


Al irradiar líquidos con ultrasonido, las burbujas que se producen crecen durante la fase de expansión de la onda de sonido, y se encogen durante la fase de compresión de la onda de sonido (Ameta *et al.*, 2012). Bajo ciertas condiciones, estas burbujas pueden sufrir un colapso violento, lo que resulta

en la generación de una presión y temperatura muy altas en un proceso denominado *cavitación* (Bajpai, 2017). La cavitación sirve como un medio para concentrar la energía difusa del sonido y, como consecuencia de las condiciones extremas creadas, tiene lugar la escisión de las moléculas de oxígeno disuelto y las moléculas de agua en los átomos de H• y los radicales OH• (Ameta *et al.*, 2012).

2.2.2. AOPs basados en la generación de radicales sulfato

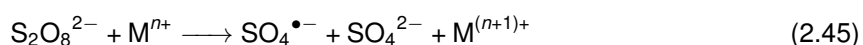
Al igual que los radicales hidroxilo, los radicales sulfato son especies altamente reactivas con una vida útil corta, aunque ambas especies radicales tienen diferentes patrones de reacción (Deng y Zhao, 2015). El radical sulfato reacciona de manera más selectiva y eficiente a través de la transferencia de electrones con compuestos orgánicos que contienen enlaces insaturados o electrones π aromáticos, por el contrario, el radical hidroxilo es no selectivo y también puede reaccionar por medio de la extracción de hidrógeno o la adición electrofílica (Guerra-Rodríguez *et al.*, 2018). Cabe señalar que los radicales hidroxilo también pueden producirse a partir de radicales de sulfato a través de las Ecuaciones 2.42 y 2.43 (Deng y Zhao, 2015):



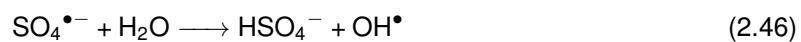
Las ventajas principales de la aplicación de los procesos de oxidación avanzada basados en radicales sulfato es su fuerte capacidad de oxidación, alto rendimiento en un amplio rango de pH y un costo relativamente bajo (Guerra-Rodríguez *et al.*, 2018). La interacción de persulfato con i) calor, ii) radiación UV y iii) pH neutro/básico mejora la generación de radicales libres, generando radicales de sulfato, como sigue en la Ecuación 2.44 (Amor *et al.*, 2019):



Además, la combinación de metales de transición y sales de persulfato en sitios contaminados puede acelerar la descomposición del persulfato (Amor *et al.*, 2019).



Durante el tiempo de reacción, el radical sulfato puede iniciar la producción de otras especies intermedias de oxígeno altamente reactivas como los radicales hidroxilo (Guerra-Rodríguez *et al.*, 2018). Esto puede desencadenar una serie de generaciones de radicales que conducirán a la ruptura de las cadenas moleculares de los contaminantes (Amor *et al.*, 2019).



Debido a la gran solubilidad y estabilidad del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a temperatura ambiente, los principales productos de oxidación del persulfato son relativamente inocuos y se consideran respetuosos con el medio ambiente (Amor *et al.*, 2019).

2.3. Ozonización y catálisis heterogénea

2.3.1. Cinética de las reacciones de ozono

Las reacciones de ozono en aguas residuales son reacciones en las que se transfiere un componente (ozono) desde la fase gaseosa (oxígeno o aire) a la fase líquida (agua), reaccionando simultáneamente con otras sustancias (contaminantes) mientras se difunde (Derco y Koman, 2018). Las reacciones para la oxidación de un compuesto objetivo con ozono se dividen en dos tipos diferentes: directas e indirectas (Beltrán, 2004).

Reacciones directas de ozono

Para cualquier reacción directa de ozono con un compuesto B para generar un producto P (Ecuación 2.47), la ley de velocidad de reacción está dada por la Ecuación 2.48 (Beltrán, 2004):



$$r_{O_3} = z_{O_3} k C_{O_3}^n C_B^m \quad (2.48)$$

$$r_B = z_B k C_{O_3}^n C_B^m \quad (2.49)$$

Donde z_{O_3} , z_B y z_P son los coeficientes estequiométricos del ozono, el compuesto B y el producto P, respectivamente, n y m los órdenes de reacción, y k es la constante de reacción.

El estudio cinético de la ozonización directa puede seguir uno de dos enfoques: el primero se basa en resultados experimentales de reacciones de ozonización homogénea, en donde el ozono y cualquier compuesto se disuelven en agua, se mezclan y se observan sus concentraciones con el tiempo, mientras el segundo enfoque es el estudio de la cinética de ozonización como un proceso heterogéneo (Beltrán, 2004).

Ozonización homogénea

En las reacciones homogéneas, la ley de velocidad de reacción es una función exclusiva de la concentración de los reactivos, la constante de velocidad de la reacción y los órdenes de reacción (Beltrán, 2004). En reactores batch, la concentración de las especies y la temperatura se consideran constantes a lo largo del volumen de reacción, como lo indica la Ecuación 2.50 (Beltrán, 2004; Fogler y Ramírez-López, 2008):

$$\frac{dN_{O_3}}{dt} = r_{O_3} V \quad (2.50)$$

Donde N_{O_3} representa el número de moles de ozono, r_{O_3} su velocidad de reacción y V el volumen de reacción. Algunas simplificaciones consideran la variación en el volumen despreciable, si la reacción es llevada a cabo en fase líquida, y se omite un balance de energía si el proceso es de carácter isotérmico, lo que reduce la expresión de la Ecuación 2.50 en términos de concentración (Beltrán, 2004).

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = r_{O_3} \quad (2.51)$$

Omitiendo la contribución de la reacción de descomposición del ozono que genera radicales hidroxilo (los cuales se pueden evitar con el uso de inhibidores de radicales hidroxilo o condiciones ácidas de pH), la Ecuación 2.51 puede expresarse como (Beltrán, 2004):

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = -kC_{O_3}^n C_B^m \quad (2.52)$$

Si la concentración del compuesto B es lo suficientemente alta para permanecer prácticamente constante a lo largo de la reacción, la Ecuación 2.52 puede expresarse como (Fogler y Ramírez-López, 2008):

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = -k' C_{O_3}^n \quad (2.53)$$

Siendo:

$$k' = kC_B^m \quad (2.54)$$

Ozonización heterogénea

En la práctica, las reacciones de ozono se llevan a cabo por medio del contacto entre el ozono en estado gaseoso con una disolución acuosa (Gottschalk *et al.*, 2010). En contraste con el proceso homogéneo, en la ozonización heterogénea las ecuaciones de las reacciones no solo se involucran parámetros químicos, sino también coeficientes de transporte como los de transferencia de masa (Beltrán, 2004).

Cuando las fases de gas y líquido están en contacto, los componentes de una fase pueden transferirse a la otra para alcanzar el equilibrio (Gottschalk *et al.*, 2010). Suponiendo que un componente A de una fase gaseosa, como sería el caso del ozono, se transfiere a la fase líquida, la tasa de transferencia de masa de A está dada por (Beltrán, 2004):

$$N_A = k_G(P_{Ab} - P_i) = k_L(C_A^* - C_{Ab}) \quad (2.55)$$

Donde N_A es el flux molar de la especie A, k_G y k_L son los coeficientes de transferencia de masa individuales para las fases de gas y líquido, respectivamente, P_{Ab} y P_i son las presiones parciales de A en el seno del gas y en la interfaz, respectivamente, y C_A^* y C_{Ab} , son las concentraciones de A en la interfaz y en el seno del líquido, respectivamente.

Expresiones matemáticas para los coeficientes de transferencia de masa pueden encontrarse por medio del balance de masa del componente A (Beltrán, 2004):

$$D_T \nabla^2 C_A = U \nabla C_A + \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2.56)$$

La Ecuación 2.56 puede simplificarse por medio de teorías de absorción como la teoría de la doble película, en donde se propone que al poner en contacto dos fases no miscibles, la principal resistencia a la transferencia de masa se localiza en la capa estacionaria, de grosor δ , cercana a la interfase, y que la transferencia de masa a través de la película solo se debe a la difusión, por lo que los perfiles de concentración distantes de la interfaz se alcanzan instantáneamente (Beltrán, 2004; Fogler y Ramírez-López, 2008). Con base en ello, la Ecuación 2.56 se reduce a (Beltrán, 2004):

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = 0 \quad (2.57)$$

La Ecuación 2.57 puede resolverse con las condiciones de frontera de la Ecuación 2.58, ilustradas en la Figura 2.6:

$$\begin{aligned} x = 0; & \quad C_A = C_A^* \\ x = \delta_L; & \quad C_A = C_{Ab} \end{aligned} \quad (2.58)$$

Donde δ_L es el grosor de la película y C_{Ab} la concentración en el seno del fluido. La expresión matemática resultante estaría dada por la Ecuación 2.60

$$C_A = C_A^* - \frac{C_A^* - C_{Ab}}{\delta_L} \quad (2.59)$$

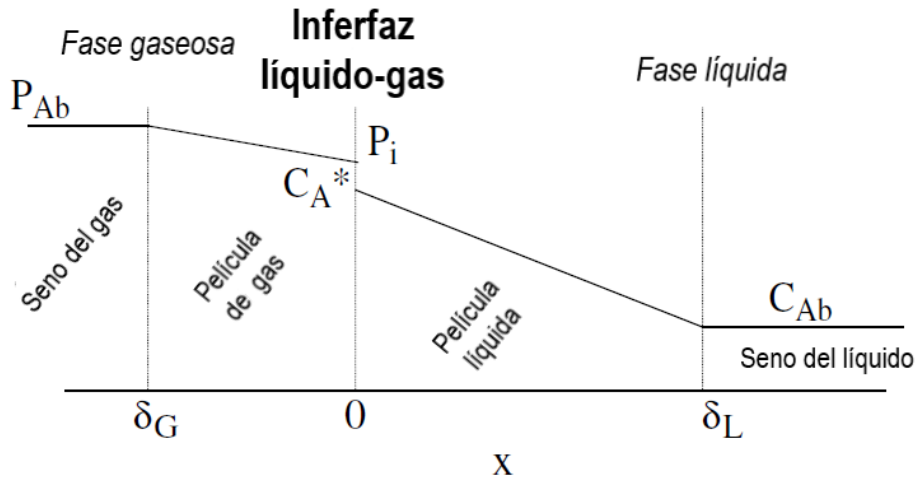
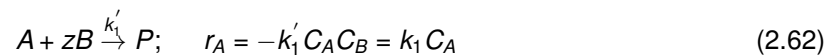


Figura 2.6. Perfil de concentración de un componente gaseoso A durante su absorción física según la teoría de la película (Beltrán, 2004)

Finalmente, aplicando la ley de Fick se obtiene la expresión de la Ecuación 2.60 (Beltrán, 2004):

$$N_{A0} = \frac{D_A}{\delta_L} (C_A^* - C_{Ab}) \quad (2.60)$$

La oxidación de compuestos con ozono a menudo siguen cinéticas de primer orden (Ecuación 2.61) o pseudo primer orden (Ecuación 2.62), por lo que la expresión de la Ecuación 2.63 queda de la forma siguiente (Beltrán, 2004; Gottschalk *et al.*, 2010):



$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2} = k_1 C_A \quad (2.63)$$

La Ecuación 2.63 también puede ser resuelta con las condiciones de frontera descritas en la Ecuación 2.58 (Beltrán, 2004):

$$C_A = C_A^* \frac{\sinh[(1 - \frac{x}{\delta_L})Ha_1]}{\sinh Ha_1} + C_{Ab} \frac{\sinh[(\frac{x}{\delta_L})Ha_1]}{\sinh Ha_1} \quad (2.64)$$

Donde Ha_1 es el número de Hatta definido como (Beltrán, 2004):

$$Ha_1 = \frac{\sqrt{k_1 D_A}}{k_L} \quad (2.65)$$

Aplicando la ley de Fick, la expresión cinética para una reacción gas-líquido de primer o pseudo-primer orden está descrita por la Ecuación 2.66 (Beltrán, 2004).

$$N_{A0} = k_L C_A^* \frac{Ha_1}{\tanh Ha_1} \left[1 - \frac{C_{Ab}}{C_A^*} \frac{1}{\cosh Ha_1} \right] \quad (2.66)$$

Reacciones indirectas de ozono

Las reacciones indirectas resultan del mecanismo de descomposición del ozono que puede iniciarse mediante la reacción del ozono con un ion hidroxilo para conducir a radicales hidroxilo (Gottschalk *et al.*, 2010).



y_{OH} , y_B y y_M son los coeficientes estequiométricos del radical hidroxilo, el compuesto B y el producto M, respectivamente.

Dado que la velocidad de formación de radicales hidroxilo depende del pH (con el aumento del pH también aumenta la velocidad de formación de radicales hidroxilo) bajo condiciones ácidas ($\text{pH} \leq 4$) prevalece la reacción directa, mientras que en condiciones básicas ($\text{pH} \geq 10$) el mecanismo de reacción cambia a indirecto (Derco y Koman, 2018). La ozonización de un compuesto B implica vías de reacción directa e indirecta, por lo que las expresiones de velocidad de reacción deben modificarse para incluir ambas rutas (Gottschalk *et al.*, 2010). La ecuación de balance de masa de B aplicada a un pequeño volumen de reacción en un sistema de semi-batch se puede escribir de forma siguiente (Beltrán, 2004):

$$-\frac{dC_B}{dt} = zk_D C_B C_{O_3} + k_{OHB} C_B C_{OH} \quad (2.68)$$

Donde el primer término de la ecuación representa la contribución de las reacciones directas y el segundo el de las reacciones indirectas. Adicionalmente, el balance de masa del ozono en agua está dado por la Ecuación 2.69 (Beltrán, 2004):

$$-\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}) - r_{O_3} \quad (2.69)$$

Donde a es el área interfacial y r_{O_3} la tasa de descomposición del ozono debida a reacciones con el compuesto B, iones hidroxilo, iones hidroperóxido, iones superóxido y radicales hidroxilo, como se describe en la ecuación siguiente (Beltrán, 2004):

$$-r_{O_3} = k_D C_B C_{O_3} + C_{O_3} (k_{OH\cdot} C_{OH\cdot} + k_{HO_2\cdot} C_{HO_2\cdot} + k_{O_2\cdot} C_{O_2\cdot} + k_{OH} C_{OH}) \quad (2.70)$$

2.3.2. Ozonización catalítica

La catálisis es la aceleración de una reacción química por la presencia de una sustancia ajena al medio de reacción convencional (Peters, 2017). Estos sistemas a menudo alcanzan una tasa de reacción aumentada con la adición de estas sustancia, que, aunque no son necesarias en sí mismas para la reacción, producen una aceleración de la misma (Stein, 2011). Esta aceleración se produce sin alteración de las relaciones energéticas generales, ya que después del final de la reacción, el cuerpo extraño puede separarse nuevamente del campo de la reacción (Peters, 2017).

Tradicionalmente, los procesos catalíticos se clasifican en homogéneos, heterogéneos y enzimáticos (Unnikrishnan y Srinivas, 2016). En la catálisis homogénea (o molecular), el catalizador y los reactivos están en el mismo medio, ya sea líquido o gaseoso (Unnikrishnan y Srinivas, 2016; Védrine, 2018). En la catálisis heterogénea, el catalizador y los reactivos están en diferentes fases como líquido/sólido, gas/sólido, o gas/líquido, donde la reacción se produce en la interfaz (Fogler y Ramírez-López, 2008; Védrine, 2018). Finalmente, en la catálisis enzimática (o biocatálisis), los catalizadores son enzimas y la reacción se realiza a través de pasos mecanísticos muy complejos con un carácter intermedio entre los procesos homogéneos y heterogéneos porque, aunque las enzimas y los reactivos están en la misma fase (solución), tienen “sitios activos” en sus estructuras (Védrine, 2018). La catálisis heterogénea está asociada con las ventajas de ingeniería de la facilidad de separación del catalizador de los reactivos y productos, y la regeneración del catalizador sólido. La mayoría de los catalizadores utilizados en procesos catalíticos heterogéneos se encuentran en forma

de sólidos (Unnikrishnan y Srinivas, 2016).

Tipos de catalizador

Dado que las reacciones catalíticas ocurren en la interfase entre un fluido y un material sólido, es esencial que el área superficial de este material sea grande si lo que se desea es el incremento significativo en la velocidad de una reacción (Fogler y Ramírez-López, 2008). Ciertas características permiten clasificar a los catalizadores en porosos, monolíticos, soportados, no soportados y tamices moleculares (Perego y Villa, 1997).

Los catalizadores porosos se caracterizan principalmente por contar con gran área superficial, no obstante, si el tamaño de los poros solo es lo suficientemente grande para permitir el paso de moléculas de cierto tamaño se habla de tamiz molecular (Fogler y Ramírez-López, 2008).

Los catalizadores monolíticos cuentan con áreas superficiales de menor tamaño, pero con superficies fuertemente activas que les permite llevar a cabo efectivamente la catálisis, mientras que los catalizadores soportados son aquellos constituidos por un material activo que se impregna sobre un material menos activo que le sirve de soporte, consiguiendo gran área superficial y un alto grado de termostabilidad del componente catalítico (Fogler y Ramírez-López, 2008; Perego y Villa, 1997).

Preparación del catalizador

Los métodos de preparación de catalizadores suelen implicar operaciones unitarias de precipitación, decantación, filtración, centrifugación, lavado, secado, calcinación, moldeado, impregnación, trituration, molienda, mezclado y activación (Perego y Villa, 1997). Para el caso de los catalizadores soportados, a menudo se alinean todas las operaciones unitarias para la dispersión de un agente activo en un soporte, que puede ser inerte o catalíticamente activo (Haber *et al.*, 2007; Perego y Villa, 1997). La selección de un soporte se basa en ciertas características deseables, principalmente las siguientes (Perego y Villa, 1997):

- Inercia.
- Propiedades mecánicas deseables, incluyendo resistencia al desgaste, dureza y resistencia a la compresión.
- Estabilidad en condiciones de reacción y regeneración.
- Área superficial óptima.
- Porosidad
- Bajo costo

La humectación de dicho soporte con una solución o una suspensión de los precursores de fase activa es la operación que caracteriza la preparación de los catalizadores soportados (Haber *et al.*, 2007). A este proceso se le denomina impregnación, una de las metodologías más comúnmente usadas en la elaboración de catalizadores soportados, y consta de tres etapas (Haber *et al.*, 2007; Perego y Villa, 1997):

1. Poner en contacto el soporte con la solución de impregnación durante un cierto período de tiempo. La impregnación es por remojo o con exceso de solución cuando el soporte se sumerge en una cantidad excesiva de solución durante el tiempo necesario para la impregnación total (siendo el exceso de líquido eliminado por evaporación o drenaje), pero si el soporte se pone en contacto con una solución correspondiente en cantidad al volumen total de los poros del soporte, o un poco menos, la impregnación es del tipo seca.
2. Secar el soporte para eliminar el solvente (generalmente agua) de los poros del sólido.
3. Activar el catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento adecuado. Durante la calcinación se producen procesos de pérdida del agua químicamente unida o CO₂, modificación de la textura mediante sinterización, generación de una fase activa y estabilización de las propiedades mecánicas del catalizador.

Desactivación del catalizador

Un fenómeno recurrentemente problemático cuando se habla de uso de catalizadores es la desactivación de los mismos (Védrine, 2018). La desactivación genera una caída en la eficiencia o capacidad que poseen un catalizador para modificar la velocidad de reacción (Unnikrishnan y Srinivas, 2016). Tres causas giran entorno a la desactivación de un catalizador: envenenamiento, en donde la formación de depósitos sobre los sitios activos de la superficie del catalizador impiden el acceso de las sustancias a degradar, envejecimiento, en donde el catalizador sufre de la pérdida gradual de su estructura y otras propiedades físicas, y la coquificación, en donde el catalizador ve recubierta toda su superficie por depósitos de carbono u otros materiales similares (Fogler y Ramírez-López, 2008; Unnikrishnan y Srinivas, 2016).

Cinética de la ozonización catalítica heterogénea

En general, una reacción catalítica está descrita por la Ecuación 2.71 (Beltrán, 2004):



El proceso por el cual se efectúa una reacción de catálisis heterogénea puede numerarse de acuerdo a una secuencia de siete pasos: (1) transferencia de masa externa, (2) transferencia de masa interna, (3) adsorción, (4) reacción en la superficie, (5) desorción, (6) transferencia de masa interna y (7) transferencia de masa externa (Fogler y Ramírez-López, 2008).

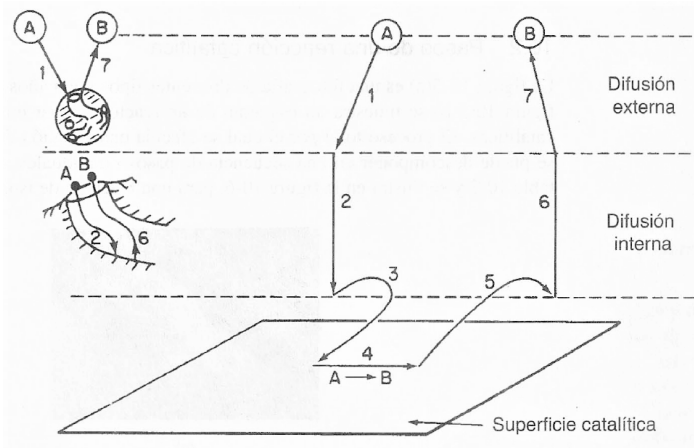


Figura 2.7. Pasos en una reacción catalítica heterogénea (Fogler y Ramírez-López, 2008)

La velocidad total de reacción es igual a la velocidad del paso más lento del mecanismo (Fogler y Ramírez-López, 2008). En general, se pueden definir tres regímenes cinéticos: lento, de difusión externa y de difusión interna (Beltrán, 2004).

Régimen cinético lento

En este régimen las resistencias de transferencia de masa son despreciables porque las difusiones externas e internas son pasos muy rápidos en comparación con el paso de reacción en la superficie, y las altas velocidades de difusión hacen que la concentración de reactivos en cualquier punto del líquido, tanto fuera como dentro de los poros del catalizador, sea igual a la del seno del líquido (Beltrán, 2004; Fogler y Ramírez-López, 2008). Siendo S un sitio activo libre en la superficie del catalizador, el mecanismo de reacción que sigue este régimen es el siguiente (Fogler y Ramírez-López, 2008):

Adsorción de los reactivos



Reacción química en la superficie*Desorción del producto*

Siendo la reacción en la superficie el paso determinante, la ley de velocidad se expresaría según se indica en la Ecuación 2.76 (Beltrán, 2004):

$$-r' = -r'_S = k_{S+} \left[C_{A \cdot S} C_{B \cdot S} - \frac{C_{P \cdot S}^2}{K_S} \right] \quad (2.76)$$

Esta cinética se expresa en función de la concentración de especies adsorbidas, $C_{A \cdot S}$, $C_{B \cdot S}$ y $C_{P \cdot S}$, y K_S es la constante de equilibrio de la reacción química de la superficie. Usando las condiciones en equilibrio, estas concentraciones se pueden expresar en función de las concentración en el seno del fluido y la cantidad de sitios activos que, junto con el balance total de sitios activos y verificaciones experimentales, la Ecuación 2.76 se reduce a la siguiente expresión (Beltrán, 2004):

$$-r' = -r'_S = K_T C_A C_B \quad (2.77)$$

Régimen cinético rápido o de difusión externa

En el régimen cinético rápido o régimen cinético de difusión externa, la difusión interna y las reacciones químicas en la superficie son pasos rápidos en comparación con los pasos externos de transferencia de masa, por lo que se considera que la concentración de especies varía dentro de las películas cercanas a las interfaces gas-líquido y/o líquido-sólido y que la concentración dentro de los poros es la misma que la de la superficie externa del catalizador (Beltrán, 2004; Fogler y Ramírez-López, 2008). Estas tasas de transferencia de masa se expresan como el producto del coeficiente de transferencia de masa y la fuerza motriz (Beltrán, 2004):

En la fase gaseosa

$$N_A = k_G(P_A - P_{Ai}) \quad (2.78)$$

En la zona cercana a la interfaz gas-líquido

$$N_A = k_L(C_A^* - C_A) \quad (2.79)$$

En la zona cercana a la interfaz líquido-sólido

$$N_A = k_c(C_A - C_{A_s}) \quad (2.80)$$

Siendo P_{A_i} la presión parcial de A en la interfaz, relacionada con su concentración en dicha interfaz (C_A^*) por medio de la ley de Henry, y C_{A_s} la concentración de A en la superficie del catalizador.

Cuando los catalizadores están en forma de polvo, la resistencia externa a la transferencia de masa a través de la película de agua que rodea la partícula es despreciable (Beltrán, 2004; Perego y Villa, 1997). Con un tamaño de partículas muy pequeño, el coeficiente de transferencia de masa es muy alto, y el perfil de concentración a través de la película de agua indicada es uniforme (Beltrán, 2004). La resistencia externa de transferencia de masa se reduce a la correspondiente a la película de agua cerca de la interfaz gas-agua (Beltrán, 2004; Fogler y Ramírez-López, 2008). La ecuación de velocidad para este caso es similar al que se observó en el régimen cinético de reacciones de ozono sin catalizador (Beltrán, 2004):

$$N_{O_3} = k_L a(C_{O_3^*} - C_{O_3}) \quad (2.81)$$

Por otra parte, cuando el catalizador utilizado es en forma de pellets, la resistencia a la transferencia de masa externa a través de la película de líquido en las interfaces gas-líquido y líquido-sólido pueden ser responsables por limitaciones en la difusión externa (Beltrán, 2004).

Régimen cinético difusión interna

En ausencia de limitaciones externas de transferencia de masa, la cinética de las reacciones catalíticas gas-líquido-sólido se controla mediante la difusión interna de los reactivos a través de los poros del catalizador (Beltrán, 2004). La difusión de reactivos a través de los poros se desarrolla simultáneamente con los pasos de reacción en la superficie mencionados anteriormente, de modo que la cinética final dependerá de la importancia relativa de los pasos de difusión y reacción (Beltrán, 2004; Fogler y Ramírez-López, 2008). En este régimen cinético, hay una caída en la concentración de reactivo a través del poro desde la superficie externa al centro del poro (Beltrán, 2004).

2.4. Ecotoxicología

La ecotoxicología es una disciplina relativamente reciente, siendo la terminología usada por primera vez en 1969 por el profesor René Truhaut, quien la definió como una ciencia que describe los efectos tóxicos de diversos agentes en organismos vivos, poblaciones y comunidades dentro de ecosistemas (Connell *et al.*, 1999). La ecotoxicología es una ciencia multidisciplinaria que se dedica al estudio de los efectos de contaminantes en cualquier ámbito ambiental, siéndola encargada de probar la toxicidad de uno o más componentes sobre los ecosistemas para predecir los efectos que estos sufrirán (Cowley y Palmer, 2017). La esencia de la ecotoxicología se encuentra en dos áreas principales: el estudio del medio ambiente, y el estudio de las interacciones de sustancias químicas tóxicas con organismos vivos individuales (Connell *et al.*, 1999).

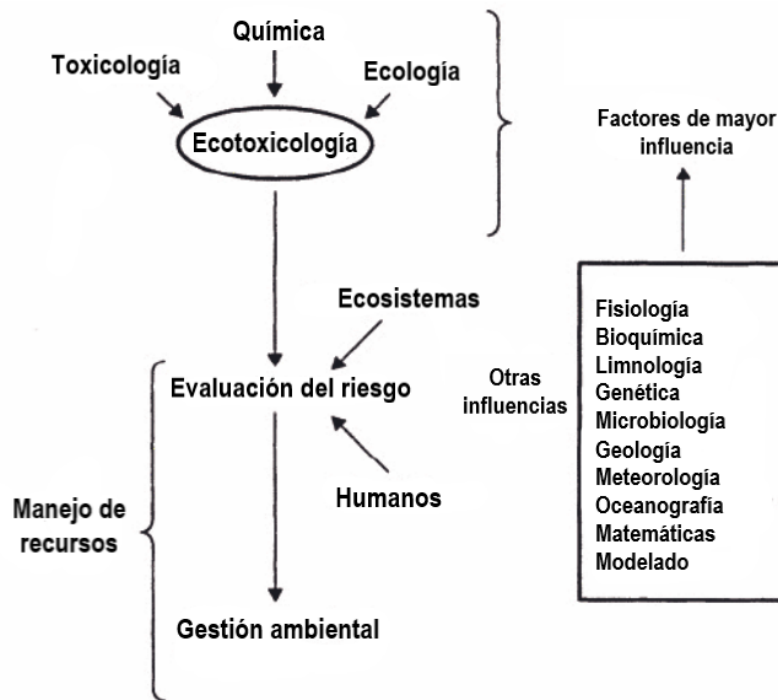


Figura 2.8. Componentes que contribuyen a la ecotoxicología (Connell *et al.*, 1999)

Realizar mediciones de ecotoxicidad de sustancias a distintos niveles tróficos, que incluyan microorganismos, plantas, invertebrados y vertebrados, es una necesidad para determinar los efectos en diferentes etapas de la cadena alimenticia, y así entender su impacto tanto en la salud humana como en el ambiente (Mohamed y Paleologos, 2018; Cowley y Palmer, 2017). Tres aspectos son fundamentales para el estudio de la toxicidad ambiental de una sustancia (Mohamed y Paleologos, 2018):

- Selección adecuada de los organismos acuáticos y/o terrestres con los que se realizarán las pruebas.
- Establecer procedimientos para exponer a los organismos a las sustancias en proporciones de forma lo más apegada posible a lo que ocurre en la realidad.
- Establecer relaciones dosis-respuesta.

2.4.1. Rutas de ingreso al interior de los organismos

En la Figura 2.9 se muestran los movimientos, interacciones y biotransformaciones que se producen después de que un organismo se expone a un contaminante (Walker *et al.*, 2016).

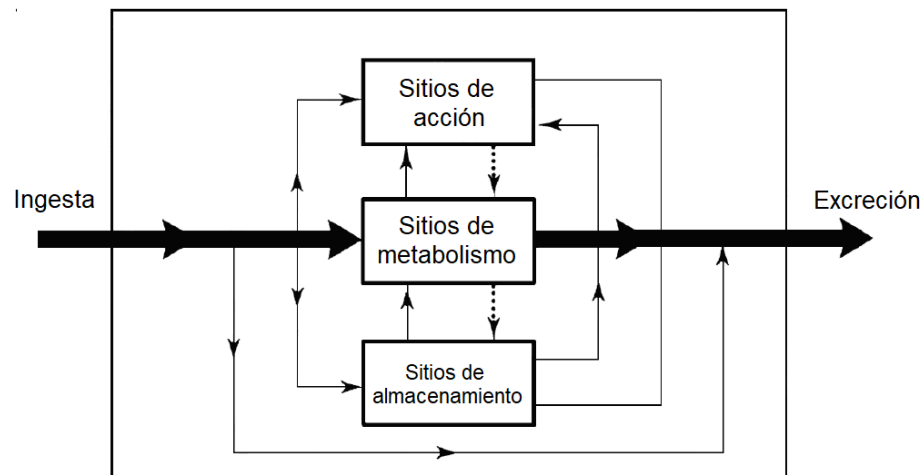


Figura 2.9. Modelo general del destino de sustancias lipofílicas en organismos vivos (Walker *et al.*, 2016)

Una vez que un contaminante es captado dentro de un organismo, los cuatro sitios que puede alcanzar son los siguientes (Walker *et al.*, 2016):

- Sitios de acción, donde interactúa con macromoléculas endógenas (como proteínas o segmentos del ADN) o con estructuras (como las membranas), lo que conduce a la aparición de manifestaciones tóxicas en todo el organismo.
- Sitios del metabolismo, donde enzimas metabolizan los contaminantes y provocan desintoxicaciones.
- Sitios de almacenamiento, donde el contaminante existe en un estado inerte.

- Sitios de excreción, donde se expulsa el contaminante original o productos de bio-transformación de éste.

Captación

El movimiento de moléculas orgánicas en un organismo suele ser consecuencia de la difusión pasiva a través de barreras naturales, por lo que las moléculas deben tener propiedades de solubilidad óptimas para ser capaces de atravesar las barreras de carácter lipofílico y el agua contenida en su interior (Newman, 2015; Walker *et al.*, 2016). Para un movimiento eficiente a través de estas barreras, los valores de K_{ow} deben estar cerca de 1 (ver Figura 2.10), ya que valores muy por debajo de 1 indican una alta solubilidad en agua, mientras que valores muy superiores a 1 indican una solubilidad lipídica muy alta (Walker *et al.*, 2016).

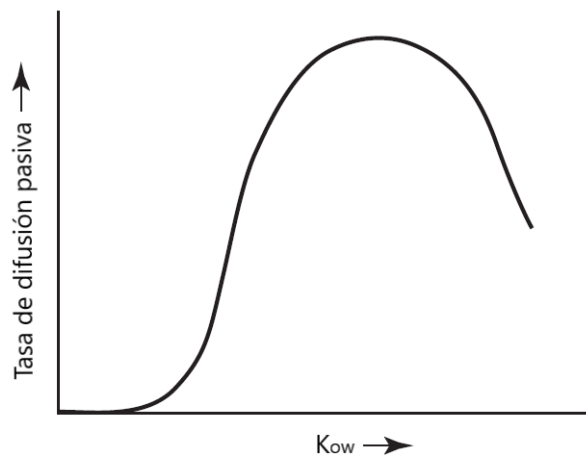


Figura 2.10. Curva de difusión pasiva de xenobióticos a través de una membrana biológica (Walker *et al.*, 2016)

Las moléculas por encima de cierto tamaño no pueden difundirse fácilmente a través de membranas biológicas, por lo que la solubilidad no es un factor determinante para su movimiento (Newman, 2015). La movilidad de los individuos también influye en gran medida en la tasa de absorción de sustancias a través de las cutículas o la piel, ya que especies predadoras móviles tenderán a entrar en contacto con más contaminantes en las superficies del suelo o de las plantas que las especies más sedentarias (Connell *et al.*, 1999). En contraste con sus contrapartes terrestres, los vertebrados e invertebrados acuáticos están expuestos directamente a muchos contaminantes disueltos o suspendidos en las aguas superficiales, haciendo de la absorción a través de las vías respiratorias o de la piel una importante ruta de entrada (Newman, 2015).

El paso de contaminantes a lo largo de la cadena alimenticia es otra ruta de captación importante, especialmente para aquellas especies que se encuentran en los niveles tróficos más altos de la pirámide alimentaria, como consecuencia de la biomagnificación de compuestos con vidas biológicas largas (Newman, 2015; Walker *et al.*, 2016). Estas consideraciones también aplican a los ecosistemas acuáticos, excepto que el intercambio de contaminantes por difusión entre los organismos y el medio que los rodea es un factor que complica las cadenas alimenticias acuáticas (Walker *et al.*, 2016).

Distribución

En los vertebrados, los contaminantes absorbidos pueden viajar en el torrente sanguíneo y, en menor medida, en el sistema linfático (Sparling, 2016). Dentro de la sangre y la linfa, las moléculas orgánicas se distribuyen entre diferentes componentes de acuerdo con sus propiedades de solubilidad (Walker *et al.*, 2016). Los compuestos altamente lipofílicos (con valores altos de K_{ow}) se asociarán con las lipoproteínas y las membranas de las células sanguíneas, en cambio, compuestos más polares (con valores bajos de K_{ow}) tenderán a disolverse más en el agua y se asociarán menos con las lipoproteínas y las membranas de las células sanguíneas (Connell *et al.*, 1999).

Almacenamiento

Los contaminantes suelen almacenarse en lugares donde no interactúan con sitios de acción o con el metabolismo, como los depósitos de grasa (Connell *et al.*, 1999). La cantidad de grasa en los vertebrados está sujeta a una variación considerable, ya que ante situaciones de abundancia de alimentos se pueden construir depósitos grandes, mientras que cuando escasean los alimentos, durante una enfermedad, una puesta de huevos o un proceso migración, los depósitos de grasa de un organismo se utilizan para obtener energía (Walker *et al.*, 2016). La rápida movilización de los depósitos de grasa trae una rápida liberación de contaminantes almacenados hacia el torrente sanguíneo, por lo tanto, a corto plazo el almacenamiento de contaminantes lipófilos en depósitos de grasa puede minimizar sus efectos tóxicos, pero a largo plazo la liberación desde su sitio de almacenamiento puede conducir a efectos tóxicos (Newman, 2015; Walker *et al.*, 2016).

Metabolización

La biotransformación implica oxidación, hidrólisis, hidratación o reducción (Sparling, 2016). En la mayoría de los casos, la biotransformación conduce a una pérdida de toxicidad (desintoxicación) y protege al organismo, no obstante, en un número pequeño pero altamente significativo de casos, el metabolismo conduce a un aumento de la toxicidad (Newman, 2015).

Excreción

La eliminación efectiva de los compuestos lipófilos para los vertebrados e invertebrados terrestres depende de la conversión de los compuestos en metabolitos solubles en agua y conjugados que pueden excretarse (Newman, 2015). Algunos metabolitos liberados producto de los procesos de descomposición pueden reabsorberse en el torrente sanguíneo por difusión pasiva, inclusive reciclarse en numerosas ocasiones antes de ser excretados, lo que puede generar un efecto tóxico (Walker *et al.*, 2016).

2.4.2. Ensayos ecotoxicológicos

Como la ecotoxicología surgió en gran medida de la toxicología y la necesidad de regular la introducción de productos químicos potencialmente tóxicos en el medio ambiente, las pruebas de toxicidad siguen siendo fundamentales (Sparling, 2016). Las pruebas de toxicidad se utilizan para predecir los efectos de las sustancias químicas en la biota viva, comparar la sensibilidad de una o más especies y establecer reglas para la regulación de las descargas (Newman, 2015).

En toxicología ambiental se utiliza el concepto de especie “más sensible” para relacionar los resultados de las pruebas de toxicidad con el “mundo real”, ya que, por razones prácticas, solo es posible realizar pruebas de toxicidad en un número muy limitado de especies (Hoffman *et al.*, 2003). En su momento, ciertas especies en una comunidad particular fueron evaluadas como “más sensibles” a los contaminantes, siendo la lógica que si un contaminante no fuera tóxico para las especies “más sensibles” sería seguro para el resto de la comunidad (Newman, 2015). Esta lógica permanece en la actualidad: los resultados de las pruebas en especies individuales, en situaciones artificiales, se extrapolan para predecir los efectos de los contaminantes en comunidades o ecosistemas enteros (Hoffman *et al.*, 2003).

Punto final de un ensayo

Una gran mayoría de pruebas de toxicidad miden el número de organismos muertos por una dosis particular o concentración de la sustancia química que se estaba probando (Connell *et al.*, 1999). En animales terrestres, generalmente se registra la dosis de la sustancia química tomada por vía oral, aplicada a la piel o inyectada, mientras que para organismos acuáticos o sistemas en donde el compuesto se dosifica en el medio circundante, las pruebas generalmente miden la concentración de la sustancia química en dicho medio (Newman, 2015). Las medidas listadas a continuación se usan con frecuencia para describir datos de pruebas de toxicidad (Hoffman *et al.*, 2003; Newman, 2015; Walker *et al.*, 2016):

Dosis

- LD_{50} : dosis letal que provoca la muerte del 50 % de la población.
- ED_{50} : dosis que provoca un efecto en el 50 % de la población.
- LOED: dosis más baja que causa un efecto.
- NOED: dosis de efecto no observado.

Concentración

- LC_{50} : concentración letal que provoca la muerte del 50 % de la población.
- EC_{50} : concentración que provoca un efecto en el 50 % de la población.
- LOEC: concentración más baja que causa un efecto.
- NOEC: concentración de efecto no observado.

Estas expresiones de toxicidad se obtienen de curvas de dosis-respuesta, como la que se muestra en la Figura 2.11, en donde se grafica la relación entre la concentración de la sustancia de exposición y el punto final del ensayo o alguna variante de éste (Connell *et al.*, 1999).

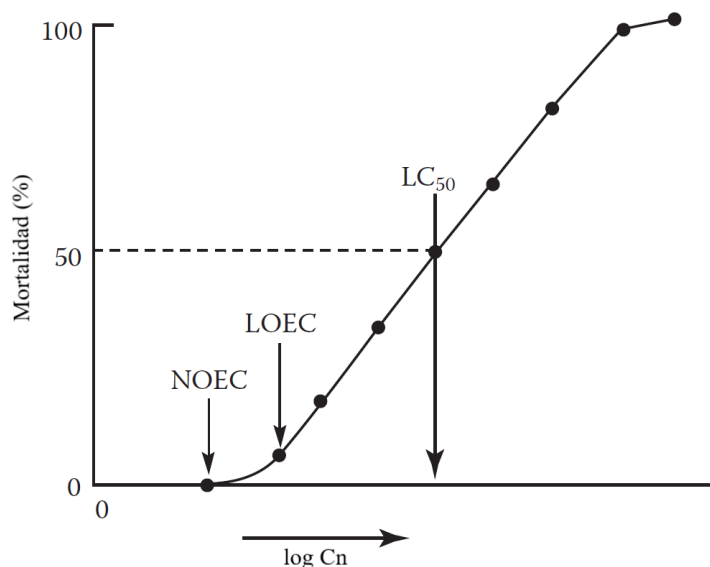


Figura 2.11. Curva de dosis-respuesta (Walker *et al.*, 2016)

Recientemente ha habido un alejamiento del uso de puntos finales letales en las pruebas de toxicidad hacia la medición de efectos en lugar de la muerte, por ejemplo, cambios en la reproducción, el crecimiento y efectos bioquímicos o fisiológicos (Newman, 2015).

Toxicidad en mezclas

En toxicología ambiental, es común la ejecución de pruebas en compuestos individuales, no obstante, en la realidad estas sustancias a menudo contienen cantidades apreciables de otras sustancias (Hoffman *et al.*, 2003). Para una adecuada evaluación del riesgo ambiental, se deben realizar pruebas en los productos realmente liberados en el ambiente si se desea lograr una estimación realista del impacto tóxico (Walker *et al.*, 2016). La toxicidad de las combinaciones de productos químicos por lo general es aditiva, pero en algunos casos la toxicidad de una mezcla puede exceder en gran medida las toxicidades totales de sus componentes químicos por efecto de potenciación de la toxicidad (Hoffman *et al.*, 2003; Walker *et al.*, 2016). Un tipo particular de potenciación llamado sinergismo ocurre cuando el efecto de dos o más químicos se combinan para tener un mayor impacto que el esperado de sus concentraciones individuales (Walker *et al.*, 2016).

Toxicología en ecosistemas acuáticos

Gran parte de las pruebas de toxicidad de los organismos acuáticos se refieren a la absorción directa de sustancias químicas del medio en el que se encuentran disueltas o en suspensión (Connell *et al.*, 1999). En la ejecución de ensayos, los organismos son expuestos a diferentes concentraciones de la sustancia para determinar alguna medida de toxicidad (Walker *et al.*, 2016). Actualmente, los métodos recomendados se pueden dividir en bioensayos de toxicidad aguda y crónica (Hoffman *et al.*, 2003; Newman, 2015; Sparling, 2016; Vosylienè, 2007; Walker *et al.*, 2016):

Agudos

- Son pruebas diseñadas para medir los efectos de los agentes tóxicos en las especies durante un corto periodo de su ciclo de vida. Este tipo de pruebas son comúnmente utilizados para la evaluación rápida de descargas de efluentes. Las pruebas de toxicidad aguda evalúan los efectos sobre la supervivencia de los organismos en periodos de 24 a 96 horas.

Crónicas

- Son pruebas diseñadas para medir los efectos de los agentes tóxicos en las especies durante una parte significativa de su ciclo de vida (alrededor de una décima parte o más). Los estudios crónicos evalúan los efectos subletales de los agentes tóxicos en la reproducción, el crecimiento y el comportamiento debido a trastornos fisiológicos y bioquímicos.

Para generar medidas preventivas y correctivas necesarias para la gestión del medio ambiente, la adecuada selección de especies de prueba se vuelve un proceso crítico que considera el nivel trófico, la estructura morfológica y la ruta de exposición de los organismos (Sparling, 2016; Vosylienè, 2007).

Adicional a esto, las especies probadas deben ser fáciles de mantener en condiciones de laboratorio, ser fáciles de alimentar y criar, e, idealmente, tener una gran base de datos de referencia (Vosylienė, 2007). En el Cuadro 2.2 se mencionan algunos de los organismos comúnmente usados para la determinación de toxicidad aguda y crónica de sustancias en ambientes acuáticos.

Cuadro 2.2. Organismos comúnmente usados en la determinación de toxicidad aguda y crónica de sustancias en ambientes acuáticos (Newman, 2015)

Organismo	Especie	Efecto	Duración
Bacteria	<i>Vibrio fischeri</i>	Inhibición de la luminiscencia	15 min
	<i>Pseudomonas putida</i>	Inhibición del crecimiento	72 h
Algas de agua dulce y cianobacterias	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Inhibición del crecimiento	72 h
	<i>Desmodesmus subspicatus</i>		
	<i>Navicula pelliculosa</i>		
	<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>		
	<i>Synechococcus leopoliensis</i>		
Algas marinas	<i>Skeletonema costatum</i>	Inhibición del crecimiento	72 h
	<i>Phaeodactylum tricorutum</i>		
Microcrustáceos	<i>Daphnia magna</i>	Inmovilización	(24 - 48) h
		Inhibición reproductiva	21 días
	<i>Artemia salina</i>	Mortalidad	24 h
Gatropodos	<i>Physa acuta draparnaud</i>	Inmovilización	24 h
Peces	<i>Brachyctonio rerio</i>	Mortalidad	96 h
	<i>Pimepjoles promelas</i>		
	<i>Cyprinus carpio</i>		
	<i>Oryzias latipe</i>		
	<i>Poecilia reticulata</i>		
	<i>Lepomis macrochirus</i>		
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>		

Para aumentar la confiabilidad y la replicabilidad de las pruebas dentro de un laboratorio, así como para facilitar la comparación de resultados entre laboratorios, diferentes organizaciones como EPA, ASTM y OCDE han desarrollado métodos de prueba estandarizados (Ramírez-Romero y Mendoza-Cantú, 2008).

Daphnia magna

En el grupo de cladóceros, las *daphnias* son crustáceos planctónicos comúnmente utilizados como organismos de prueba o de referencia en ensayos de toxicidad debido a su amplia distribución geo-

gráfica, el papel importante que cumplen al interior de la comunidad zooplanctónica, la facilidad de cultivo en el laboratorio, su mecanismo reproductivo que asegura uniformidad de respuesta, y el corto ciclo de vida junto con la alta producción de crías, han hecho de esta especie un grupo ideal para la evaluación de toxicidad (Ebert, 2005; Ramírez-Romero y Mendoza-Cantú, 2008).

Los ensayos de toxicidad de *Daphnia magna* (ver Figura 2.12) permiten determinar la letalidad potencial de sustancias puras, aguas residuales domésticas e industriales, lixiviados, aguas superficiales o subterráneas y agua potable (Ramírez-Romero y Mendoza-Cantú, 2008).



Figura 2.12. *Daphnia magna* (Ebert, 2005)

El uso de *Daphnia magna* en toxicología se acepta en varios países para controlar los sistemas de tratamiento de aguas residuales, establecer criterios de calidad para determinar las concentraciones permisibles de contaminantes, los límites de impurezas en el agua de los efluentes naturales y determinar la eficacia de un buen método de saneamiento (Ebert, 2005).

El ciclo de vida de la *daphnia* se basa en la partenogénesis cíclica (ver Figura 2.13), en donde el animal puede cambiar entre partenogénesis, un modo asexual de reproducción en el que las hembras producen huevos diploides que se desarrollan directamente en hijas (una forma de clonación), y la reproducción sexual, donde las hembras producen huevos haploides que requieren la fertilización masculina (Toyota *et al.*, 2016). El cambio entre estos dos modos de reproducción se realiza en respuesta a pistas ambientales como la intensidad de la luz, los nutrientes, la densidad y la temperatura (Ebert, 2005).

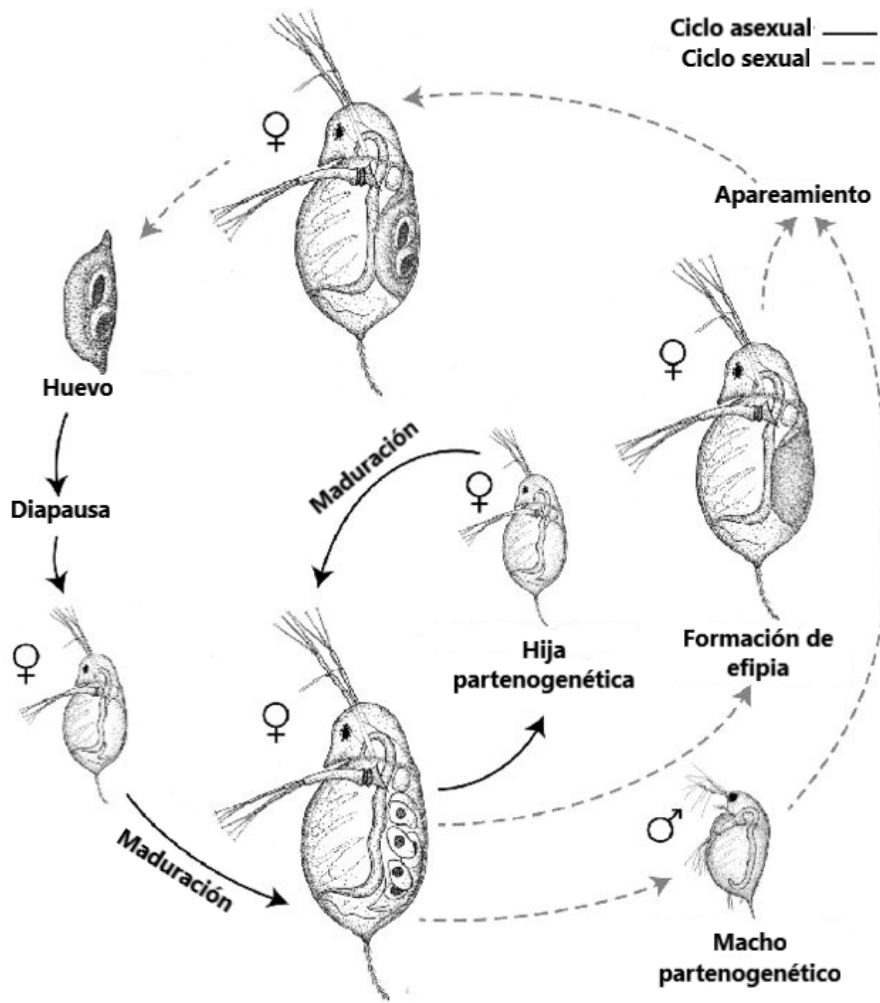


Figura 2.13. Ciclo de vida de una *daphnia* partenogenética cíclica (Hite *et al.*, 2017)

Los neonatos de *daphnia*, aquellos organismos con una edad inferior a 24 horas al comienzo de la prueba, son los individuos de esta especie sometidos a ensayos por ser menos tolerantes a las sustancias tóxicas y “medir” niveles de toxicidad muy bajos (Ebert, 2005). Para determinar alguna medida de toxicidad, estos neonatos son expuestos a la sustancia de prueba en un rango de concentraciones durante un período de 48 horas, siendo la inmovilización al cabo de 24 horas y 48 horas el punto final de la prueba (OECD, 2004).

Vibrio fischeri

Vibrio fischeri (ver Figura 2.14) es una bacteria gram negativa, con forma de bastón, flagelada y no patógena, distribuida de forma ubicua en ambientes marinos subtropicales y templados (Abbas *et al.*, 2018).

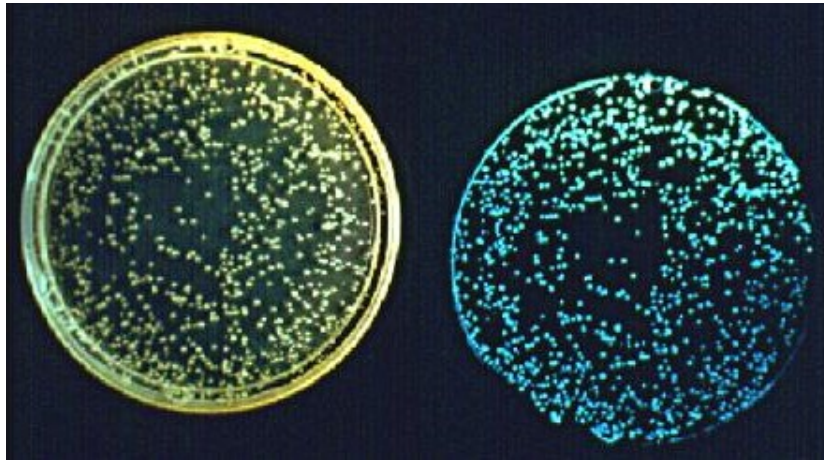


Figura 2.14. *Vibrio Fischeri* (National Science Foundation, 2017)

La *Vibrio fischeri* posee dos sustratos que incluyen un mononucleótido de flavina reducido llamado luciferina y un aldehído graso de cadena larga (Kołodziejska *et al.*, 2013). Los agentes reductores exógenos inducen la reducción del mononucleótido de flavina para formar luciferina mediante la acción enzimática de la luciferasa. La luciferina resultante reacciona con O_2 para producir una sustancia intermedia llamada 4a-peroxi-flavina, que a su vez oxida el aldehído graso a su ácido correspondiente y un complejo de hidroxiflavina luciferasa (Abbas *et al.*, 2018; Kołodziejska *et al.*, 2013). Este intermedio estable se descompone lentamente mientras emite una luz azul-verde con su intensidad más alta a 490 nm (Kołodziejska *et al.*, 2013).

La bioluminiscencia está directamente vinculada a la respiración y, por lo tanto, refleja el estado metabólico celular como determinante de la toxicidad mediada por xenobióticos (Abbas *et al.*, 2018; Kołodziejska *et al.*, 2013). La presencia de sustancias tóxicas disminuye la luminiscencia resultante, que corresponde a el nivel de toxicidad de la sustancia ensayada (Abbas *et al.*, 2018).

El procedimiento de prueba básico implica la mezcla de una suspensión bacteriana con una cantidad determinada del producto químico de prueba, en tiempos de exposición de 5, 15 y/o 30 min (Kołodziejska *et al.*, 2013). La cantidad de agente tóxico que causa una reducción del 50% de la luz después del tiempo de exposición especificado se conoce como el valor EC_{50} (Abbas *et al.*, 2018).

Capítulo 3 | Metodología

Con el objetivo de estudiar el comportamiento toxicológico de una mezcla de compuestos a lo largo de un tratamiento con dos procesos de oxidación avanzada similares, tres variables respuesta fueron estudiadas para comprender este comportamiento: la degradación de los compuestos madre en la mezcla, la tendencia generada en mediciones del carbono orgánico total a lo largo del proceso y la toxicidad aguda arrojada por ensayos con *Daphnia magna* y *Vibrio fischeri*.

La primera etapa del proyecto consistió de la selección de los compuestos que conformarían la mezcla, de entre un grupo con disponibilidad física en el Centro de Investigación en Contaminación Ambiental de la Universidad de Costa Rica. Para ello, se elaboró una matriz de selección que considerara criterios como solubilidad en agua, coeficiente de partición octanol-agua, factor de bioconcentración, coeficiente de partición suelo-agua, persistencia y toxicidad ambiental aguda del compuesto madre para los ensayos que serán incluidos en este trabajo.

La segunda etapa contempló la preparación del material necesario para la ejecución del proyecto, siendo este el catalizador de hierro-diatomita, la disolución madre de la mezcla de contaminantes emergentes y las disoluciones para el ajuste de pH.

Para la tercera etapa se ejecutaron corridas experimentales, con el fin de encontrar las mejores condiciones de pH para ambos procesos de oxidación y concentración de catalizador para el caso del proceso de oxidación por catálisis heterogénea, por medio del estudio de la concentración de los contaminantes en la mezcla a lo largo del tiempo que duraba el proceso.

Como última etapa se realizaron las corridas experimentales a las mejores condiciones de pH y concentración de catalizador, determinados por los resultados de la etapa anterior, incorporando los análisis para carbono orgánico total y los ensayos de toxicidad aguda en *Daphnia magna* y *Vibrio fischeri*.

3.1. Equipo

3.1.1. Experimental

Los elementos que componen el sistema experimental se muestran en el diagrama de la Figura 3.1. En la Figura 3.2 se muestra, por medio de un modelo 3D, la disposición espacial de dichos elementos cuando el equipo se encuentra ensamblado.

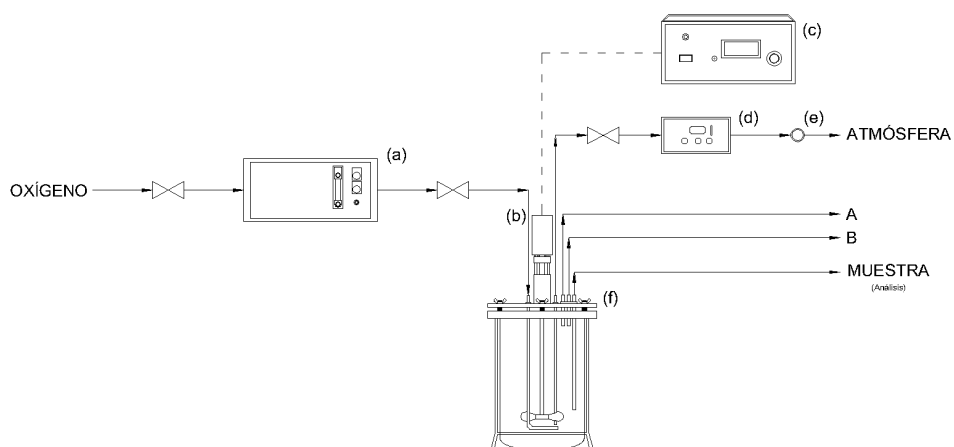


Figura 3.1. Diagrama del equipo experimental, (a) generador de ozono, (b) motor del agitador, (c) controlador del agitador, (d) medidor de ozono residual, (e) filtro para destrucción de ozono residual, (f) reactor, A y B son salidas adicionales.

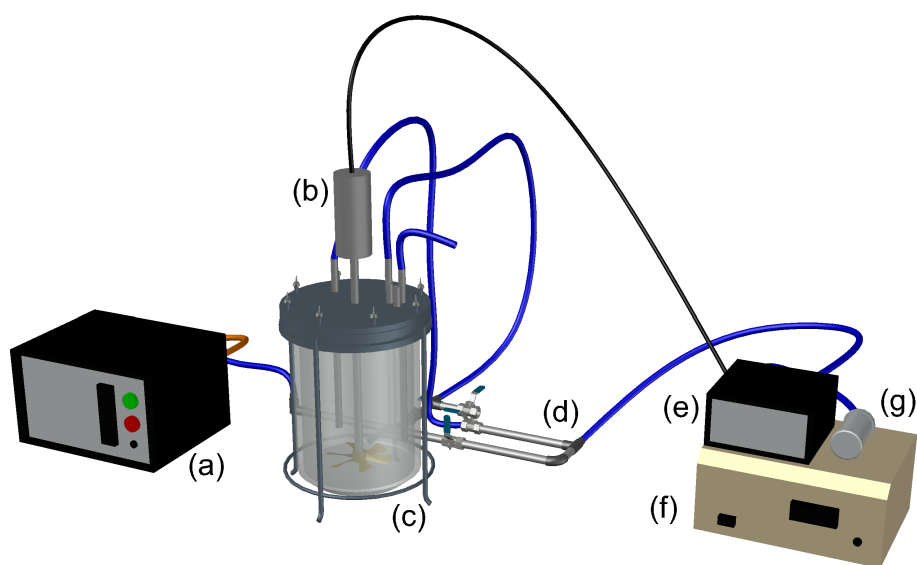


Figura 3.2. Modelo 3D del sistema experimental, (a) generador de ozono, (b) motor del agitador, (c) reactor, (d) red de tuberías con válvulas de bola, (e) medidor de ozono residual, (f) controlador del agitador y (g) filtro para destrucción del ozono residual.

Reactor

El reactor, marca Chemglass Life Sciences y modelo CLS-1380-01, consistió de un cilindro de vidrio de 3 L de capacidad, equipado con un agitador de tipo hélice, tres accesos para el ingreso de ozono por medio de un difusor, para la salida de ozono residual o sin reaccionar y para toma de muestra

a través de una jeringa, además de dos salidas adicionales, las cuáles permanecieron cerradas en todo momento.

Generador de ozono

Se utilizó un generador de ozono marca Triogen, modelo LAB2B, con capacidad para producir hasta 10.0 g/h de ozono a partir de oxígeno grado industrial, o 4.0 g/h de ozono a partir de aire seco, a flujos entre los 2 L/min y los 10 L/min, y presiones de hasta 10 psi.

Medidor de ozono residual

Se usó un medidor de ozono marca Teledyne Instruments, modelo 454, con un rango de medición de ozono entre los 25 g/Nm³ y los 400 g/Nm³. El intervalo de condiciones operativas de flujo y temperatura de entrada en el equipo correspondían a 0.1 L/min - 5 L/min y 5 °C - 45 °C, respectivamente.

Controlador y motor del agitador

El controlador marca Applikon, modelo ADI 1032, se utilizó para regular la velocidad del agitador de tipo hélice impulsado por el motor de la misma marca, modelo P100-310. El motor cuenta con capacidad para agitar fluidos dentro de recipientes con volúmenes entre 1 L y 7 L, hasta velocidades de 1000 rpm, mientras el controlador ofrece tasas de cambio de velocidad de agitación de 60 rpm/s.

Filtro

Este componente consistió de un segmento de tubo de PVC, de aproximadamente 20 cm de longitud y 2 pulgadas de diámetro, con una cama de carbón activo en su interior, contenida por tapones de PVC en los extremos, con orificios para la entrada y salida de la corriente gaseosa.

3.1.2. Análisis

Cromatógrafo líquido de alta resolución acoplado a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo

El Laboratorio de Análisis de Plaguicidas y Compuestos Orgánicos (LAPCO) del CICA cuantificó los analitos en las muestras usando un cromatógrafo líquido de ultra alta resolución marca Agilent Technologies, modelo 1290 Infinity, acoplado a un detector de espectrometría de masas de triple cuadrupolo con sistema de ionización Jet-Stream, también marca Agilent Technologies, modelo 6460 (LC-MS/MS).

Analizador de carbono orgánico total

El Laboratorio de Calidad de Aguas (LCA) del CICA midió la concentración de carbono orgánico total presente en las muestras por medio de un analizador de carbono orgánico total marca Shimadzu, modelo TOC-V CSH/CSN.

Analizador de toxicidad aguda por bioluminiscencia

El Laboratorio de Ecotoxicología (LET) del CICA cuantificó el EC₅₀ para bioluminiscencia de *Vibrio fischeri* usando un Microtox, modelo 500.

A continuación, se resumen las principales características de los equipos usados para el desarrollo del proyecto en el Cuadro 3.1.

Cuadro 3.1. Características de los equipos usados en el proyecto

Equipo	Farbicante	Modelo	Ámbito
<i>Experimental</i>			
Balanza analítica	Sartorius	CUBIS MSA125P-100-DI	(0–120) g
Balanza granataria	Ohaus	SP600 Scout Pro	(0–6200) g
Balanza granatara	Shimadzu	BX-6200s	(0–6200) g
Baño ultrasónico	Elmasonic	S120H	-
Controlador del agitador	Applikon	ADI 1032	(0–1000) rpm
Cronómetro	Casio	HS-3	1/100 s - 10 h
Estufa	Precision Scientific	45EG	(0–250) °C
Estufa	Thelco GCA Precision Scientific	16	(0–200) °C
Generador de ozono	Triogen	LAB2B	(0–10.0) g/h O ₃
Medidor de ozono residual	Teledyne Instruments	454	(25–400) g/Nm ³ O ₃
Medidor de pH y oxígeno disuelto	ThermoScientific	Orion Star A216	-2.0 - 20.0, (0–90) mg/L
Motor del agitador	Applikon	P100-310	(0–1000) rpm
Mufla	Nabertherm	LE 4/11 R6	(0–1100) °C
pHmetro	Oakton	RS232	-2.0 - 16.0

Cuadro 3.1. Características de los equipos usados en el proyecto (Continuación)

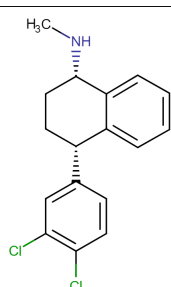
Equipo	Farbicante	Modelo	Ámbito
Planilla calefactora y de agitación magnética	IKA C-MAG	HS7	(100–1500) rpm (50–500) °C
Sensor de ozono ambiental	EcoSensor	EZ-1X	(0.02–0.14) ppm
Sistema de purificación de agua	Millipore Milli-Q Plus	ZD5211584	-
Análisis			
Analizador de COT	Shimadzu	TOC-V CSH/CSN	-
Analizador de toxicidad aguda por bioluminiscencia	Microtox	500	-
Cromatógrafo líquido de alta resolución	Agilent Technologies	Infinity 1290	-
Detector de espectrometría de masas de triple cuadrupolo	Agilent Technologies	6460	-

3.2. Materiales

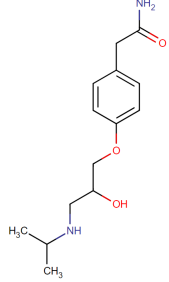

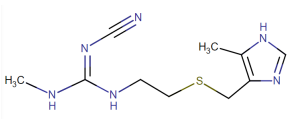
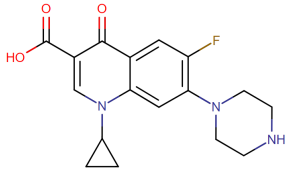
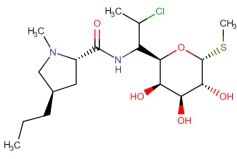
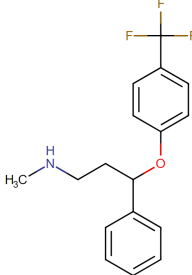
3.2.1. Contaminantes modelo

En el Cuadro 3.2 se detallan la estructura, grupo químico y se resume para que están indicados cada uno de los contaminantes modelo utilizados en el proyecto.

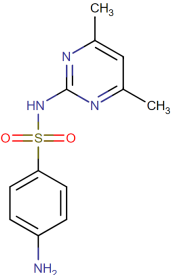
Cuadro 3.2. Descripción de los contaminantes modelo empleadas en el proyecto (European Bioinformatics Institute, 2017; Wishart *et al.*, 2018a,b; Kim *et al.*, 2016)

Compuesto	Estructura	Grupo químico	Indicación
Altrulina		Tetralina sustituida en las posiciones 1 y 4 por un grupo metilamino y por un grupo 3,4-diclorofenilo, respectivamente	Está indicada para el manejo de trastornos depresivos mayores, estrés post-traumático, trastorno obsesivo compulsivo y ataques de pánico

Cuadro 3.2. Descripción de los contaminantes modelo empleadas en el proyecto (European Bioinformatics Institute, 2017; Wishart *et al.*, 2018a,b; Kim *et al.*, 2016) (Continuación)

Compuesto	Estructura	Grupo químico	Indicación
Atenolol		Etanolamina con un grupo químico (4-carbamoilmetilfenoxi) metilo en la posición 1 y un sustituyente N-isopropilo	Está indicada para el tratamiento de hipertensión y arritmias
Carbamazepina		Compuesto tricíclico conformado por una dibenzazepina con un sustituyente carbamoilo en el nitrógeno de la azequina	Usada como anticonvulsivo, en el tratamiento de desórdenes bipolares, trastornos psiquiátricos, y la agresión debida a la demencia
Cimetidina		Guanidina con un sustituyente metilo en la posición 1, un grupo ciano en la posición 2 y un grupo 2-[[[(5-metil-1H-imidazol-4-il) metil] sulfanil] etilo en la posición 3	Inhibe la producción de ácido estomacal, por lo que se usa para el tratamiento de la acidez estomacal, de la dispepsia, de la hiperacidez y de las úlceras pépticas
Ciprofloxacina		Fluoroquinolona con un átomo de flúor en la posición 6, una piperazina en la posición 7, un anillo ciclopropilo en la posición 1 y un ácido carboxílico en la posición 3	Está indicada para el tratamiento de infecciones urinarias, cistitis aguda, prostatitis bacteriana crónica, infecciones del tracto respiratorio, sinusitis aguda, infecciones en la piel, diarrea infecciosa, fiebre tifoidea y gonorrea
Clindamicina		Lincosamida compuesta por un anillo de pirrolidina unida a una piranosa a través de un enlace amida, con un cloro sustituido en la posición 7	Está indicada para el tratamiento de septicemia e infecciones ginecológicas, del sistema respiratorio, de la piel, en huesos y articulaciones
Fluoxetina		Trifluorometilbencenos en cuya estructura contiene un anillo aromático con una sustitución trifluorometilo	Es usada para el tratamiento de trastornos depresivos, bulimia moderada y severa, desorden disfórico premenstrual, ataques de pánico y trastornos de bipolaridad

Cuadro 3.2. Descripción de los contaminantes modelo empleadas en el proyecto (European Bioinformatics Institute, 2017; Wishart *et al.*, 2018a,b; Kim *et al.*, 2016) (Continuación)

Compuesto	Estructura	Grupo químico	Indicación
Sulfametazina		Sulfoamida compuesta por una pirimidina con grupos metilo sustituidos en las posiciones 4 y 6, y un grupo químico 4-aminobenzenosulfoamido en la posición 2	Está indicada para el tratamiento de infecciones bacterianas causantes de bronquitis, postatitis e infecciones en el tracto urinario

En el Cuadro 3.3 se muestran las características de las sustancias empleadas para el desarrollo de la etapa experimental y de análisis.

Cuadro 3.3. Descripción de las sustancias empleadas en el proyecto

Sustancia	Proveedor	Grado
Contaminantes		
Altrulina	Pfizer	Materia prima farmacéutica
Atenolol	Calox	Materia prima farmacéutica
Carbamazepina	Sigma Aldrich	Estándar analítico
Cimetidina	Sigma Aldrich	Estándar analítico
Ciprofloxacina	Sigma Aldrich	Estándar analítico
Clindamicina	Sigma Aldrich	Estándar analítico
Fluoxetina	APOTEX INC. CANADA	Materia prima farmacéutica
Sulfametazina	Sigma Aldrich	Estándar analítico
Reactivos		
Acetona	Merck	Reactivo
Ácido clorhídrico	Merck/Gamma	Reactivo/Técnico
Ácido fórmico	Merck	Reactivo
Agua desionizada tipo I**	NA	Ultrapuro
Diatomita*	NA	NA
Etanol*	NA	NA
Hidróxido de potasio*	NA	Técnico
Hidróxido de sodio	LABQUIMAR	Técnico
Metanol	Merck	Reactivo

Cuadro 3.3. Descripción de las sustancias empleadas en el proyecto (Continuación)

Sustancia	Proveedor	Grado
Óxido de manganeso (IV)	Riedel de Haen	Reactivo
Oxígeno	Praxair	Técnico
Sulfato de hierro heptahidratado	Sigma Aldrich	Reactivo

*Esta sustancia fue entregada en un recipiente sin marca u otra información por el Laboratorio de la Escuela de Ingeniería Química (LEIQ).

**Elaborada en el CICA con el sistema de purificación de agua Millipore Milli-Q Plus modelo ZD5211584.

3.3. Métodos

3.3.1. Matriz de selección de contaminantes

Para el proceso de selección de contaminantes, se optó por emplear el método de “matriz de decisión de ponderaciones iguales” descrito por Chang (2015), como mecanismo de reducción de los contaminantes pre-seleccionados en la propuesta de proyecto de graduación: altrulina, atelonol, carbamazepina, cimetidina, ciprofloxacina, diclofenaco, clindamicina, claritromicina, eritromicina, gemfibrozil, sulfametazina, ketoprofeno, lincomicina, 1,7-dimetilxantina (paraxantina), triclosán-metil, sulfatiazole, florfenicol y fluoxetina. Los contaminantes por estudiar serán únicamente aquellos que cumplen con un mínimo de características deseables o de interés. Los criterios sobre los que se construyó la matriz fueron solubilidad en agua, coeficiente de partición octanol-agua, factor de bioconcentración, coeficiente de partición suelo-agua, persistencia y toxicidad aguda.

3.3.2. Preparación del catalizador

El catalizador se preparó con base en el método de impregnación seca y el procedimiento descrito por Araya Díaz y Arguedas Villa (2013). Se usó sulfato de hierro heptahidratado en proporción másica para obtener 6% de hierro en el catalizador. Para ello, se disolvió la sal de hierro en una cantidad mínima de agua desionizada (alrededor de 1 mL de agua por gramo de diatomita) y se adicionó, lentamente y con agitación, en un recipiente con la diatomita. La mezcla permaneció por al menos 2 h a temperatura ambiente y, posteriormente, se secó por al menos 12 h en una estufa a 135 °C. El producto obtenido de la etapa de secado se calcinó en una mufla por 4 h a 400 °C. Finalmente, se redujo el tamaño de partícula del catalizador haciéndolo pasar por un tamiz de prueba estándar ASTM E-11 malla N° 35.

3.3.3. *Determinación del tiempo mínimo de contacto entre los contaminantes y el catalizador para alcanzar el equilibrio de adsorción*

Se realizó una prueba de adsorción poniendo en contacto, con agitación constante, el catalizador en la mayor concentración a utilizar en el proyecto con los contaminantes modelo. Se cuantificó el cambio de la concentración en el tiempo en un LC-MS/MS.

3.3.4. *Determinación de las condiciones de trabajo: concentración de catalizador y pH*

Se realizaron corridas experimentales de ambos procesos de oxidación a tres valores de pH (4, 7 y 10) y tres valores de concentración de catalizador (1 g/L, 4 g/L y 8 g/L) para el caso de la ozonización catalítica heterogénea, cuantificando el cambio de la concentración inicial de 1 mg/L de los contaminantes modelo, en el tiempo, con un LC-MS/MS. El pH del contenido del reactor se ajustó previo a iniciar la dosificación de ozono por medio de disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio a 1 M cada una. Los parámetros operativos fijos del reactor durante las corridas experimentales se resumen a continuación:

Cuadro 3.4. Parámetros operativos fijos del reactor

Característica/Condición	Descripción
Tipo de reactor	Batch
Intervalo de temperatura (°C)	21 - 22
Agitación (rpm)	500
Flujo de O ₃ de entrada (g/h)	5
Concentración de O ₃ a la entrada (mg/L)	12

3.3.5. *Cuantificación de la concentración de los contaminantes modelo*

La cuantificación de los analitos en las muestras fue realizada por el LAPCO del CICA por medio de cromatografía líquida, de acuerdo con las características y condiciones especificadas en los Cuadros 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8.

Cuadro 3.5. Características del equipo y condiciones cromatográficas de análisis

Característica/Condición	Descripción
Cromatógrafo	Cromatógrafo líquido de alta resolución, marca Agilent Technologies, modelo Infinity 1290
Automuestreador	Marca Agilent Technologies, modelo Infinity HTS G4277A

Cuadro 3.5. Características del equipo y condiciones cromatográficas de análisis (Continuación)

Característica/Condición	Descripción
Bomba binaria	Marca Agilent Technologies, modelo Infinity 1290 G4220A
Detector	Espectrómetro de masas de triple cuadrupolo, marca Agilent Technologies, modelo 6460
Software	MassHunter
Columna	Poroshell 120 EC-C18 (largo 100 mm, diámetro interno 2.1 mm y tamaño de partícula 2.7 μm)
Temperatura de la columna	40 °C
Volumen de inyección	6 μL (Loop de 2 μL)
Fase móvil	Fase A: agua desionizada acidificada al 0.1 % (fracción volumétrica) con ácido fórmico Fase B: metanol acidificado al 0.1 % (fracción volumétrica) con ácido fórmico
Flujo de fase móvil	0.3 mL/min
Modalidad de la fase móvil	Gradiente
Tiempo de corrida	22.1 min
Tiempo de acondicionamiento	5 min

Cuadro 3.6. Composición de la fase móvil en la corrida cromatográfica

Tiempo (min)	Fase A (%)	Fase B (%)
0	70	30
3.0	70	30
18.0	0	100
22.0	0	100
22.1	70	30
27.1	70	30

Cuadro 3.7. Características y condiciones del detector

Característica/Condición	Descripción
Tipo de fuente de ionización	Electrospray (Jet Stream)
Modo de adquisición	Positivo

Cuadro 3.7. Características y condiciones del detector (Continuación)

Característica/Condición	Descripción
Voltaje del capilar	3500 V
Temperatura del gas de secado	250 °C
Flujo del gas de secado	7 L/min
Presión del nebulizador	45 psi
Temperatura del gas de enfoque	250 °C
Flujo del gas de enfoque	11 L/min
Calentador MS1 y MS2	100 °C

Cuadro 3.8. Transiciones y otros parámetros de detección de los contaminantes modelo

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Transición	Fragmentador (V)	Energía de colisión (V)	Tipo de transición
Altrulina	11.22	306 → 129	70	20	q
		306 → 159		20	Q
		306 → 275		3	q
Atenolol	1.06	267 → 74	130	20	q
		267 → 145		20	Q
		267 → 190		15	q
Carbamazepina	9.66	237 → 194	130	20	q
		237 → 192		15	Q
Cimetidina	1.10	253 → 95	90	25	q
		253 → 117		10	q
		253 → 159		5	Q
Ciprofloxacina	2.29	332 → 231	110	35	q
		332 → 314		15	Q
Clindamicina	8.34	505 → 126	110	35	Q
		505 → 457		15	q
		505 → 487		15	q
Fluoxetina	10.74	310 → 44	90	5	Q
		310 → 148		3	q
		310 → 259		10	q
Sulfametazina	2.06	279 → 92	130	20	q
		279 → 124		25	q
		279 → 186		10	Q

Q = transición de cuantificación, q = transición de confirmación

3.3.6. Determinación de la concentración de carbono orgánico total

Los análisis de carbono orgánico total se ejecutaron de acuerdo a lo establecido en el Standard Methods for the Examination of Water (Rice *et al.*, 2017).

3.3.7. Prueba de inhibición de bioluminiscencia en *Vibrio fischeri*

En esta prueba de toxicidad se utilizó un kit de bioensayo de toxicidad aguda Microtox de Modernwater. Los datos de toxicidad se basaron en la disminución de la bioluminiscencia emitida, a longitud de onda máxima de 490 nm, por la bacteria *Vibrio fischeri*, después de 5 y 15 minutos de exposición a diluciones de las muestras con pH entre 6.5 y 8, a temperatura ambiente.

3.3.8. Prueba de inmovilización en *Daphnia magna*

Las pruebas de toxicidad aguda de inmovilización de *Daphnia magna* se realizaron por triplicado, utilizando viales de vidrio de 25 mL y agua reconstituida moderadamente dura para diluciones. Se colocaron diez neonatos de *Daphnia magna* (menos de 24 h) en cada vial, se expusieron a 20 mL de diluciones adecuadas de las muestras y se dejaron en oscuridad a 22 °C. El punto final del bioensayo fue la inmovilidad a las 48 h de exposición, que se supone equivalente a la mortalidad.

3.3.9. Tratamiento de la muestra de agua residual

Ambos tratamientos de ozonización fueron aplicados a una muestra de agua residual tomada del efluente de un hospital de especialización psiquiátrica. El pH de la muestra se ajustó de acuerdo a las condiciones operativas establecidas para cada proceso por medio de disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio a 1 M cada una, y se permitió un tiempo de contacto con el catalizador de hierro-diatomita de al menos 2 h, a temperatura ambiente, en la fracción de la muestra a ser tratada por ozonización catalítica. LAPCO procesó las muestras usando una metodología de extracción en fase sólida y cuantificó el cambio de la concentración de los compuestos en el tiempo con un LC-MS/MS. LCA midió la concentración de carbono orgánico total presente, mientras que LET realizó pruebas de toxicidad aguda de inmovilización de *Daphnia magna*.

Capítulo 4 | Selección de los contaminantes modelo

Siendo el principal objetivo de los procesos de oxidación avanzada la mejora de la calidad de efluentes con la eliminación de contaminantes orgánicos complejos en las etapas de tratamiento terciario de plantas de tratamiento de aguas residuales (Ramalho, 1983), en el proyecto se abordarán únicamente aquellas sustancias que puedan representar un potencial peligro para los ambientes acuáticos.

Por medio de una matriz de decisión conformada por elementos que sugieren características en donde el destino ambiental sean dichos ecosistemas, se excluirán compuestos en los que esta posibilidad sea baja o nula.

4.1. Criterios de selección

Criterio # 1 - Solubilidad en agua

¿Por qué se considera? Indica si es posible o no trabajar el contaminante a las concentraciones de interés del estudio. La solubilidad brinda información sobre la cantidad máxima de compuesto que podría eventualmente encontrarse en agua y, usualmente, se divide en las siguientes categorías (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2000):

- Insoluble: < 0.1 mg/L
- Ligeramente soluble: $(0.1-1)$ mg/L
- Moderadamente soluble: $(1-10)$ mg/L
- Fácilmente soluble: $(10-100)$ mg/L
- Soluble: > 0.1 mg/L

Criterio # 2 - Coeficiente de partición octanol-agua ($\log K_{ow}$)

¿Por qué se considera? Es un indicador relativo de la tendencia de un compuesto orgánico a ser adsorbido en organismos biológicos, dado que expresa la afinidad de un compuesto por el agua o las grasas/lípidos, siendo un parámetro útil para la evaluación del destino ambiental y el impacto de contaminantes (European Parliament and the Council of the European Union, 2008; Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2000). El punto de corte del coeficiente de partición octanol-agua que determina si una sustancia tiene o no el potencial de bioacumularse es el siguiente (European Parliament and the Council of the European Union, 2008):

- Con potencial para bioacumularse: ≥ 4
- Sin potencial para bioacumularse: < 4

Criterio # 3 - Factor de bioconcentración (BCF)

¿Por qué se considera? De igual forma al coeficiente de partición octanol-agua, el factor de bioconcentración indica la tendencia de un compuesto a acumularse en los organismos (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2000). El punto de corte que determina un potencial real de bioacumulación, de acuerdo con el factor de biocencentración, está dado por (European Parliament and the Council of the European Union, 2008):

- Con potencial para bioacumularse: ≥ 500
- Sin potencial para bioacumularse: < 500

Criterio # 4 - Coeficiente de partición suelo-agua ($\log K_{oc}$)

¿Por qué se considera? El coeficiente de partición suelo-agua indica la posibilidad que tiene un compuesto de filtrarse a través del suelo, para introducirse en el agua subterránea, y la forma en que se reparte entre el agua y los sólidos en suspensión o en el sedimento dentro de esta (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2000). La movilidad de un componente en el suelo determina en gran medida el destino ambiental que este tendrá (Monteiro y Boxall, 2010). El coeficiente de partición suelo-agua clasifica en seis categorías la movilidad del suelo (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2000):

- Alta movilidad en el suelo: < 1
- Mediana movilidad en el suelo: 1 - 2
- Moderada movilidad en el suelo: 2 - 3
- Ligera movilidad en el suelo: 3 - 4
- Escasa movilidad en el suelo: 4 - 5
- Inmóvil en el suelo: > 5

Criterio # 5 - Persistencia

¿Por qué se considera? La persistencia de un contaminante en el medio determina en gran medida si el impacto que éste genera es inmediato y puntal, o si tiene la capacidad de trasportarse a través de fronteras internacionales lejos de sus fuentes, incluso a regiones donde nunca se han utilizado o producido, representando una amenaza para el medio ambiente y la salud humana en todo el mundo (European Commission, 2016). La Environmental Protection Agency de los Estados Unidos

ha establecido criterios que clasifican a un compuesto como no persistente, persistente o altamente persistente en agua, suelo o sedimento (Girard, 2014):

- No persistente: $DT_{50} < 60$
- Persistente: $60 \leq DT_{50} \leq 180$
- Muy persistente: $DT_{50} > 180$

Criterio # 6 - Toxicidad aguda (LC_{50} o EC_{50})

¿Por qué se considera? La toxicidad es la base para la identificación del peligro para el medio ambiente acuático de una sustancia, que puede dividirse en cuatro categorías de toxicidad que se establecen según el Sistema Globalmente Armonizado (United Nations, 2017):

- No tóxico: > 100 mg/L
- Baja toxicidad: (10–100) mg/L
- Moderada toxicidad (1–10) mg/L
- Alta toxicidad: < 1 mg/L

4.2. Características de los contaminantes modelo por criterio de selección

En los Cuadros 4.1 y 4.2 se presenta la información de los contaminantes modelo por criterio de selección, y con la cual se asignará los puntajes dentro de la matriz de decisión.

Cuadro 4.1. Solubilidad en agua, coeficiente de partición octanol-agua, coeficiente de partición suelo-agua y factor de bioconcentración de los contaminantes a seleccionar por la metodología de matriz de decisión (The Royal Society of Chemistry, 2015; Chen *et al.*, 2011; Wishart *et al.*, 2018a,b; Isidori *et al.*, 2005; Kołodziejaska *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2015; Martins *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2010; U.S. National Library of Medicine, 2018; Williams *et al.*, 2017)

Contaminante	Solubilidad en agua (mg/L)	Coeficiente de partición suelo-agua ($\log K_{oc}$)	Coeficiente de partición octanol-agua ($\log K_{ow}$)	Factor de bioconcentración (BCF)
Altrulina	45.9 (25 °C)	5.5	4.85	141
Atenolol	13300 (25 °C)	2.7	0.16	1.9
Carbamazepina	17.7 (25 °C)	3.6	2.45	11.4
Cimetidina	9380 (25 °C)	39	0.40	1.2
Ciprofloxacina	30000 (20 °C)	1.6	0.28	15.5
Diclofenaco	2.4 (25 °C)	245	4.51	3
Clindamicina	750000 (25 °C)	70	0.54	6.4
Claritromicina	0.33 (25 °C)	150	3.16	56
Eritromicina	20000 (25 °C)	90	3.06	1.7

Cuadro 4.1. Solubilidad en agua, coeficiente de partición octanol-agua, coeficiente de partición suelo-agua y factor de bioconcentración de los contaminantes a seleccionar por la metodología de matriz de decisión (The Royal Society of Chemistry, 2015; Chen *et al.*, 2011; Wishart *et al.*, 2018a,b; Isidori *et al.*, 2005; Kołodziejaska *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2015; Martins *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2010; U.S. National Library of Medicine, 2018; Williams *et al.*, 2017) (Continuación)

Contaminante	Solubilidad en agua (mg/L)	Coeficiente de partición suelo-agua (log K_{oc})	Coeficiente de partición octanol-agua (log K_{ow})	Factor de bioconcentración (BCF)
Gemfibrozil	11 (25 °C)	430	4.77	3
Sulfametazina	1000 (20 °C)	45.1 a 174	0.14	1.2
Ketoprofeno	51 (22 °C)	287.8	3.12	5.1
Lincomicina	29300 (25 °C)	69	0.20	1.2
Paraxantina	9130 (20 °C)	10	-0.22	12.4
Triclosán-metil	2.3 (25 °C)	4.1	5.07	1170
Sulfatiazole	373 (25 °C)	200 - 97	0.05	3
Florfenicol	3177.3 (25 °C)	205.2	0.19	2.9
Fluoxetina	50000 (25 °C)	5.3	4.1	378

Cuadro 4.2. Tiempo de semidesintegración y ecotoxicidad en *Daphnia magna* y *Vibrio fischeri* de los contaminantes a seleccionar por la metodología de matriz de decisión (The Royal Society of Chemistry, 2015; Chen *et al.*, 2011; Wishart *et al.*, 2018a,b; Isidori *et al.*, 2005; Kołodziejaska *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2015; Martins *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2010; U.S. National Library of Medicine, 2018; Williams *et al.*, 2017)

Contaminante	Tiempo de semidesintegración en días	Ecotoxicidad por <i>D. magna</i>	Ecotoxicidad por <i>V. fischeri</i>
Altrulina	60 días en agua	IND*	IND*
	120 días en suelo		
	542 días en sedimento		
Atenolol	38 días en agua	IND*	IND*
	75 días en suelo		
	338 días en sedimento		
Carbamazepina	38 días en agua	IND*	IND*
	75 días en suelo		
	338 días en sedimento		
Cimetidina	38 días en agua	EC ₅₀ = 349.9 mg/L (48 h, inmovilización)	EC ₅₀ = 458.9 mg/L (5 min, luminiscencia) EC ₅₀ = 375.9 mg/L (15 min, luminiscencia)
	75 días en suelo		
	338 días en sedimento		
Ciprofloxacina	60 días en agua	IND*	IND*
	120 días en suelo		

Cuadro 4.2. Tiempo de semidesintegración y ecotoxicidad en *Daphnia magna* y *Vibrio fischeri* de los contaminantes a seleccionar por la metodología de matriz de decisión (The Royal Society of Chemistry, 2015; Chen *et al.*, 2011; Wishart *et al.*, 2018a,b; Isidori *et al.*, 2005; Kołodziejska *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2015; Martins *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2010; U.S. National Library of Medicine, 2018; Williams *et al.*, 2017) (Continuación)

Contaminante	Tiempo de semidesintegración en días	Ecotoxicidad por <i>D. magna</i>	Ecotoxicidad por <i>V. fischeri</i>
	542 días en sedimento		
Claritromicina	13.8 días en suelo	EC ₅₀ = 25.72 mg/L (24 h, inmovilización)	Sin efecto a 100 mg/L (30 min, luminiscencia)
Clindamicina	13.3 días en suelo	IND*	IND*
Diclofenaco	38 días en agua	EC ₅₀ = 68 mg/L (48 h, inmovilización)	EC ₅₀ = 0.011 mg/L (30 min, luminiscencia)
	75 días en suelo	EC ₅₀ = 0.022 mg/L (48 h, inmovilización)	
	338 días en sedimento		
Eritromicina	12.9 días en suelo	IND*	IND*
Florfenicol	60 días en agua	IND*	EC ₅₀ = más de 65 mg/L (15 min, luminiscencia)
	120 días en suelo		
	217 días en sedimento		
Fluoxetina	60 días en agua	IND*	IND*
	120 días en suelo		
	542 días en sedimento		
Gemibrozil	38 días en agua	EC ₅₀ = 57.1 mg/L (24 h, inmovilización)	EC ₅₀ = 85.74 mg/L (30 min, luminiscencia)
	75 días en suelo	EC ₅₀ = 42.6 mg/L (48 h, inmovilización)	EC ₅₀ = 64.6 mg/L (24 h, luminiscencia)
	338 días en sedimento	EC ₅₀ = 30 mg/L (72 h, inmovilización)	
Ketoprofeno	15 días en agua	IND*	IND*
	30 días en suelo		
	135 días en sedimento		
Lincomicina	4.09 días en suelo	IND*	IND*
Paraxantina	15 días en agua	IND*	IND*
	30 días en suelo		
	135 días en sedimento		
Sulfametazina	38 días en agua	EC ₅₀ = 506.3 mg/L (24 h, inmovilización)	EC ₅₀ = 344.7 mg/L (15 min, luminiscencia)
	75 días en suelo	EC ₅₀ = 174.4 mg/L (48 h, inmovilización)	
	338 días en sedimento	EC ₅₀ = 158.8 mg/L (96 h, inmovilización)	
Sulfatiazole	15 días en agua	EC ₅₀ = 617.7 mg/L (24 h, inmovilización)	EC ₅₀ = más de 1000 mg/L (15 min, luminiscencia)

Cuadro 4.2. Tiempo de semidesintegración y ecotoxicidad en *Daphnia magna* y *Vibrio fischeri* de los contaminantes a seleccionar por la metodología de matriz de decisión (The Royal Society of Chemistry, 2015; Chen *et al.*, 2011; Wishart *et al.*, 2018a,b; Isidori *et al.*, 2005; Kołodziejaska *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2015; Martins *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2010; U.S. National Library of Medicine, 2018; Williams *et al.*, 2017) (Continuación)

Contaminante	Tiempo de semidesintegración en días	Ecotoxicidad por <i>D. magna</i>	Ecotoxicidad por <i>V. fischeri</i>
Triclosán-metil	30 días en suelo	EC ₅₀ = 149.3 mg/L (48 h, inmovilización)	
	135 días en sedimento	EC ₅₀ = 85.4 mg/L (96 h, inmovilización)	
	60 días en agua	IND*	IND*
	120 días en suelo		
	217 días en sedimento		

*IND = información no disponible

4.3. Puntajes de los criterios de selección

Con base en la descripción de los criterios de selección, se construyó la escala de calificación cuyo puntaje por criterio individual va desde uno hasta tres. El código de colores señala que tan deseable es una característica en el contaminante y, con ello, la preferencia que se tendrá para incluirlo en el estudio. La sumatoria de los puntajes de las casillas resaltadas en amarillo será el puntaje corte o mínimo para la inclusión del contaminante en el estudio.

En búsqueda de aquellas sustancias cuyas características faciliten la inserción en ecosistemas acuáticos y el ingreso en los cuerpos de los organismos que lo habitan, la calificación con valor 9 en la zona de puntaje mínimo establece un límite en donde hay mayor viabilidad en términos de solubilidad, coeficientes de partición octanol-agua, suelo-agua y el factor de bioconcentración (European Parliament and the Council of the European Union, 2008; Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2000).

Por su parte, muchos contaminantes, especialmente fármacos, difícilmente se encuentran en el ambiente en concentraciones superiores a 1 mg/L (Mohamed y Paleologos, 2018), restringiendo el interés por los compuestos con valores de toxicidad inferiores a 100 mg/L.

En cuanto a la persistencia, si bien no es deseable la permanencia de contaminantes por periodos prolongados, el estudio ecotoxicológico a nivel agudo (por su naturaleza de evaluar los efectos inmediatos o a corto plazo) amplía el ámbito en que este criterio puede considerarse mediana o altamente deseable (United Nations, 2017).

Característica	Color	Criterio	Puntaje		
			1	2	3
Altamente deseable	Verde				
Medianamente deseable	Amarillo				
No deseable	Naranja				
		Solubilidad en agua (mg/L)	0 - < 1 Insoluble o ligeramente soluble	1 - 10 Moderadamente soluble	> 10 Fácilmente soluble o soluble
		Coefficiente de partición octanol-agua y factor de bioconcentración	Log K _{ow} < 4 & BCF < 500 Bajo potencial para bioacumularse	Log K _{ow} ≥ 4 & BCF < 500 Moderado potencial para bioacumularse	Log K _{ow} ≥ 4 & BCF ≥ 500 Alto potencial para bioacumularse
		Coefficiente de partición suelo-agua (Log K_{oc})	> 4 Movilidad baja	2 - 4 Movilidad moderada	< 2 Movilidad alta
		Persistencia por vida media (días)	<60 No persistente	60 - 180 Persistente	> 180 Muy persistente
		Toxicidad aguda (mg/L)	> 100 No tóxico	1 - 100 Baja a moderada toxicidad	< 1 Alta toxicidad & IND*

Figura 4.1. Escala de calificación de la matriz de selección de contaminantes

4.4. Matriz de selección de contaminantes

Con la información otorgada por los Cuadros 4.1 y 4.2, y escala de puntaje anteriormente mencionada, se construyó la matriz del Cuadro 4.3.

Cuadro 4.3. Matriz de selección de contaminantes

Contaminante	Solubilidad en agua	Log K _{ow} & BCF	Log K _{oc}	DT ₅₀	Toxicidad aguda	Puntaje total
Cimetidina	3	1	3	1	1	9
Diclofenaco*	2	2	2	1	3	10
Clindamicina	3	1	3	1	3	11
Claritromicina	1	1	1	1	2	6
Gemfibrozil*	3	2	2	1	2	10
Sulfametazina	3	1	3	1	1	9
Ketoprofeno	3	1	2	1	3	10
Lincomicina	3	1	3	1	3	11
Paraxantina	3	1	3	1	3	11
Triclosán-metil	2	3	3	2	3	13
Sulfatiazole	3	1	3	1	2	10
Florfenicol*	3	1	2	2	2	10
Altrulina	3	2	1	2	3	11
Atenolol	3	1	2	1	3	10
Carbamazepina	3	1	2	1	3	10
Eritromicina	3	1	1	1	3	9
Fluoxetina	3	2	1	2	3	11

Los contaminantes señalados con (*) hacen referencia a que su inyección en el LC-MS/MS debe ser en modo de adquisición negativo

Exceptuando el caso de la claritromicina, todos los contaminantes cumplen con el puntaje mínimo para ser incluidos en el estudio. Posteriormente son excluidos del estudio diclofenaco, gemfibrozil, florfenicol, triclosán-metil, ketoprofeno, paraxantina, lincomicina, eritromicina y sulfatiazole por no contar con suficiente masa del estándar analítico para toda la investigación y/o para evitar la doble inyección de las muestras en el LC-MS/MS en modo de adquisición negativo.

En resumen, se incluyen en el estudio los siguientes compuestos: altrulina, atenolol, carbamazepina, cimetidina, ciprofloxacina, clindamicina, fluoxetina y sulfametazina.

Capítulo 5 | Características del sistema catalizador-soporte

5.1. Antecedentes, preparación y caracterización del catalizador

La Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica ha participado activamente en el desarrollo e investigación de catalizadores para su incorporación a procesos de oxidación avanzada, y así mejorar el desempeño de los sistemas.

En una investigación realizada por Durán *et al.* (2013) se encontró que un catalizador de hierro impregnado en un soporte de diatomita logró la remoción de más del 90 % del contaminante modelo utilizado en el estudio (CI Reactive Red 191) por medio de reacciones Fenton heterogéneas. Posteriormente, (García-Herrera, 2014) realizó una caracterización de dicho catalizador por medio de la evaluación de su desempeño en reacciones de ozono aplicadas en reactores Batch, usando como contaminante modelo el tinte Colron Red SD38B. Finalmente, Ulloa Ovares (2019) desarrolló una investigación en torno al mismo catalizador con el objetivo evaluar su desempeño en forma pelletizada dentro de reactores de lecho fijo y lecho fluidizado en procesos tipo Fenton.

Como se describió en la sección de metodología, en este estudio se utilizó el sistema catalizador-soporte de hierro impregnado en diatomita mencionado con anterioridad. A continuación, se analizan y describen los elementos y características en torno a este catalizador:

5.1.1. Componente activo

Como es bien sabido, muchos metales de transición, comúnmente Fe, Mn, Co, Cr, Ni y Zn, son ampliamente utilizados para recubrir materiales inertes con la finalidad de generar elementos que aumenten la velocidad de la reacción del medio en el que se encuentren (Baerns, 2004). La razón más importante por la que los metales de transición funcionan como catalizadores es debido a su capacidad de prestar o retirar electrones de otros agentes en el medio de reacción, en virtud de su orbital d incompleto, así como su capacidad de adsorber otras sustancias en su superficie y activarlas en el proceso (Baerns, 2004; Unnikrishnan y Srinivas, 2016).

Aunque algunas fuentes en bibliografía coinciden y sugieren en que la actividad catalítica del cobalto es superior respecto al resto de metales de transición anteriormente mencionados, el hierro se emplea de forma generalizada como material de recubrimiento para la preparación de cataliza-

dores por ser relativamente barato, altamente disponible, más selectivo y funcional en un rango de temperaturas más amplio en comparación al cobalto (Baerns, 2004; Moulijn *et al.*, 1993).

5.1.2. Soporte

Con requerimientos de área superficial elevada, alta dispersión del componente activo y estabilización del mismo en los soportes de los catalizadores, la diatomita representa una opción adecuada para cumplir esta función dada su alta porosidad, su baja densidad y por ser químicamente inerte ante gran cantidad de compuestos (Izquierdo *et al.*, 2004).

Las diatomeas son algas microscópicas unicelulares con paredes compuestas por sílice en estado amorfo e hidratado que, al morir la célula, el material orgánico que la compone se destruye dejando el esqueleto de sílice (Alfaro-Vargas, 2007). La diatomita viene siendo entonces la roca sílicea de origen sedimentario (ver Figura 5.1), inerte y de baja toxicidad que, además de la sílice, ésta presenta pequeñas cantidades de componentes inorgánicos como aluminio, hierro, amonio, metales alcalinos y otros constituyentes menores (Alfaro-Vargas, 2007; Bakr, 2010). La superficie de la sílice contiene muchos grupos silanol sumamente activos que pueden reaccionar con muchos contaminantes mediante la formación de enlaces de hidrógeno (Xu *et al.*, 2015).

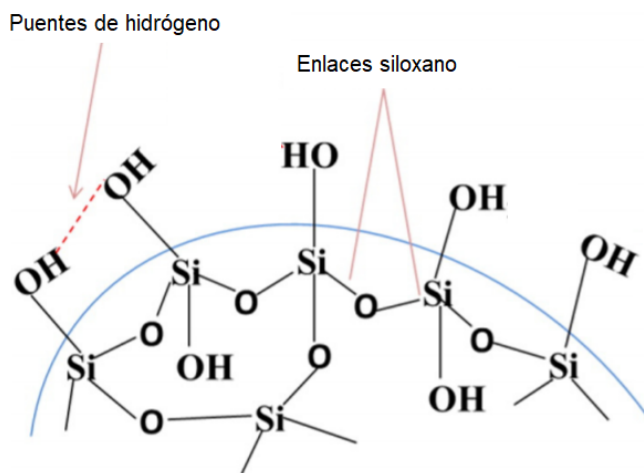


Figura 5.1. Estructura de la superficie de la diatomita representada por los enlaces y grupos de silanol presentes (Xu *et al.*, 2015)

En Costa Rica existen cerca de diez depósitos de diatomita, siendo los más grandes aquellos que se encuentran en Lomas Camastro y Cañas Dulces en Guanacaste (Alfaro-Vargas, 2007). Parte aplicaciones en las que se desempeña este material incluyen operación de filtración, absorción de

sustancias químicas, elaboración de pulidores y fabricación de materiales aislantes (Bakr, 2010; Izquierdo *et al.*, 2004).

5.1.3. Precursor del componente activo

En la preparación del catalizador una sal de sulfato fue utilizada como precursor de hierro. La escogencia de un adecuado precursor del metal es otro elemento crítico en la preparación de todo catalizador, ya que se asocia a características como el nivel de dispersión del metal en la superficie del soporte y, por ende, a la actividad catalítica (Serp y Machado, 2015). También debe considerarse la posibilidad de envenenamiento del catalizador en la etapa de impregnación como consecuencia de los aniones asociados a la sal del metal de transición, de allí que muchas veces se prefieran sales de nitrato, en donde los aniones residuales son eliminados tras el proceso de calcinación, y no sales de sulfato y cloruro que pueden potencialmente dejar restos de cloro y sulfuro (Oliveira *et al.*, 2003; Serp y Machado, 2015; Vergara-Sánchez *et al.*, 2009). El principal problema con el que cuentan las sales de nitrato es que no poseen buena dispersión, a diferencia de las sales de sulfatos, viendo su actividad catalítica reducida (Yan *et al.*, 2018).

5.1.4. Tamaño de partícula

El tamaño de partícula fue reducido a las dimensiones de esferas de alrededor de 0.5 mm. El efecto del tamaño de partícula en sistemas catalíticos puede interpretarse en términos del área superficial. Generalmente, entre más pequeño el tamaño de partícula, mayor será el área superficial y, por ende, la disponibilidad de sitios activos para llevar a cabo la reacción (Perego y Villa, 1997; Thiruvengkatachari *et al.*, 2008). En reacciones con catalizadores sólidos, las resistencias a la difusión interna (intrafase) pueden eliminarse mediante la reducción del tamaño de partícula del catalizador, mientras que las resistencias de difusión externas pueden eliminarse aumentando la velocidad de la corriente de alimentación a través del lecho de catalizador y reduciendo el tamaño de partícula (Gültekin, 2013).

5.1.5. Composición, morfología y reutilización

En una investigación de Durán *et al.* (2013) se realizó la caracterización de este catalizador en torno a su composición, capacidad de adsorción, morfología, potencial reutilización y desempeño en la degradación de un colorante textil.

Por medio de un análisis por ICP determinaron que la concentración de hierro en la diatomita natural incrementó de 0.221 % (fracción másica) a 7.4 % (fracción másica) posterior al tratamiento.

Posteriormente, de estudios de adsorción encontraron que la capacidad de adsorción del catalizador modificado resultó 10 veces mayor en comparación con su contraparte sin modificar (de $q_m = 2.3$ mg/g a $q_m = 24.4$ mg/g), un fenómeno atribuible al aumento tanto en la afinidad superficial como en el área de superficie disponible de diatomita.

Del análisis XRD y SEM (ver Figuras 5.2 y 5.3) concluyeron que tanto la estructura cristalina como la morfología de la diatomita no sufrieron modificaciones o cambios significativos posterior a la realización del tratamiento con hierro.

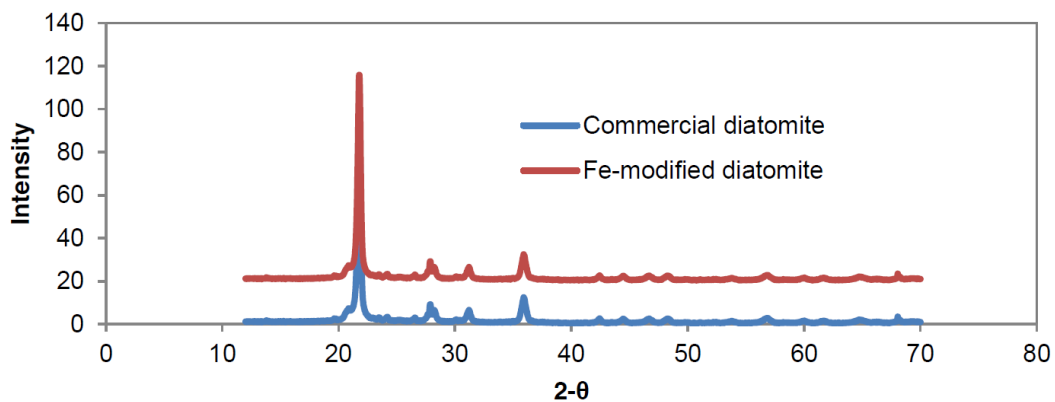


Figura 5.2. Análisis XRD de la diatomita comercial y la modificada con hierro (Durán *et al.*, 2013)

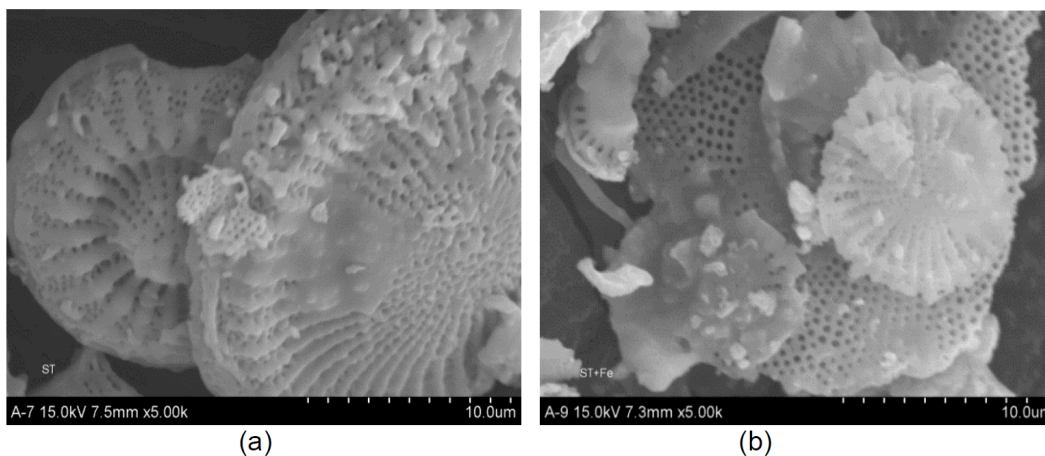


Figura 5.3. Micrográficas SEM de la diatomita comercial (a) y la modificada con hierro (b) (Durán *et al.*, 2013)

Por último, el catalizador fue sometido a ciclos de uso continuos para evaluar la capacidad de ser reutilizado y determinar el nivel de hierro lixiviado en el proceso. Ante cuatro ciclos de uso consecutivo

no encontraron signos de desactivación del catalizador; no obstante, durante el proceso se perdió alrededor del 21 % del hierro impregnado (ver Figura 5.4).

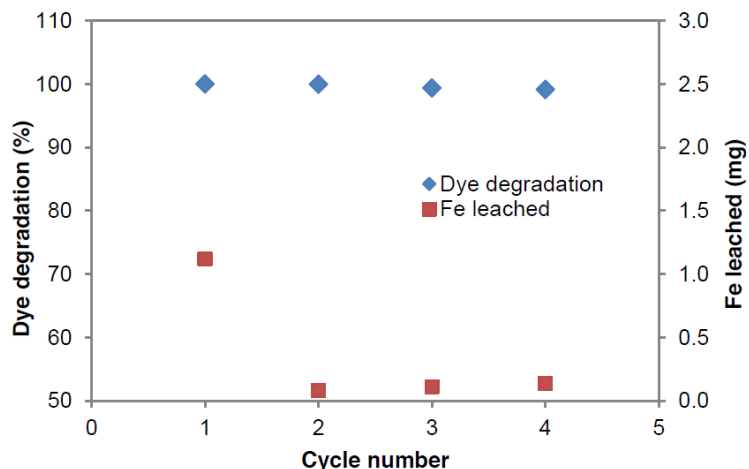


Figura 5.4. Eficiencia de degradación del colorante y masa de hierro lixiviado durante los cuatro ciclos consecutivos de utilización del catalizador de hierro-diatomita (Durán *et al.*, 2013)

5.2. Adsorción de los contaminantes modelo en el catalizador de hierro-diatomita

Un requisito fundamental en el estudio de sistemas de catálisis heterogénea es el de definir de forma independiente el aporte al desempeño en la remoción de los contaminantes del medio por acción de las reacciones químicas involucradas en el proceso sobre el efecto de la adsorción en la superficie del catalizador sólido.

Para identificar dicho punto de inflexión del proceso, se determinó el tiempo mínimo de contacto catalizador-contaminantes modelo de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo de metodología, para aislar, de la etapa de cuantificación, el cambio en la concentración de los analitos debido a fenómenos de adsorción, de la remoción atribuible al proceso de oxidación avanzada aplicado en este proyecto.

Los resultados obtenidos (ver Figura 5.5) sugieren que los analitos que más lentamente llegan al equilibrio de adsorción (altrulina, atenolol y clindamicina) requieren de un tiempo mínimo de contacto con el catalizador de 30 minutos, que corresponde al periodo en donde las mediciones de los contaminantes en el tiempo poseen coeficientes de variación inferiores al 15%, el valor de referencia común de precisión en un LC-MS/MS (Lee, 2012)

En este punto, y considerando el criterio anteriormente mencionado, se puede asumir que la car-

bamazepina y la sulfametazina no se ven adsorbidas al catalizador, mientras que en el caso de la altrulina, el atenolol y la clindamicina la remoción es del 71%, 70% y 93%, respectivamente. Finalmente, para el caso de la cimetidina, la ciprofloxacina y la fluoxetina se tiene que al cabo de 30 minutos estos compuestos se adsorben en su totalidad al catalizador.

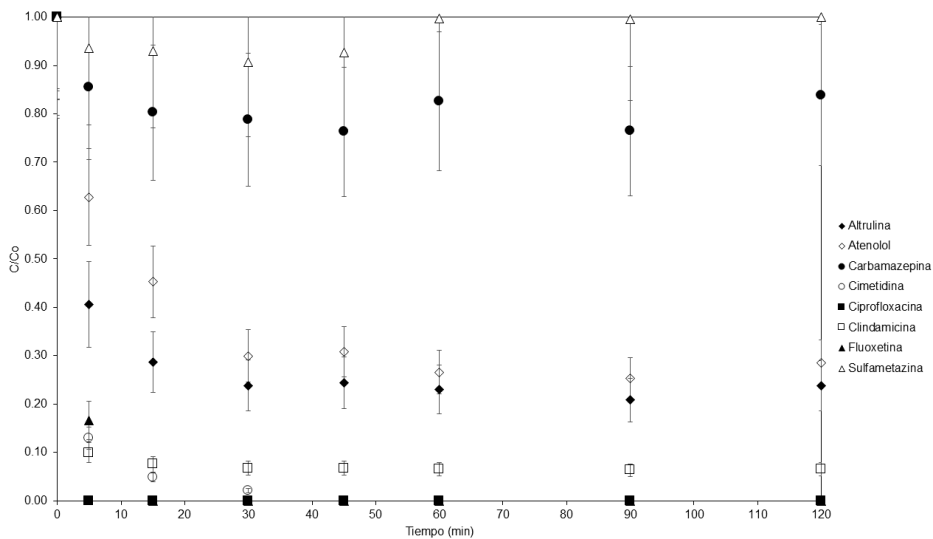


Figura 5.5. Variación de concentración de los contaminantes modelo respecto al tiempo de contacto con el catalizador de hierro-diatomita

Capítulo 6 | Selección de condiciones operativas del reactor

En búsqueda de las mejores condiciones de remoción de los contaminantes modelo, se puso en marcha el sistema de reacción con el objetivo de estudiar el desempeño de ambos tipos de ozonización a distintos pH, y diferentes concentraciones de catalizador en el caso exclusivo del proceso catalítico. Para cada condición se comparó la velocidad de reacción y la degradación hacia el final del tiempo de reacción.

6.1. Estudio cinético de la degradación de los contaminantes modelo

Para determinar la constante de velocidad de reacción, tres modelos cinéticos fueron usados en el ajuste de los datos experimentales: primer orden (Ecuación 6.1), segundo orden (Ecuación 6.2) y de Chan (Ecuación 6.3).

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \quad (6.1)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (6.2)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (6.3)$$

Siendo C_0 y C_t la concentración en los tiempos 0 y t , k_1 la constante de velocidad de reacción del modelo cinético de primer orden, k_2 la constante de velocidad de reacción del modelo cinético de segundo orden, ρ y σ dos constantes características del modelo cinético de Chan que serán explicadas en brevedad.

De acuerdo con Tony *et al.* (2015), la degradación de contaminantes orgánicos asociada a reacciones de oxidación puede describirse por medio de dos tipos de modelos cinéticos: estequiométricos, de mayor exactitud y complejidad, o de caja negra, ecuaciones más simples que surgen como una alternativa para modelar de forma directa la conversión de reactivos a productos finales, sin consideración de fases intermedias, y utilizando principalmente cinéticas de primer orden como referencia. Adicional a esto, otras investigaciones en donde se determinan las constantes cinéticas de fármacos

degradados por acción de procesos de oxidación avanzada (ej. ozonización, Fenton, UV, sonólisis, entre otras) sugieren que estos siguen comportamientos de modelos cinéticos de primer, pseudo-primer y segundo orden (Huber, 2004; Kanakaraju *et al.*, 2018). Por ello, se opta por incluir en el estudio cinético los modelos de primer y segundo orden para determinar las constantes de velocidad de reacción a partir de ellos.

Para el caso del modelo cinético de Chan, si bien fue desarrollado para explicar la remoción de atrazina sometida a un proceso de oxidación avanzada tipo Fenton (Chan y Chu, 2003), podría no ser excluyente en describir la degradación de otros compuestos orgánicos sometidos a otros tipos de oxidación avanzada, dado que los parámetros de los que depende la expresión matemática son la velocidad inicial de reacción y la máxima conversión.

Una característica importante que encontró este modelo es que la degradación ocurre en dos etapas: una primera etapa en donde la remoción es rápida durante los primeros minutos de reacción, seguida de una más lenta durante el tiempo restante de reacción. En este modelo ρ y σ son esas dos constantes cinéticas que caracterizan estas dos etapas. Cuando la Ecuación 6.3 se expresa de forma lineal, el recíproco de ρ corresponde a la velocidad inicial de reacción, mientras que el recíproco de σ corresponde a la máxima conversión que puede ser alcanzada al finalizar el tiempo de reacción, como se observa en la representación gráfica de la Figura 6.1.

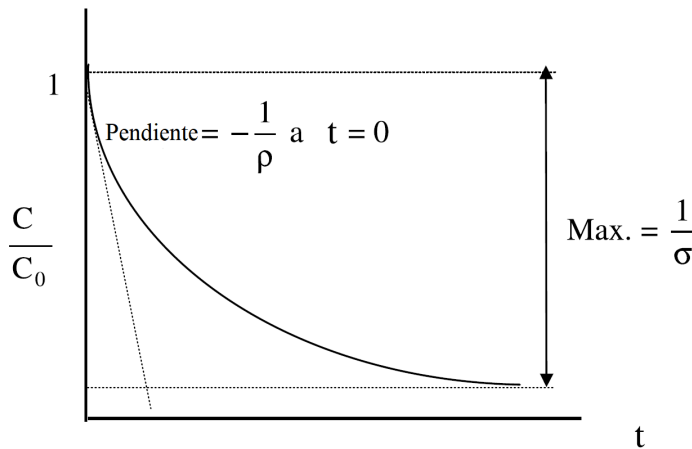


Figura 6.1. Representación gráfica de la forma lineal del modelo de Chan (Chan y Chu, 2003)

6.1.1. Ozonización convencional

A continuación, se presentan las curvas de degradación de la altrulina, el atenolol, la carbamazepina, la cimetidina, la ciprofloxacina, la clindamicina, la fluoxetina y la sulfametazina, a diferentes pH y ajustes de modelos cinéticos, para el proceso de ozonización convencional.

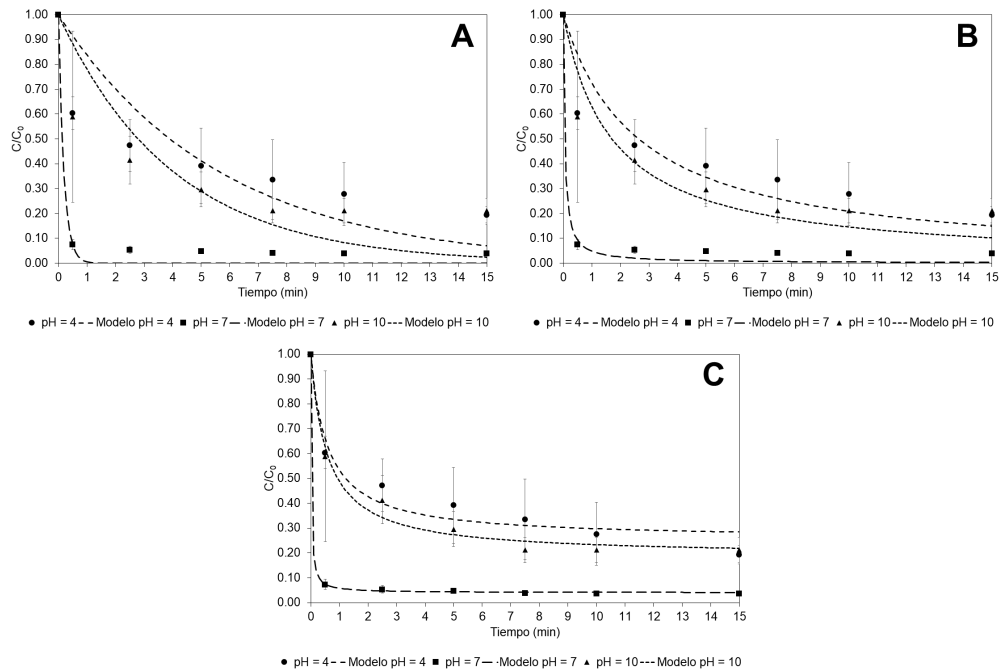


Figura 6.2. Remoción de atrulina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden (A), segundo orden (B) y Chan (C)

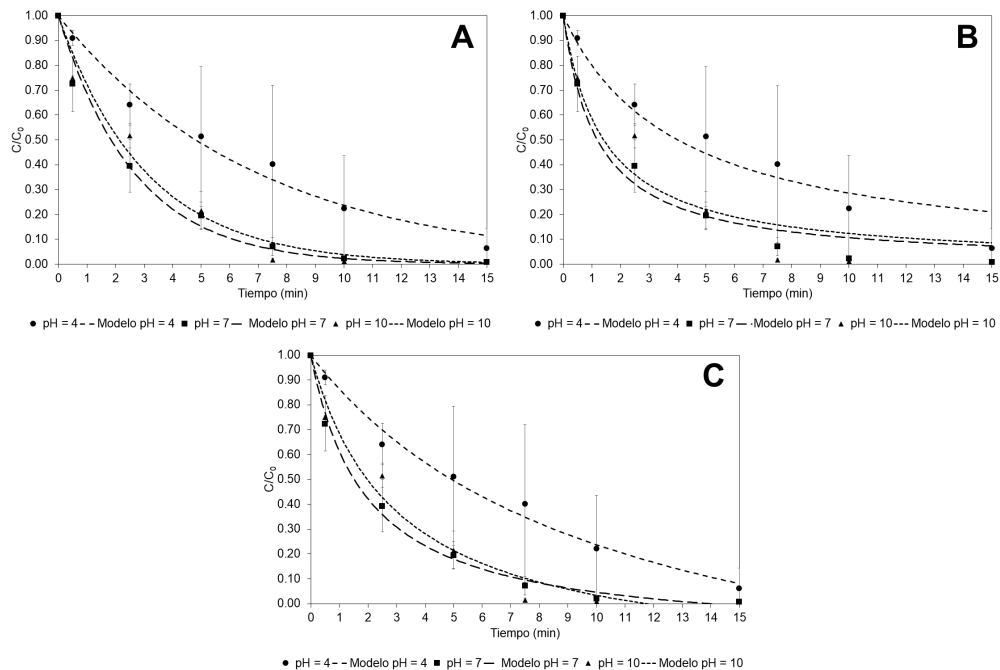


Figura 6.3. Remoción de atenolol en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden (A), segundo orden (B) y Chan (C)

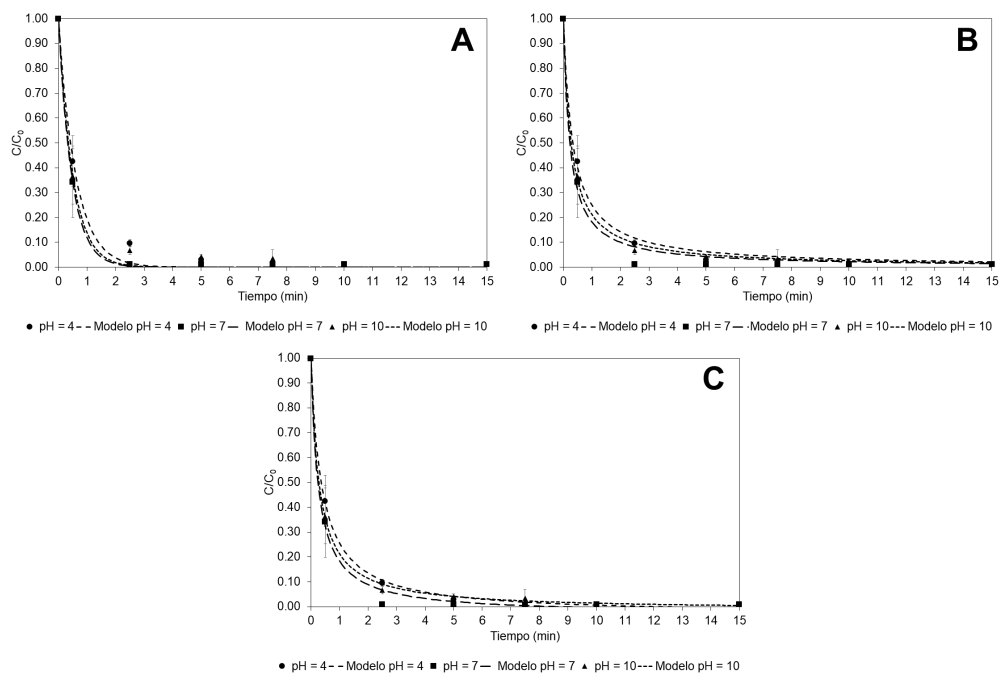


Figura 6.4. Remoción de carbamazepina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden (A), segundo orden (B) y Chan (C)

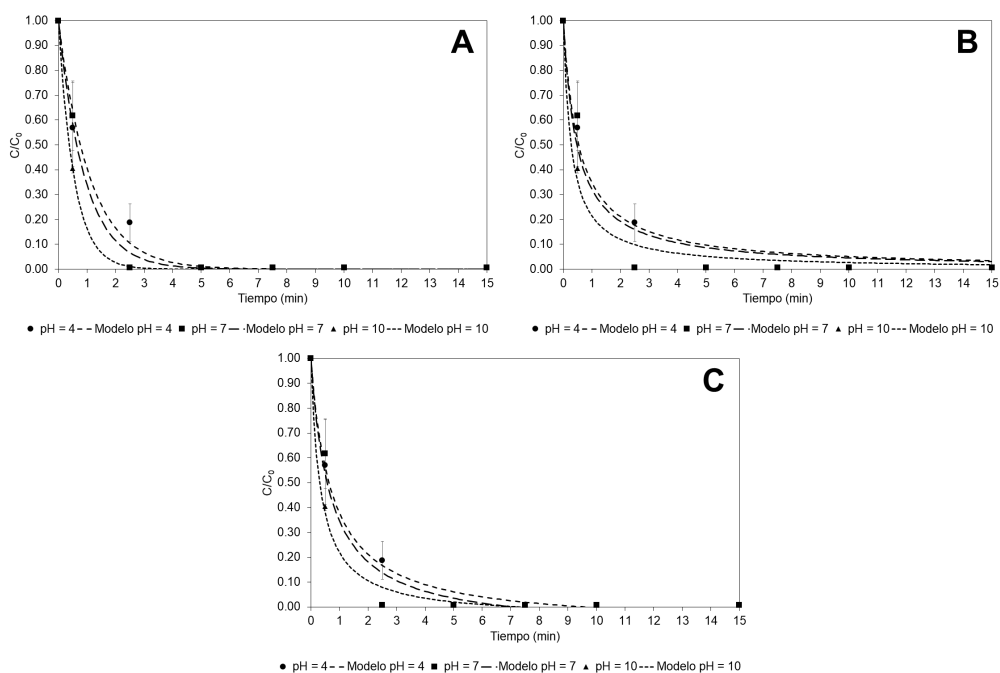


Figura 6.5. Remoción de cimetidina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden (A), segundo orden (B) y Chan (C)

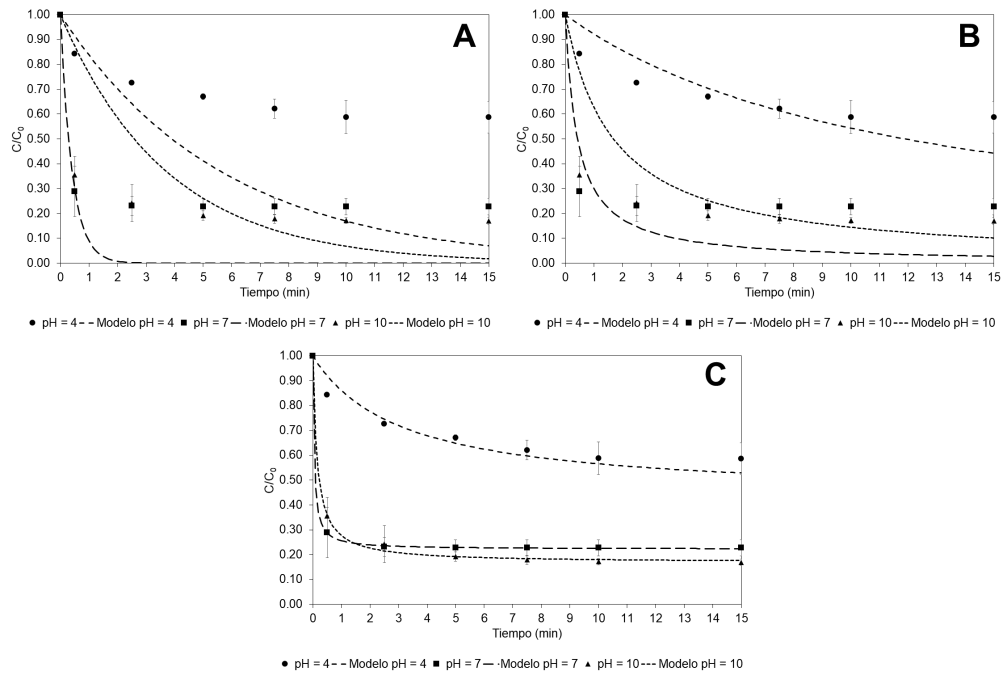


Figura 6.6. Remoción de ciprofloxacina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden (A), segundo orden (B) y Chan (C)

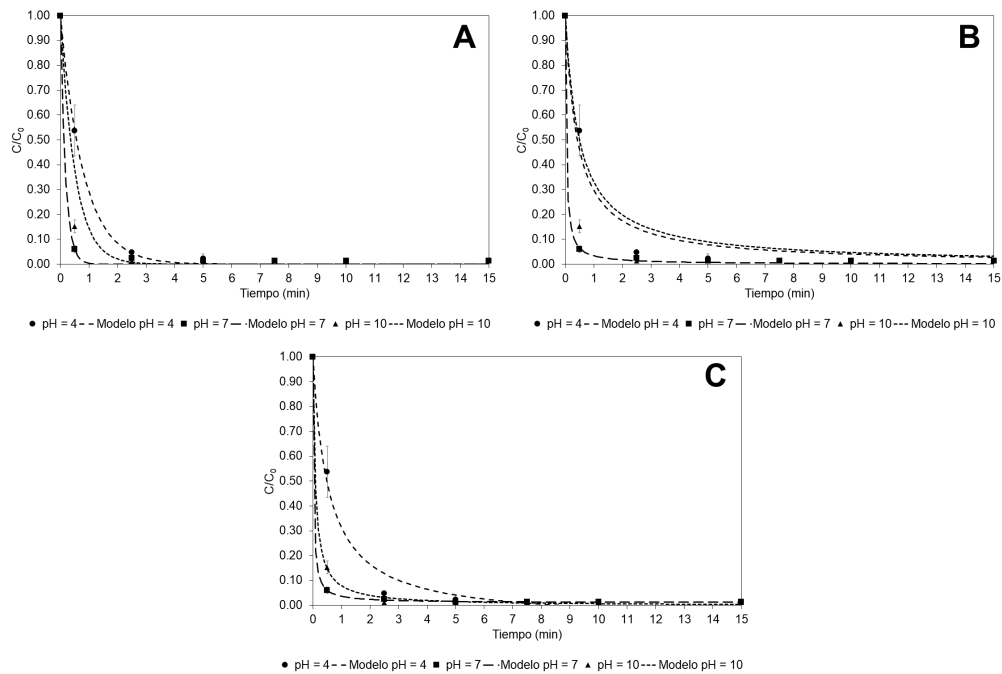


Figura 6.7. Remoción de clindamicina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden (A), segundo orden (B) y Chan (C)

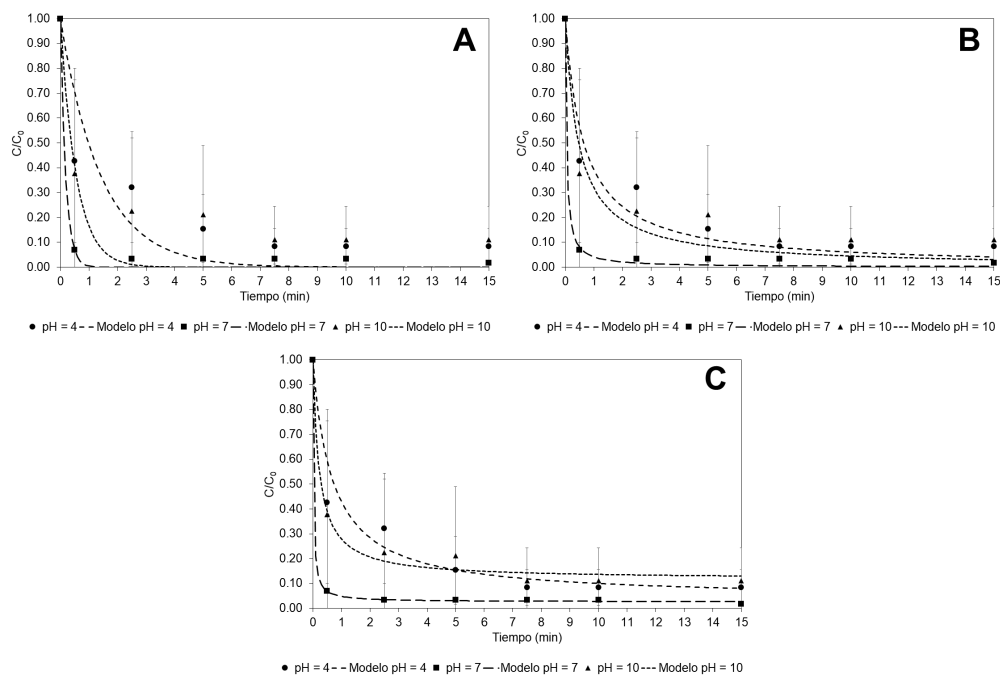


Figura 6.8. Remoción de fluoxetina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden (A), segundo orden (B) y Chan (C)

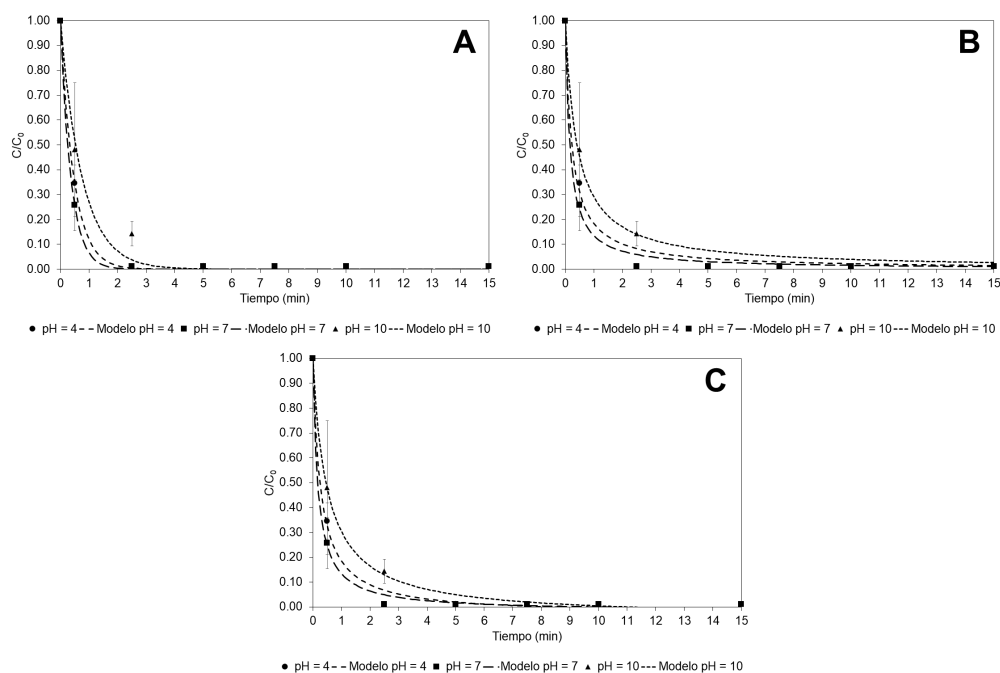


Figura 6.9. Remoción de sulfametazina en el proceso de ozonización convencional a distintos pH iniciales. Modelos de primer orden (A), segundo orden (B) y Chan (C)

Los parámetros cinéticos de cada modelo se determinaron mediante una regresión no lineal usando el programa computacional de análisis numérico Polymath 6.0. A excepción de los valores para la constante de velocidad inicial de reacción dada por el modelo de Chan (que pueden encontrarse más adelante en este capítulo), los parámetros cinéticos obtenidos de la regresión no lineal de los datos experimentales se resumen en la sección B de apéndices.

De la representación visual de los resultados se puede observar que los contaminantes modelo mostraron una disminución inicial rápida de la concentración, seguida de una disminución más lenta hacia el final del tiempo de reacción. Del ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos se obtienen valores de varianza (s^2) y de la raíz de la desviación cuadrática media (RMSD) pequeños, inclusive del mismo orden de magnitud entre un modelo y otro para una gran mayoría de las moléculas. No obstante, cuando se comparan los coeficientes de correlación (R^2) de los tres modelos cinéticos, se tiene que el modelo de Chan es el que mejor se ajusta al comportamiento de los datos obtenidos en la etapa experimental, con valores para este coeficiente que se encuentran por encima de 0.9 en todas las moléculas para las tres condiciones de pH. Para los modelos cinéticos de primer y segundo orden este parece no ser el caso, dado que no logran representar de forma adecuada el comportamiento de algunas moléculas bajo ciertas condiciones específicas de pH.

El problema se hace más evidente cuando el cambio en la concentración de los contaminantes tiene una caída abrupta hasta un punto en el que la remoción no es completa, para después dar lugar a la estabilización de esta variable en el tiempo. Esto podría deberse a que las expresiones matemáticas de los modelos de una sola etapa o fase usualmente describen relaciones de directa proporcionalidad entre las tasas de remoción y la concentración remanente de los compuestos.

Algunos ejemplos en donde se puede observar este fenómeno para el modelo cinético de primer orden es en la altrulina a pH = 4 (Figura 6.2, A) cuyo coeficiente de correlación es de 0.6393, o en la ciprofloxacina a pH = 4 y pH = 7 (Figura 6.6, A y B), en donde los valores son de 0.6492 y 0.4822, respectivamente; mientras que el caso más evidente para el modelo cinético de segundo orden es en la ciprofloxacina a pH = 7 (Figura 6.6, B) cuyo coeficiente de correlación es de 0.6736.

6.1.2. Ozonización catalítica heterogénea

A continuación, se presentan las curvas de degradación de la altrulina, el atenolol, la carbamazepina, la cimetidina, la ciprofloxacina, la clindamicina, la fluoxetina y la sulfametazina, a diferentes pH, concentraciones de catalizador y ajustes de modelos cinéticos para el proceso catalítico heterogéneo.

Nota: ADSORBIDO se refiere a aquellos analitos que fueron removidos en su totalidad en la etapa de equilibrio de adsorción con el catalizador.

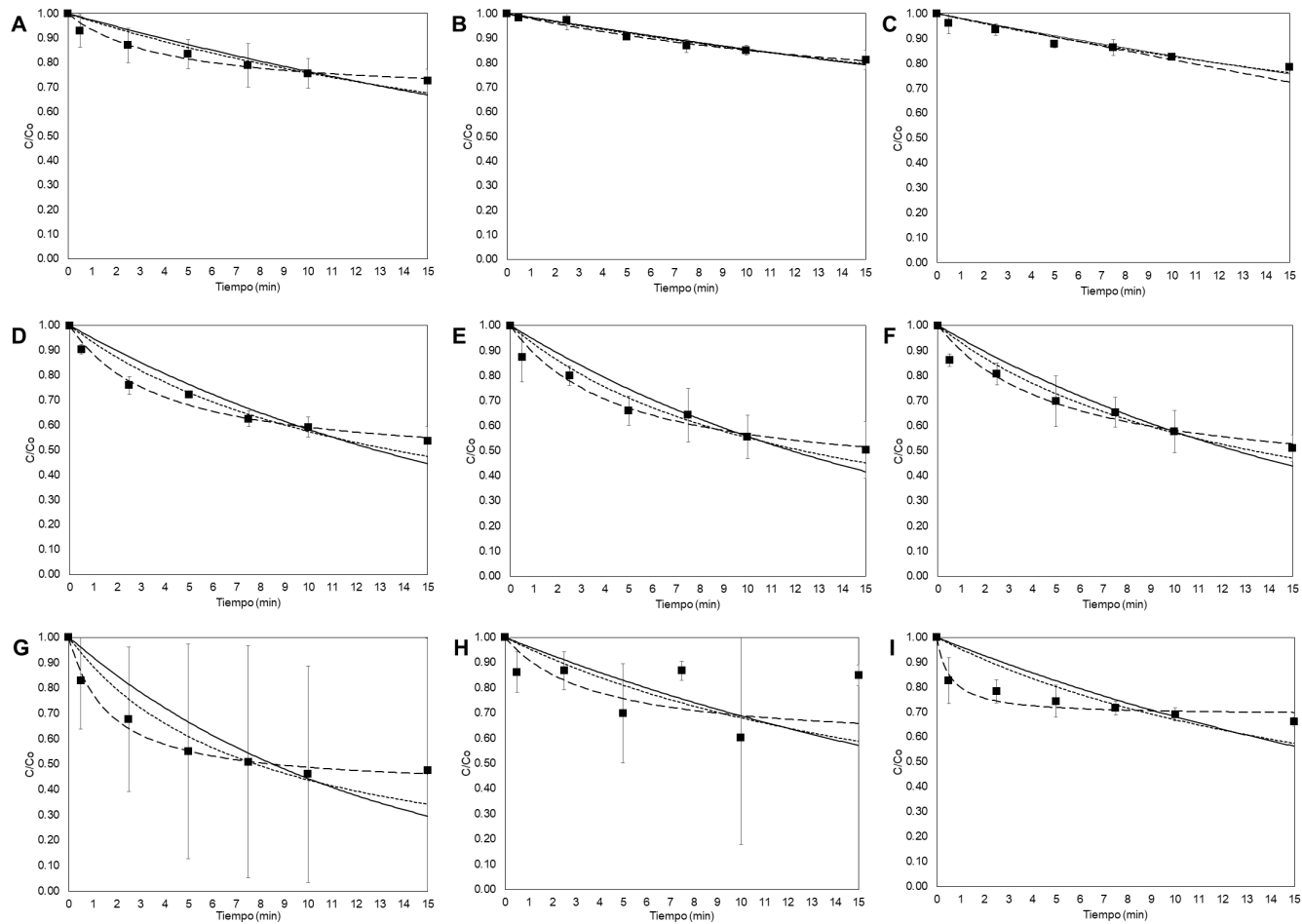


Figura 6.10. Remoción de altrulina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador. A = 8 g/L y pH 4, B = 8 g/L y pH 7, C = 8 g/L y pH 10, D = 4 g/L y pH 4, E = 4 g/L y pH 7, F = 4 g/L y pH 10, G = 1 g/L y pH 4, H = 1 g/L y pH 7, I = 1 g/L y pH 10. Modelos de primer orden (línea sólida), segundo orden (línea punteada) y Chan (línea discontinua)

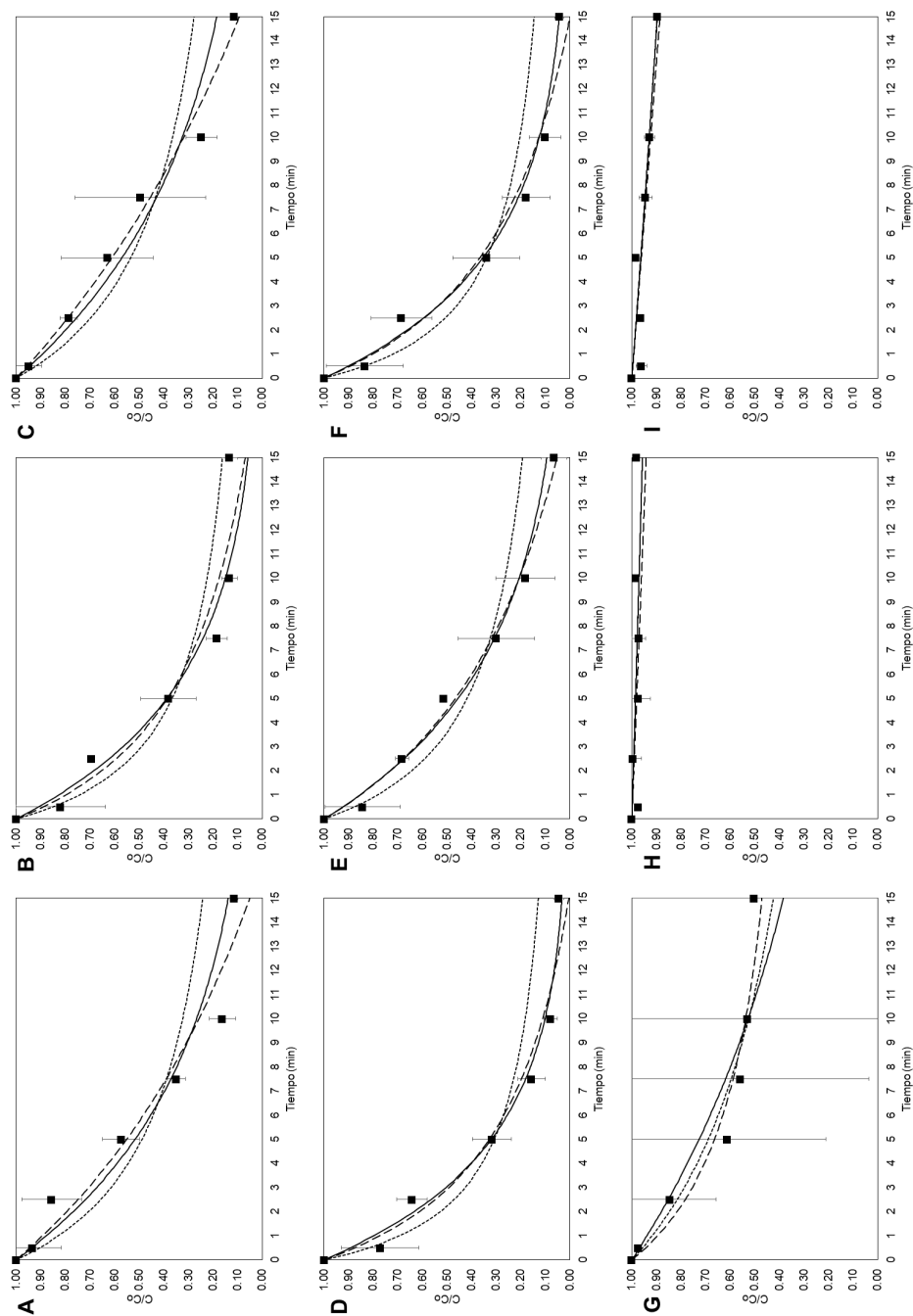


Figura 6.11. Remoción de atenolol en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador. A = 8 g/L y pH 4, B = 8 g/L y pH 7, C = 8 g/L y pH 10, D = 4 g/L y pH 4, E = 4 g/L y pH 7, F = 4 g/L y pH 10, G = 1 g/L y pH 4, H = 1 g/L y pH 7, I = 1 g/L y pH 10. Modelos de primer orden (línea sólida), segundo orden (línea punteada) y Chan (línea discontinua)

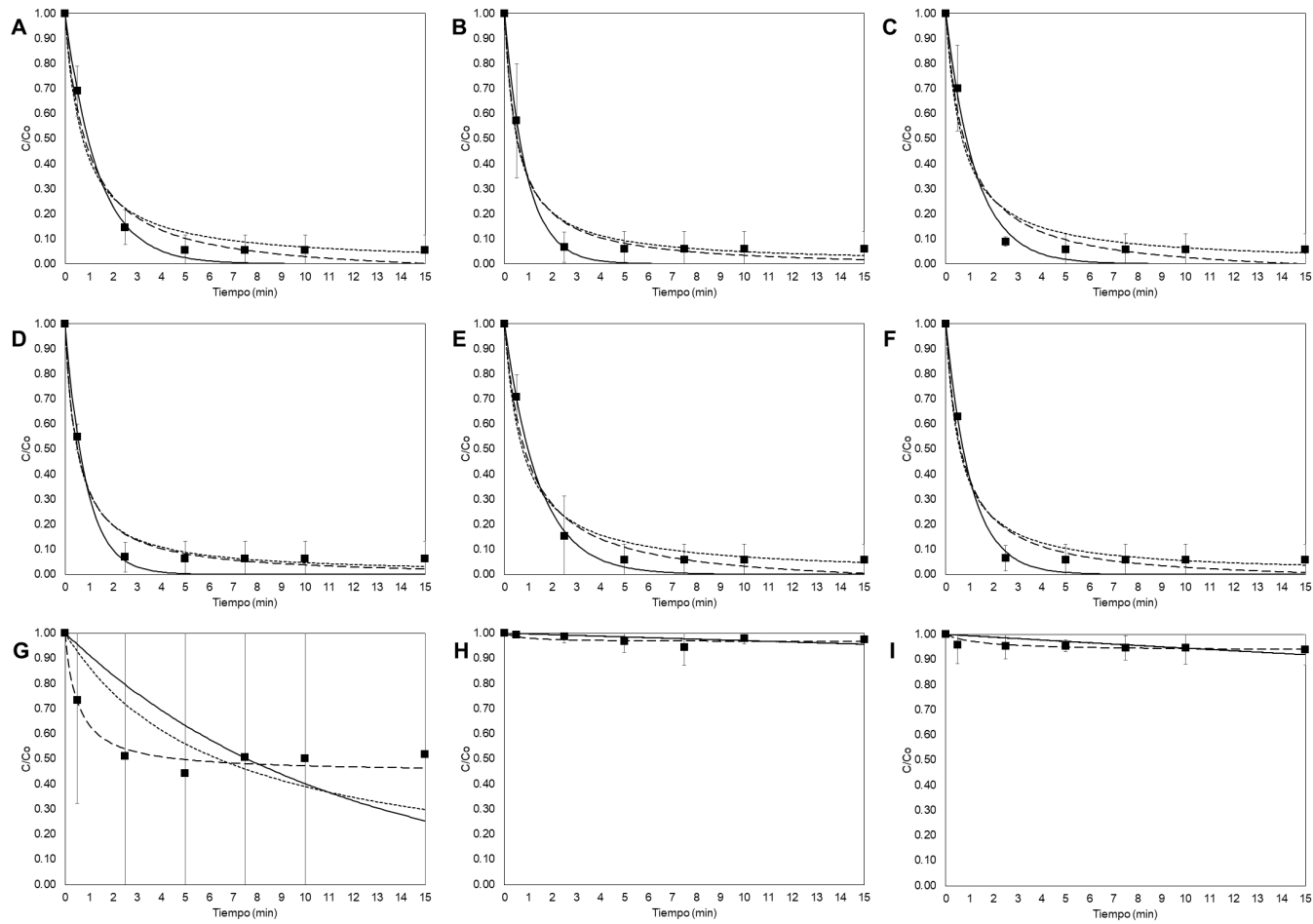


Figura 6.12. Remoción de carbamazepina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador. A = 8 g/L y pH 4, B = 8 g/L y pH 7, C = 8 g/L y pH 10, D = 4 g/L y pH 4, E = 4 g/L y pH 7, F = 4 g/L y pH 10, G = 1 g/L y pH 4, H = 1 g/L y pH 7, I = 1 g/L y pH 10. Modelos de primer orden (línea sólida), segundo orden (línea punteada) y Chan (línea discontinua)

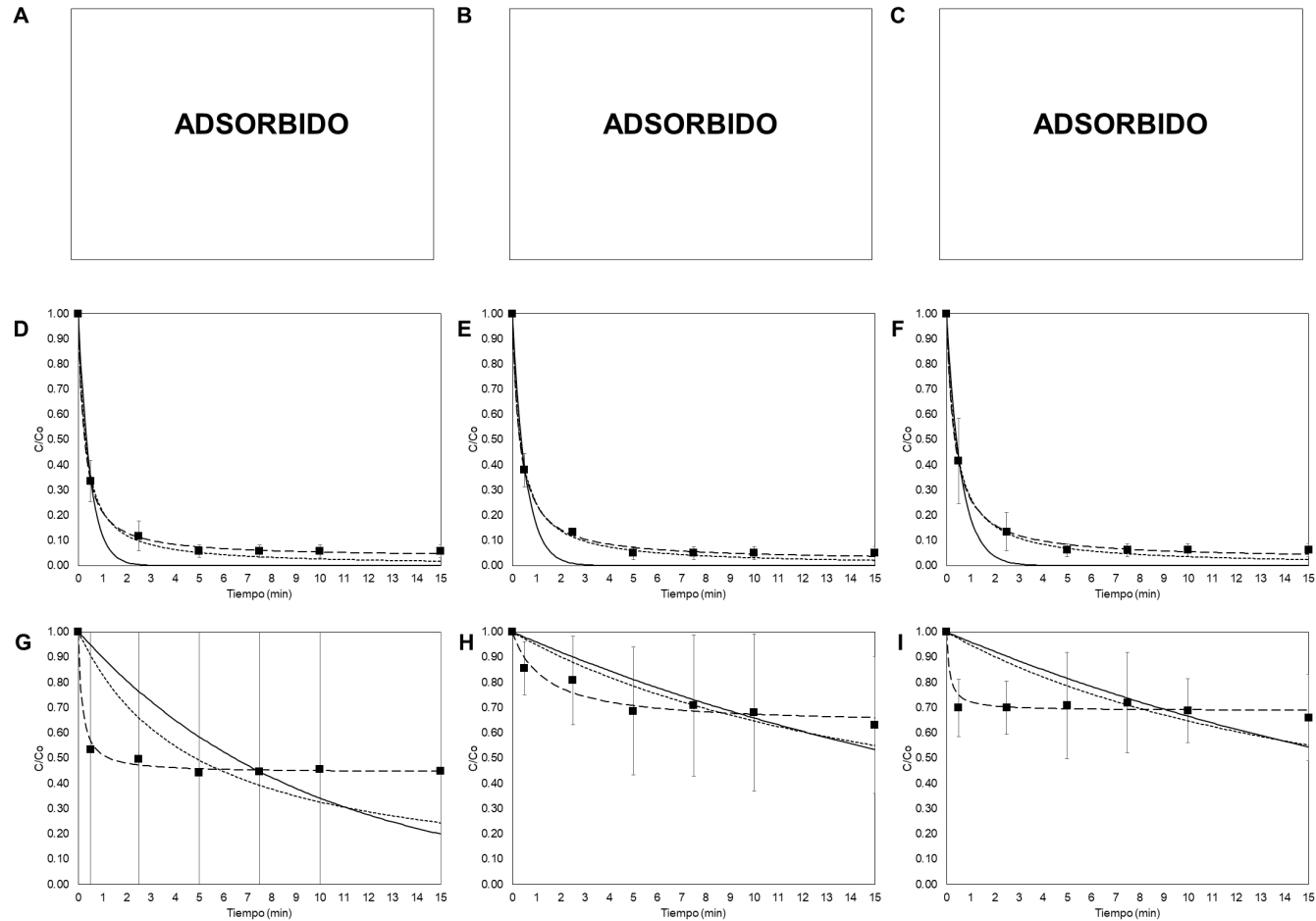


Figura 6.13. Remoción de cimetidina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador. A = 8 g/L y pH 4, B = 8 g/L y pH 7, C = 8 g/L y pH 10, D = 4 g/L y pH 4, E = 4 g/L y pH 7, F = 4 g/L y pH 10, G = 1 g/L y pH 4, H = 1 g/L y pH 7, I = 1 g/L y pH 10. Modelos de primer orden (línea sólida), segundo orden (línea punteada) y Chan (línea discontinua)

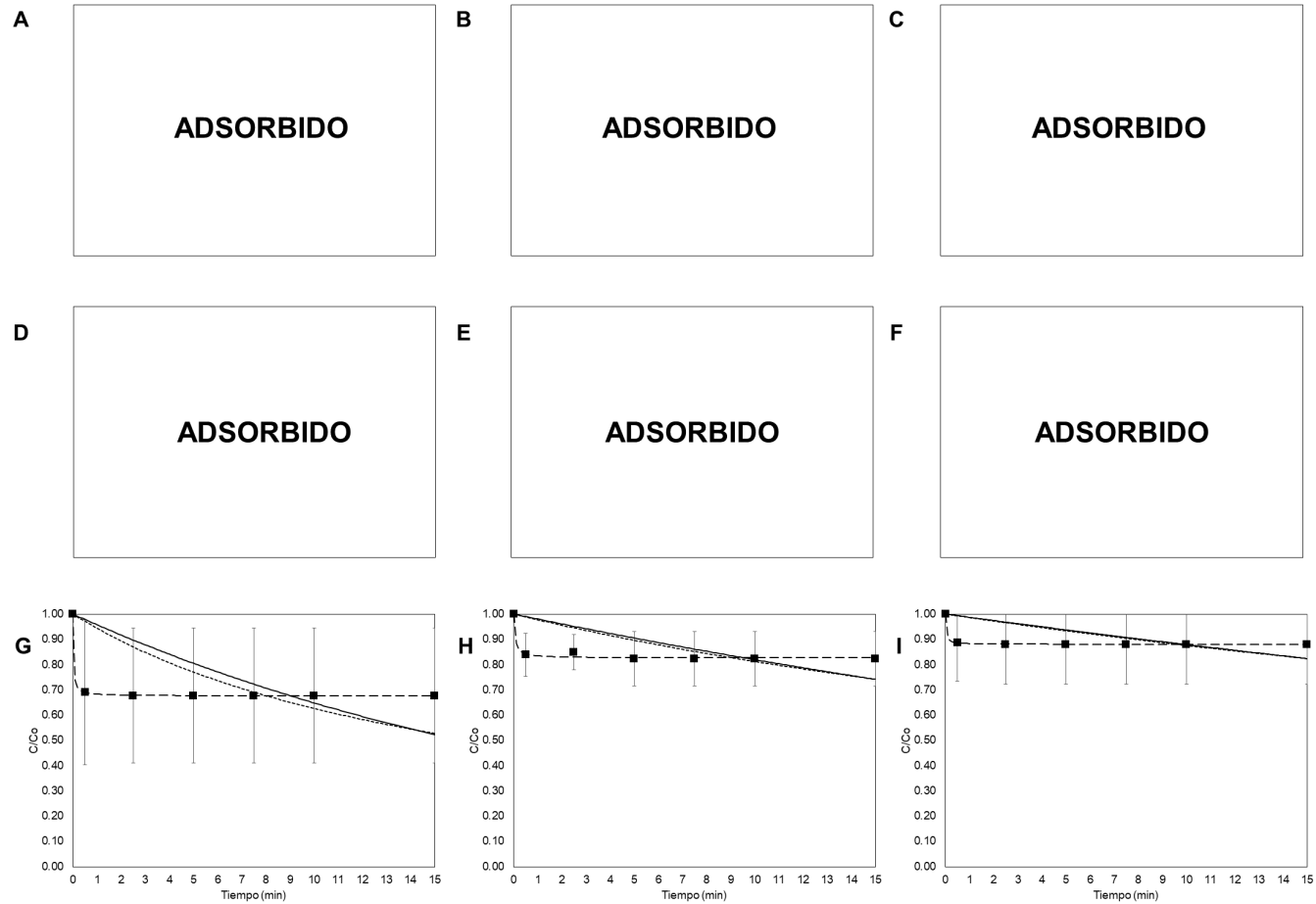


Figura 6.14. Remoción de ciprofloxacina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador. A = 8 g/L y pH 4, B = 8 g/L y pH 7, C = 8 g/L y pH 10, D = 4 g/L y pH 4, E = 4 g/L y pH 7, F = 4 g/L y pH 10, G = 1 g/L y pH 4, H = 1 g/L y pH 7, I = 1 g/L y pH 10. Modelos de primer orden (línea sólida), segundo orden (línea punteada) y Chan (línea discontinua)

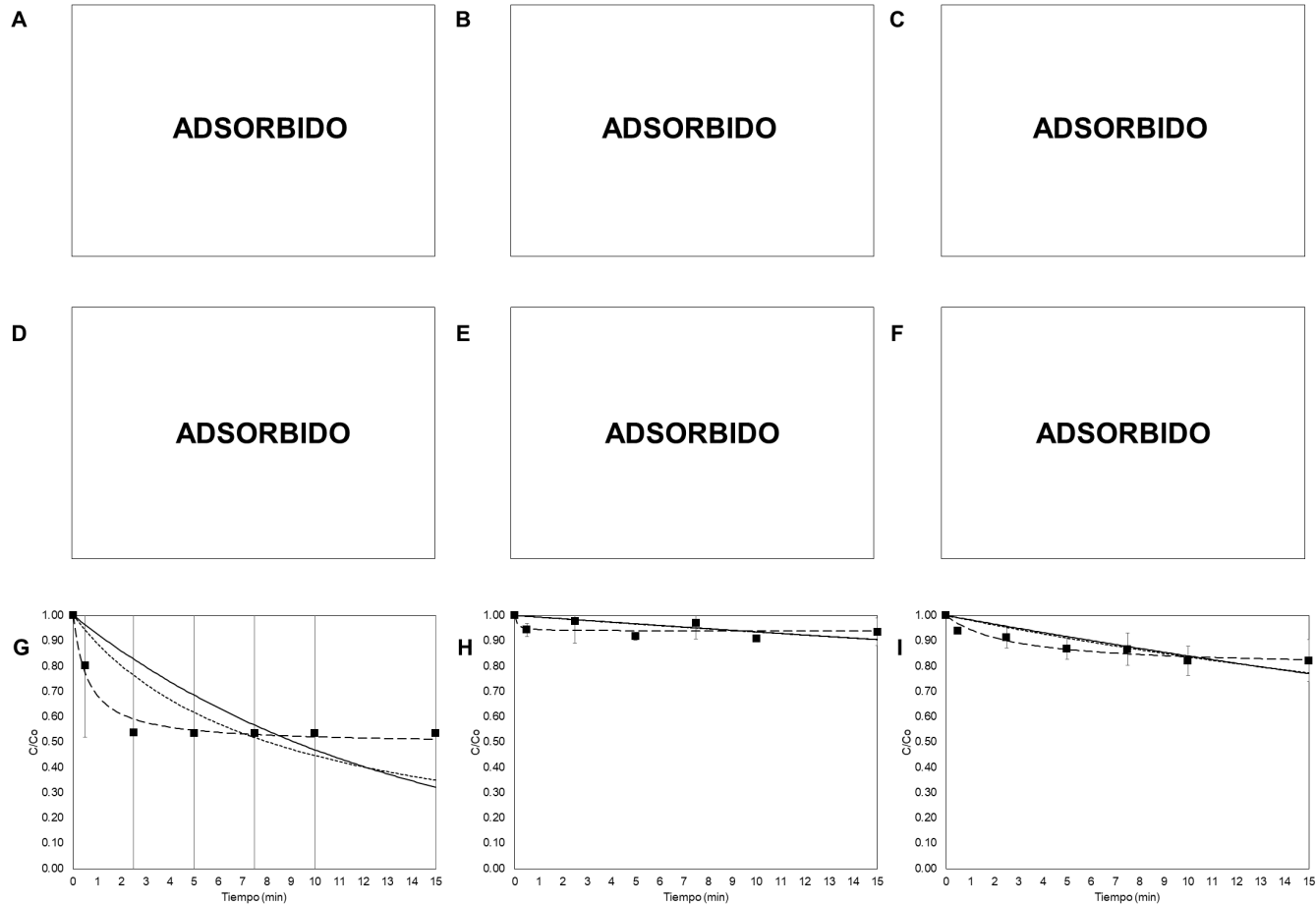


Figura 6.15. Remoción de clindamicina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador. A = 8 g/L y pH 4, B = 8 g/L y pH 7, C = 8 g/L y pH 10, D = 4 g/L y pH 4, E = 4 g/L y pH 7, F = 4 g/L y pH 10, G = 1 g/L y pH 4, H = 1 g/L y pH 7, I = 1 g/L y pH 10. Modelos de primer orden (línea sólida), segundo orden (línea punteada) y Chan (línea discontinua)

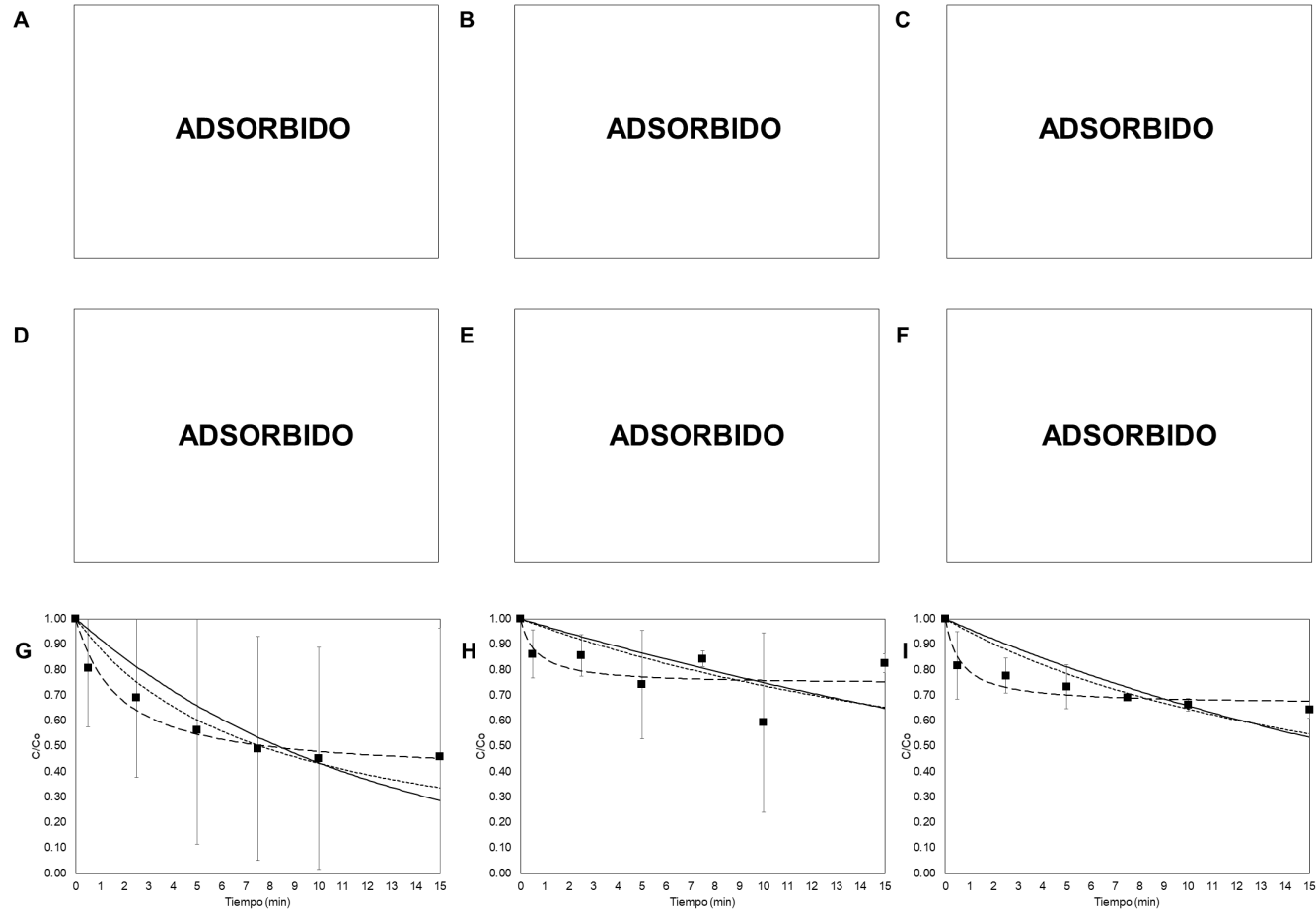


Figura 6.16. Remoción de fluoxetina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador. A = 8 g/L y pH 4, B = 8 g/L y pH 7, C = 8 g/L y pH 10, D = 4 g/L y pH 4, E = 4 g/L y pH 7, F = 4 g/L y pH 10, G = 1 g/L y pH 4, H = 1 g/L y pH 7, I = 1 g/L y pH 10. Modelos de primer orden (línea sólida), segundo orden (línea punteada) y Chan (línea discontinua)

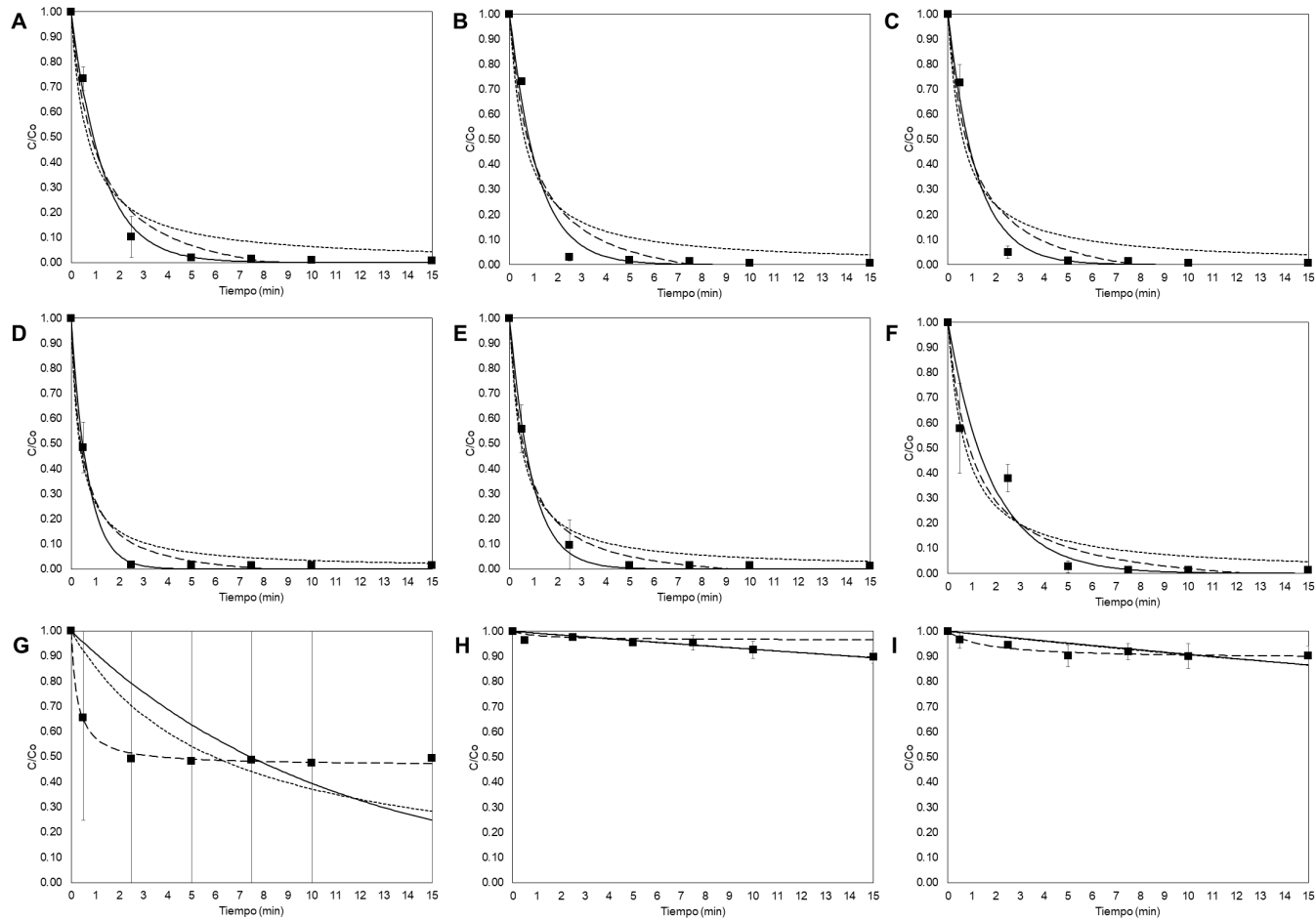


Figura 6.17. Remoción de sulfametazina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea a distintos pH iniciales y concentraciones de catalizador. A = 8 g/L y pH 4, B = 8 g/L y pH 7, C = 8 g/L y pH 10, D = 4 g/L y pH 4, E = 4 g/L y pH 7, F = 4 g/L y pH 10, G = 1 g/L y pH 4, H = 1 g/L y pH 7, I = 1 g/L y pH 10. Modelos de primer orden (línea sólida), segundo orden (línea punteada) y Chan (línea discontinua)

Los parámetros cinéticos de cada modelo se determinaron empleando la misma metodología que fue utilizada para el proceso de ozonización convencional.

El caso de la ozonización catalítica heterogénea resulta más complejo, siendo que los datos de la etapa experimental divergen mucho en su comportamiento, incluso para una misma molécula, entre degradaciones inicialmente aceleradas y otras más graduadas, incluso lineales.

Para este proceso también se tiene que, en el ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos, los valores de varianza y de RMSD son pequeños. La diferencia en el desempeño de los modelos se empieza a hacer notoria en la información que proporciona la representación visual de los resultados y los coeficientes de correlación, los cuales sugieren la misma conclusión del proceso convencional: el modelo de Chan es el que mejor se adecua al comportamiento de los datos experimentales.

Si bien algunos de los valores del coeficiente de correlación para el modelo de Chan no se encuentran por encima de 0.9 (como es el caso en todas las moléculas a condiciones de pH = 7 y concentración de catalizador de 1 g/L), los modelos de primer y segundo orden no fueron capaces de representar la degradación de una mayor cantidad de moléculas.

Ejemplos que evidencian esta deficiencia en ambos modelos cinéticos son los casos de la carbamazepina (Figura 6.12, G), la cimetidina (Figura 6.13, G), la ciprofloxacina (Figura 6.14, G), la clindamicina (Figura 6.15, G) y la sulfametazina (Figura 6.17, G) a pH = 4 y concentración de catalizador de 1 g/L, donde los valores del coeficiente de correlación no superan el 0.4.

A pesar de la evidencia que aportan los parámetros estadísticos evaluados con anterioridad, y con conocimiento de que el coeficiente de correlación y la varianza pueden en ocasiones dar una falsa impresión sobre el desempeño de un modelo en representar un set de datos (Shacham *et al.*, 1996), se recurre a una última herramienta para confirmar dicha información: el patrón de aleatoriedad en gráficos de residuales.

Al efectuar las gráficas de residuales, los resultados parecen coincidir y confirmar la información otorgada por los parámetros estadísticos. En los ajustes donde el coeficiente de correlación es superior a 0.9 y la varianza es pequeña, las gráficas de residuales indican una distribución aleatoria del error, junto con una fuerte correlación entre los valores predcidos y los experimentales. Por su parte, los casos donde el coeficiente de correlación indica un ajuste pobre y la varianza es ligeramente superior, las gráficas de residuales comienzan a mostrar tendencias en la distribución del error, junto con diferencias más notorias entre los valores predcidos y los experimentales.

Como primer ejemplo se muestra la degradación del atenolol a pH = 4 por ozonización convencional. La gráfica de residuos normalizados de esta molécula (Figura 6.18) muestra un comportamiento de distribución aleatoria de los datos alrededor de la línea de regresión para los modelos cinéticos de primer orden ($R^2 = 0.9843$ y $s^2 = 0.0018$) y de Chan ($R^2 = 0.9896$ y $s^2 = 0.0015$), un indicativo que dichos modelos representan los datos correctamente. No obstante, para el caso del modelo cinético de segundo orden, a pesar de contar con un coeficiente de correlación y una varianza aceptables ($R^2=0.9512$ y $s^2 = 0.0057$, respectivamente), aparenta mostrar una ligera tendencia al agrupamiento superior lo que pone en duda su capacidad para representar de forma precisa el set de datos experimentales.

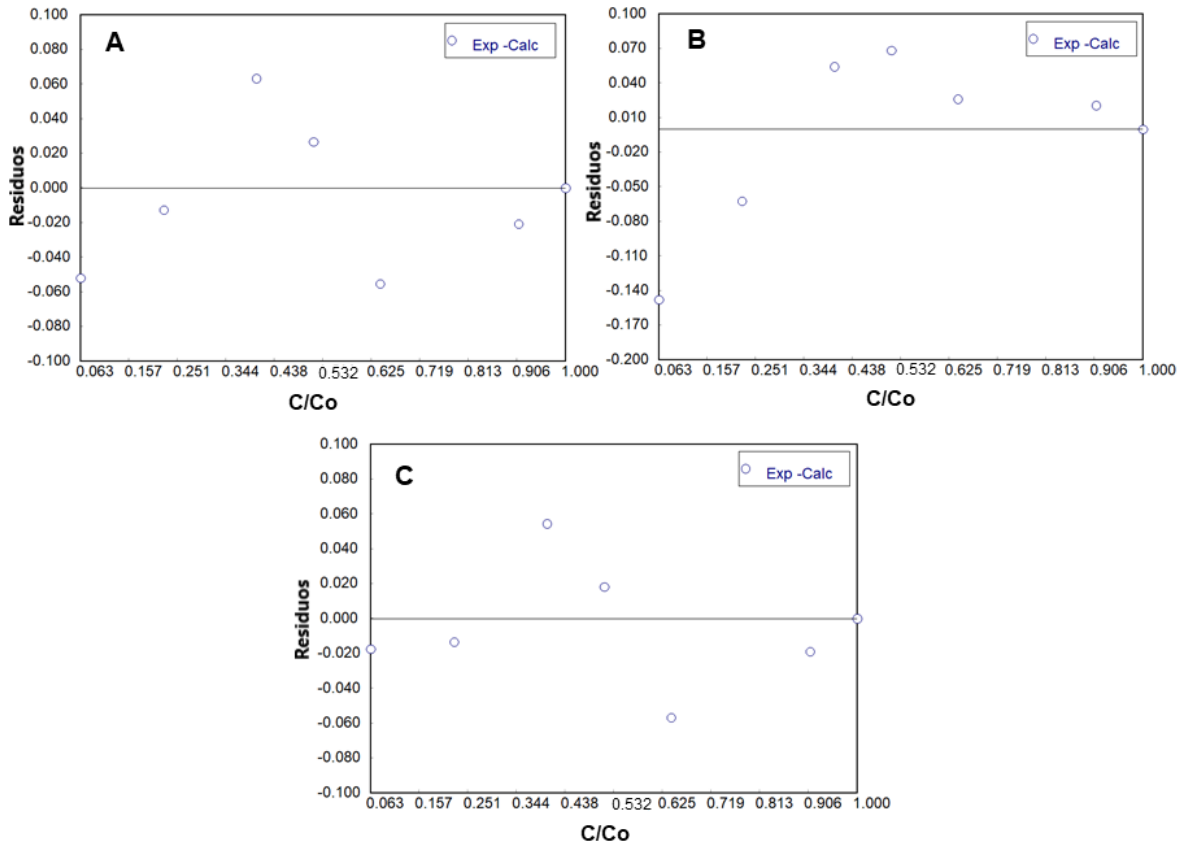


Figura 6.18. Residuos normalizados del ajuste de datos experimentales de degradación del atenolol sometido a ozonización convencional a pH = 4. Modelos de primer orden (A), segundo orden (B) y Chan (C)

En cuanto a la Figura 6.19, los residuos a distancias cercanas a la línea de regresión son indicativo de que hay buena correlación entre los predichos y los datos experimentales.

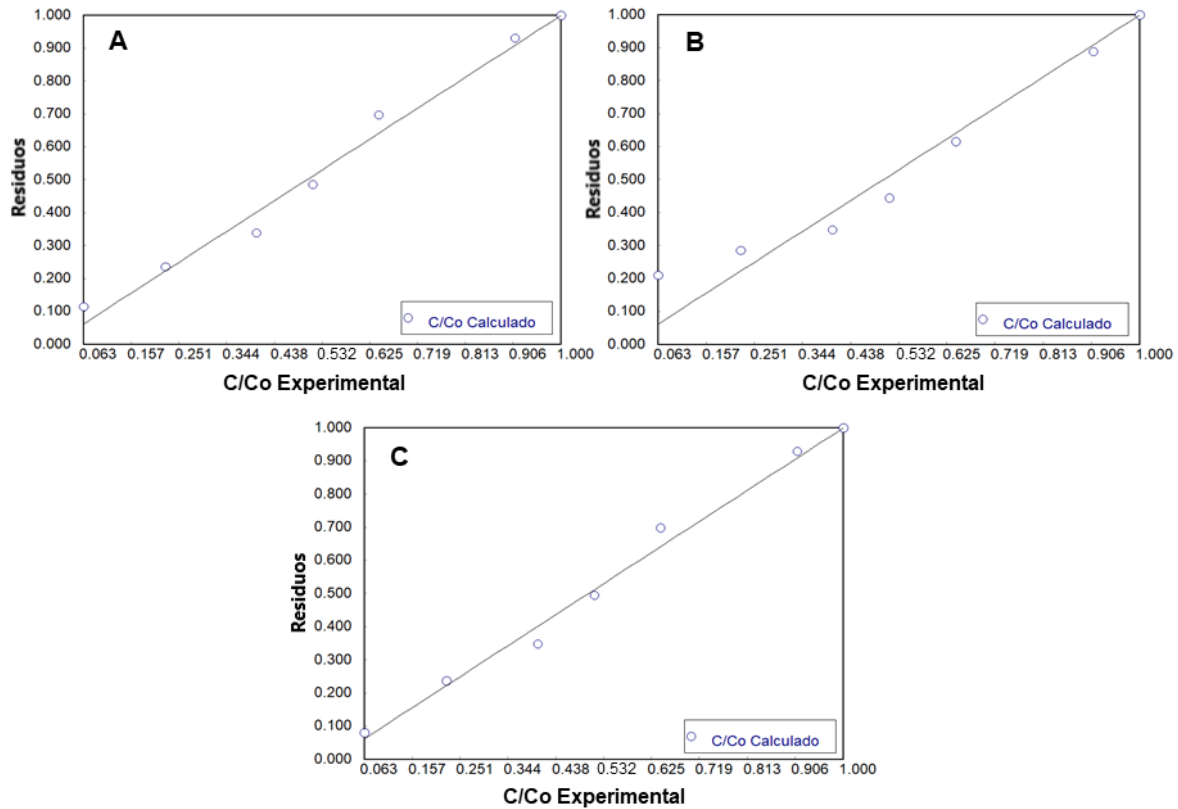


Figura 6.19. Residuos del ajuste de datos experimentales de degradación del atenolol sometido a ozonización convencional a pH = 4. Modelos de primer orden (A), segundo orden (B) y Chan (C)

Otro ejemplo que se tiene es el de la degradación de la carbamazepina a pH = 4 y concentración de catalizador de 1 g/L para el proceso de ozonización catalítica heterogénea. En la Figura 6.20 puede observarse aleatoriedad de los residuos alrededor de la línea central de regresión, aunque con un ligero desbalance en el eje x para los tres modelos (más adelante en este capítulo se hará mención de dicho comportamiento y la posible explicación de ello).

Cuando se presta atención sobre la gráfica de residuos de la Figura 6.21, se puede observar que los residuos para los modelos cinéticos de primer y segundo orden se encuentran más distanciados de la línea de regresión en comparación con los residuos del modelo de Chan, por lo que éste último modelo representa de mejor forma los datos experimentales. Esto último concuerda con los resultados arrojados por los parámetros estadísticos, en el que para el modelo de Chan el coeficiente de correlación y la varianza eran de 0.9813 y 0.0009, respectivamente, mientras que para los modelos de primer y segundo orden, los coeficientes de correlación no superan el 0.3, y las varianzas son de 0.038 y 0.0263, respectivamente.

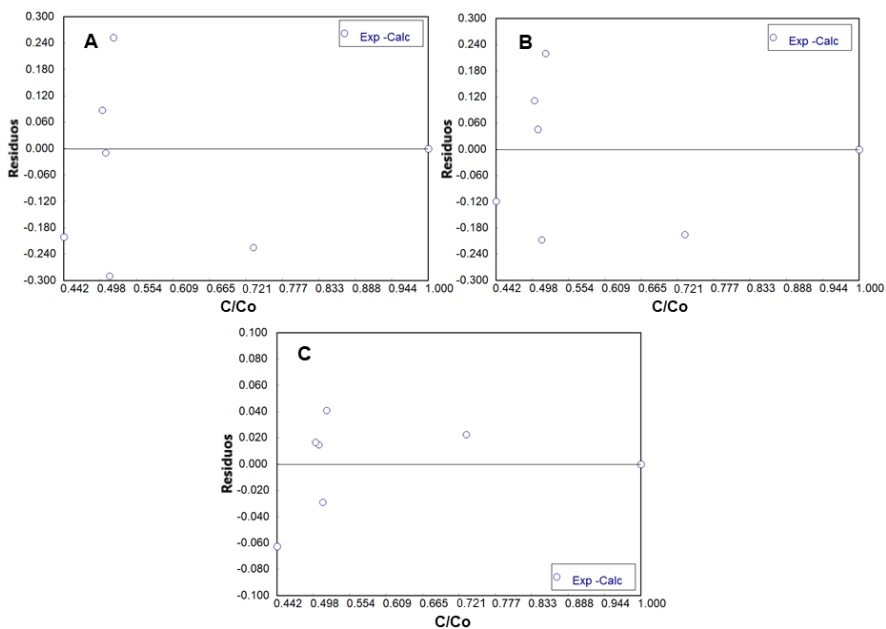


Figura 6.20. Residuos normalizados del ajuste de datos experimentales de degradación de la carbamazepina sometida a ozonización catalítica heterógena a pH = 4 y concentración de catalizador de 1 g/L. Modelos de primer orden (A), segundo orden (B) y Chan (C)

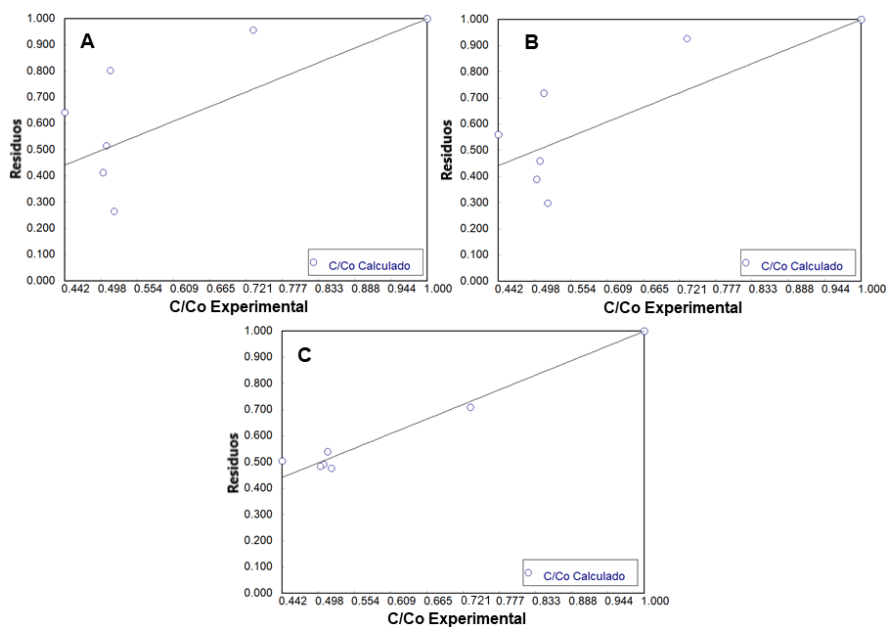


Figura 6.21. Residuos del ajuste de datos experimentales de degradación de la carbamazepina sometida a ozonización catalítica heterógena a pH = 4 y concentración de catalizador de 1 g/L. Modelos de primer orden (A), segundo orden (B) y Chan (C)

Retomando el caso de desbalances en el eje x (Figura 6.20 y 6.21), este fenómeno fue observado en gran parte de las moléculas cuya degradación se dio de forma muy acelerada y donde la gran mayoría de los datos experimentales se encontraban en la etapa “estacionaria” del proceso de degradación. En muchos casos, los conjuntos de datos de esta naturaleza pueden generar gráficas de residuales desbalanceadas debido a una carencia de información experimental en un intervalo de la variable de estudio (como se observa en el círculo verde de la Figura 6.22), mientras que en otra hay gran concentración de datos donde muchos de ellos ya no aportan información relevante a la predicción del modelo (como se observa en el círculo rojo de la Figura 6.22). Es por esta razón que, aunque el gráfico de residuales tenga una apariencia desbalanceada en el eje x, el modelo no es necesariamente inadecuado para representar el set de datos. No obstante, para evitar estos inconvenientes, se debe intentar mejorar la calidad del set de datos, generando más información en los puntos de carencia, de ser posible y si las limitaciones involucradas lo permiten (Qualtrics Engineering, 2019).

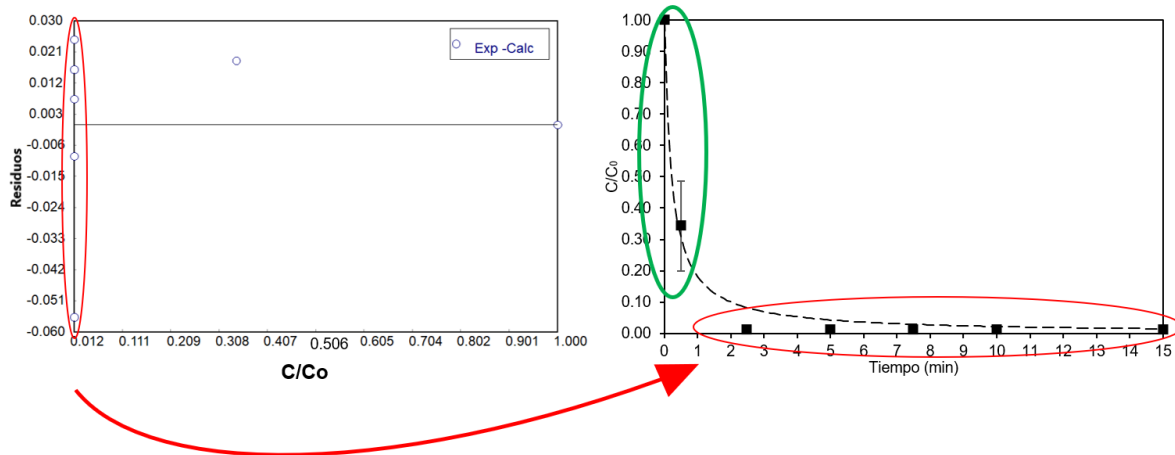


Figura 6.22. Ejemplo de la relación datos experimentales - residuos normalizados en moléculas con degradación acelerada (caso de la carbamazepina sometida a ozonización convencional a pH = 7)

Finalmente, se podría concluir que los modelos cinéticos monofásicos (primer y segundo orden) no pudieron predecir el comportamiento de los contaminantes debido a que basan su comportamiento en una relación directamente proporcional entre la tasa de cambio y la concentración real restante del compuesto. En cambio, un modelo bifásico (como lo es el de Chan) que describe cambios en las tasas de disipación a lo largo del tiempo que no son proporcionales a la concentración remanente del compuesto, particularmente cuando las tasas disminuyen para producir una cola residual en el patrón de disipación, pareciera ser la característica que le confiere su capacidad para representar correctamente los datos experimentales de la degradación de las moléculas estudiadas. Con base en ello, y en la evidencia proporcionada por los parámetros estadísticos, se escoge el modelo cinético

de Chan para describir el comportamiento de la degradación de los compuestos orgánicos evaluados en este trabajo, para ambos tipos de ozonización.

6.2. Desempeño de las condiciones operativas según la degradación

Como se mencionó al principio de este capítulo, la degradación máxima alcanzada con el tiempo de reacción es una de las variables de estudio que se utilizará para establecer las mejores condiciones en las que se da la remoción de los contaminantes modelo en ambos tipos de ozonización. Con los valores obtenidos en la etapa experimental se realizó un análisis de varianza de un solo factor y un análisis de varianza de dos factores a tres niveles para determinar si existe diferencia significativa en los resultados.

6.2.1. Ozonización convencional

En el Cuadro 6.1 se muestra un resumen del promedio de la degradación máxima experimental de los contaminantes modelo alcanzada en el proceso de ozonización convencional.

Cuadro 6.1. Máxima degradación experimental de los contaminantes modelo sometidos a 15 minutos del proceso de ozonización convencional, a distintos pH

Compuesto	Degradación (%)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
Altrulina*	80.7 ± 3.6	96.2 ± 0.2	78.8 ± 5.0
Atenolol	93.7 ± 8.0	99.1 ± 0.2	98.9 ± 0.1
Carbamazepina	98.8 ± 0.2	98.8 ± 0.2	98.9 ± 0.14
Cimetidina	99.3 ± 0.2	99.3 ± 0.2	99.2 ± 0.2
Ciprofloxacina*	41.3 ± 6.4	77.3 ± 3.3	83.0 ± 1.3
Clindamicina	98.7 ± 0.6	98.7 ± 0.4	98.7 ± 0.5
Fluoxetina*	91.6 ± 7.2	98.3 ± 0.1	88.9 ± 13.3
Sulfametazina	98.9 ± 0.3	98.9 ± 0.3	98.9 ± 0.3

Nota: las moléculas marcadas con asterisco vieron afectados sus resultados por condiciones asociadas con el pH al momento de la inyección cromatográfica.

Nota: el cálculo del intervalo de confianza de las medias de degradación se describe en el apartado C de apéndices.

A excepción de la ciprofloxacina y de la altrulina, los valores de remoción alcanzados estuvieron por encima del 90 % en las tres condiciones de pH probadas. Es importante destacar que muchos de los valores de degradación son muy similares entre sí, de ahí la importancia del análisis de varianza en la distinción de resultados (si existe) para establecer la mejor condición de operación del reactor.

Los resultados del análisis de varianza de un solo factor para los contaminantes modelo se presentan

en el Cuadro 6.2. En el caso de las moléculas marcadas con asterisco en el Cuadro 6.1, se tiene que los valores de concentración inicial difieren de forma considerable entre condiciones de pH. Se cree que los resultados en el proceso de análisis cromatográfico se vieron afectados debido a que la eficiencia de ionización de algunas moléculas puede ser dependiente de la composición de la fase móvil y del pH (Liigand *et al.*, 2017). Al momento de la inyección, las muestras permanecieron con el pH con el que se tomaron originalmente en el muestreo, aspecto que pudo ser el causante de este inconveniente. Por esta razón, no se realizó el análisis de varianza para dichas moléculas, limitando la selección de las condiciones operativas del reactor a los resultados obtenidos para las otras cinco moléculas en la mezcla.

Cuadro 6.2. Análisis de varianza de la degradación de los contaminantes modelo de decisión con el pH como factor para el proceso de ozonización convencional

Origen de las variaciones	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	Razón F	Valor P
<i>Atenolol</i>					
Factor	2	37.88	18.94	0.89	0.498
Error	3	64.09	21.36		
Total	5	101.97			
<i>Carbamazepina</i>					
Factor	2	0.007649	0.003824	0.13	0.883
Error	3	0.088708	0.029569		
Total	5	0.096356			
<i>Cimetidina</i>					
Factor	2	0.007792	0.003896	0.10	0.907
Error	3	0.115486	0.038495		
Total	5	0.123278			
<i>Clindamicina</i>					
Factor	2	0.002121	0.001061	0.00	0.996
Error	3	0.777478	0.259159		
Total	5	0.779599			
<i>Sulfametazina</i>					
Factor	2	6.938	3.4690	7.28	0.071
Error	3	1.429	0.4763		
Total	5	8.367			

Con el valor p se confirma que para todas las moléculas existe igualdad entre las medias de los tratamientos, por lo que el pH no es un factor que genere diferencia significativa en la variable respuesta.

En una investigación de Hey *et al.* (2014) se estudió el efecto del pH (6 y 8) y de la dosis de ozono (1.4 mg/L a 10.7 mg/L) sobre la ozonización de compuestos farmacéuticos en aguas residuales. En

dicha investigación se encontró que la remoción de fármacos en los efluentes a pH = 6.0 era superior al 90 % para la mitad de las moléculas a la dosis de ozono más baja (1.8 mg/L), y superior al 90 % para todas las moléculas a la dosis de ozono intermedia (4.4 mg/L). Por su parte, la remoción de fármacos en los efluentes con pH = 8.0 se dio con mayor dificultad, siendo que en las dosis más bajas de ozono solo 9 de 40 moléculas tuvieron tasas de remoción superiores al 90 %, y donde 8 moléculas exhibieron remociones menores al 50 %, haciendo del incremento de la dosis de ozono una necesidad.

De acuerdo con Hey *et al.* (2014), la mayoría de los productos farmacéuticos incluidos en el estudio contenían grupos ácidos y/o básicos con cargas diferentes y dependientes del pH (positivas, neutrales o negativas). Según el autor, algunos de estos grupos funcionales generan la ionización de los productos farmacéuticos a partir del pH 6, lo que no genera que no se produzcan más cambios cuando el pH se incrementa a 8. Esto resulta de vital importancia considerando que la oxidación directa por O₃ (que se da mayoritariamente en condiciones ácidas) tiende a ser selectiva de formas ionizadas y/o disociadas de los compuestos orgánicos (Beltrán, 2004)

Los mapas de especies de las Figuras D.10, D.11, D.12, D.13, D.14, D.15, D.16 y D.17 en la sección C del apartado de Apéndices, muestran como varias de las moléculas de la batería de contaminantes modelo de esta investigación mantienen formas ionizadas (cargas positivas o negativas) en un amplio intervalo de pH, confiriéndoles la capacidad de ser atacadas por el O₃ tanto en su mecanismo de oxidación directa como por los radicales hidroxilo que se generan a partir de este y quienes actúan de forma indiscriminada sobre cualquier especie (Beltrán, 2004). Esta podría ser la principal razón por la cuál el tratamiento es indiferente al pH, ya que de igual forma la degradación se llevará a cabo difiriendo únicamente en el mecanismo de la ozonización.

Ahora, siendo que en plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas el pH varía entre 6 y 9, y que los procesos de tratamiento biológico (usualmente previos a los tratamientos terciarios) trabajan dentro de este intervalo por ser apto para la existencia de la mayoría de la vida biológica (Tchobanoglous *et al.*, 2014), la condición más adecuada para trabajar es a pH = 7. Asimismo, se debe recordar que los tratamientos terciarios son parte de las últimas etapas en un sistema de depuración de aguas residuales y que, de acuerdo al Reglamento de Vertido y Reuso de Aguas Residuales de Costa Rica, para el vertido en cuerpo de agua receptor el efluente debe estar dentro del rango de 5 a 9 (Costa Rica Poder Ejecutivo, 2015), por lo que mantener las condiciones de trabajo en la medida de lo posible dentro de estos límites simplifica el proceso tanto a nivel operativo como de costos.

6.2.2. Ozonización catalítica heterogénea

En el Cuadro 6.3 se muestra un resumen del promedio de la degradación máxima experimental de los contaminantes modelo alcanzada en el proceso de ozonización catalítica heterogénea.

Cuadro 6.3. Máxima degradación experimental de los contaminantes modelo sometidos a 15 minutos del proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador

Concentración del catalizador g/L	Degradación (%)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
<i>Altulina</i>			
8 g/L	27.3 ± 4.7	18.9 ± 4.0	21.5 ± 0.6
4 g/L	46.5 ± 6.0	49.7 ± 11.2	49.1 ± 5.4
1 g/L	52.4 ± 52.0	15.1 ± 4.1	33.9 ± 1.8
<i>Atenolol</i>			
8 g/L	88.6 ± 1.5	86.7 ± 3.2	88.5 ± 1.5
4 g/L	95.4 ± 2.1	93.5 ± 5.2	95.7 ± 1.9
1 g/L	49.6 ± 63.5	1.8 ± 1.2	10.4 ± 0.6
<i>Carbamazepina</i>			
8 g/L	94.6 ± 6.0	94.0 ± 6.8	94.3 ± 6.4
4 g/L	93.8 ± 6.9	94.2 ± 6.3	94.2 ± 6.1
1 g/L	48.2 ± 72.0	2.6 ± 1.2	6.1 ± 6.0
<i>Cimetidina</i>			
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	94.2 ± 2.6	95.0 ± 2.7	93.8 ± 2.6
1 g/L	55.1 ± 62.3	36.9 ± 27.0	33.9 ± 17.1
<i>Ciprofloxacina</i>			
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	32.3 ± 26.7	17.7 ± 10.8	11.9 ± 15.9
<i>Clindamicina</i>			
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	46.5 ± 58.1	6.5 ± 5.4	17.8 ± 8.3
<i>Fluoxetina</i>			
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	54.1 ± 50.5	17.5 ± 3.6	35.7 ± 3.3
<i>Sulfametazina</i>			
8 g/L	99.3 ± 0.2	99.3 ± 0.2	99.3 ± 0.2
4 g/L	98.5 ± 1.3	98.7 ± 1.3	98.6 ± 1.2
1 g/L	50.6 ± 68.7	10.3 ± 2.4	9.7 ± 3.8

Nota: a pH = 4 y concentración de catalizador de 1 g/L se obtuvo valores de degradación considerablemente diferentes entre réplicas, de ahí la elevada incertidumbre reportada. Los parámetros operativos del sistema de reacción que fueron monitoreados (flujo de ozono, concentración de ozono a la entrada, concentración de ozono a la salida, agitación, pH inicial, pH final y temperatura) no mostraron anomalías durante las corridas experimentales, por lo que se cree que el factor causante de este fenómeno es ajeno a estas condiciones. Por limitaciones asociadas a la disponibilidad de recursos no fue posible repetir la prueba.

Nota: el cálculo del intervalo de confianza de las medias de degradación se describe en el apartado C de apéndices.

Nota: N.A = no aplica, indicado para moléculas que sufrieron adsorción completa.

De la información proporcionada por el cuadro anterior se puede destacar que para la gran mayoría de las moléculas estudiadas los porcentajes de degradación son aparentemente más altos en condiciones de pH = 4. Además, también puede observarse que a concentraciones de catalizador de 1 g/L se tienen los porcentajes de degradación más bajos.

El principal inconveniente de este proceso fue que a concentraciones de catalizador de 4 g/L y 8 g/L muchas de las moléculas fueron adsorbidas en su totalidad (como ocurrió con la cimetidina, la ciprofloxacina, la clindamicina y la fluoxetina) o hasta en un 70 % (en los casos de la altrulina y el atenolol), haciendo de las condiciones difícilmente comparables entre sí por las diferencias en los valores de concentración inicial. Por ello la selección de condiciones operativas del reactor para el proceso de ozonización catalítica heterogénea se realizó únicamente con base en los resultados obtenidos para la carbamazepina y la sulfametazina, moléculas que no se vieron afectadas por fenómenos de adsorción.

Es importante aclarar que la adsorción no debe ser considerada como un fenómeno negativo, sino simplemente como una modalidad de remoción distinta que no corresponde a la principal sobre la que se está enfocando este trabajo.

Los resultados del análisis de varianza de dos factores a tres niveles para los contaminantes modelo de decisión se presentan en el Cuadro 6.4.

Cuadro 6.4. Análisis de varianza de la degradación de los contaminantes modelo de decisión con el pH y la concentración de catalizador como factores para el proceso de ozonización catalítica heterogénea

Origen de las variaciones	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	Razón F	Valor P
<i>Carbamazepina</i>					
pH	2	54.2	27.1	1.39	0.298
Catalizador	2	31554.1	15777.1	808.93	0.000
Interacción	4	20.5	5.1	0.26	0.894

Cuadro 6.4. Análisis de varianza de la degradación de los contaminantes modelo de decisión con el pH y la concentración de catalizador como factores para el proceso de ozonización catalítica heterogénea (Continuación)

Origen de las variaciones	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	Razón F	Valor P
Error	9	175.5	19.5		
Total	17	31804.4			
<i>Sulfametazina</i>					
pH	2	8.8	4.4	0.76	0.494
Catalizador	2	32692.0	16346.0	2844.64	0.000
Interacción	4	16.9	4.2	0.74	0.590
Error	9	51.7	5.7		
Total	17	32769.4			

En la Figura 6.23 se muestran los diagramas de efectos principales del análisis de varianza de dos factores a tres niveles. Para ambas moléculas el efecto individual del factor concentración de catalizador es mayor que el del factor pH.

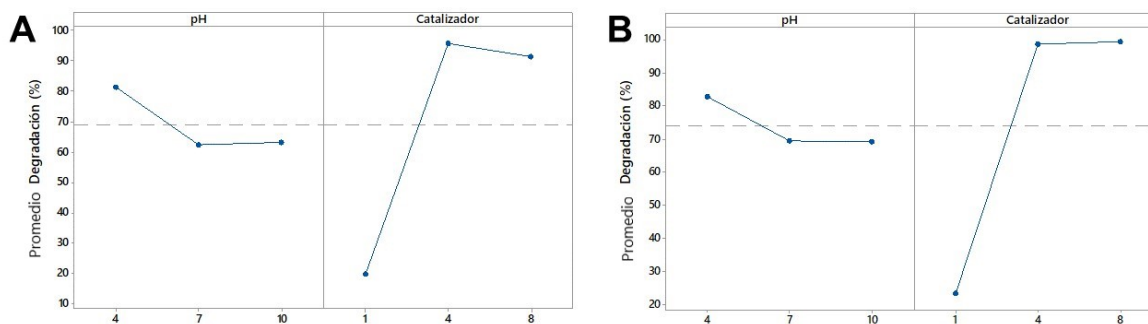


Figura 6.23. Diagramas de efectos principales para la carbamazepina (A) y la sulfametazina (B) de los factores estudiados en la ozonización catalítica heterogénea para la degradación

De los diagramas de interacciones de las Figuras 6.24 y 6.25 puede notarse como con el incremento de pH la degradación tiene comportamientos y valores muy similares para los tres catalizadores, obteniendo las remociones más bajas a concentraciones de 1 g/L y las más altas a concentraciones de 4 g/L y 8 g/L. No obstante, para el caso de la concentración del catalizador es evidente que con el incremento de esta variable se da un incremento en la degradación promedio de estas moléculas independientemente del valor de pH.

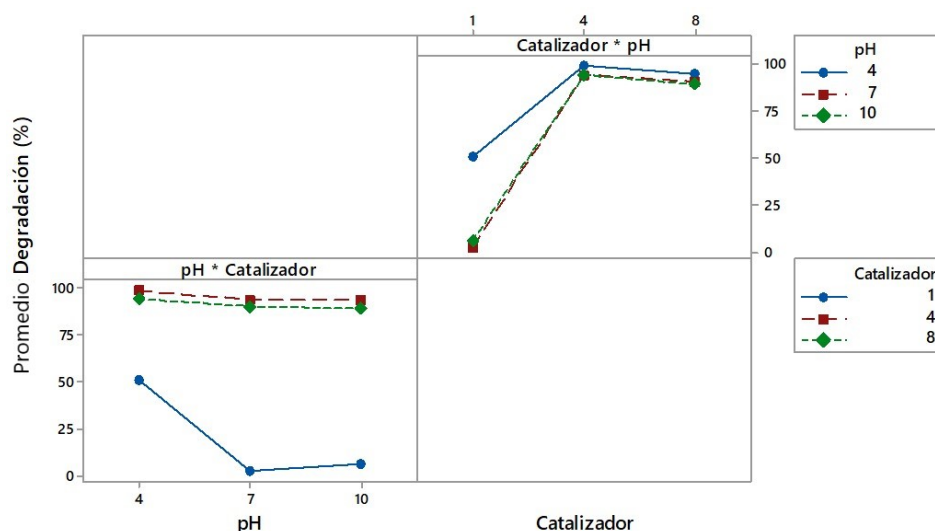


Figura 6.24. Diagramas de interacciones de los factores estudiados en la ozonización catalítica heterogénea para la degradación de la carbamazepina

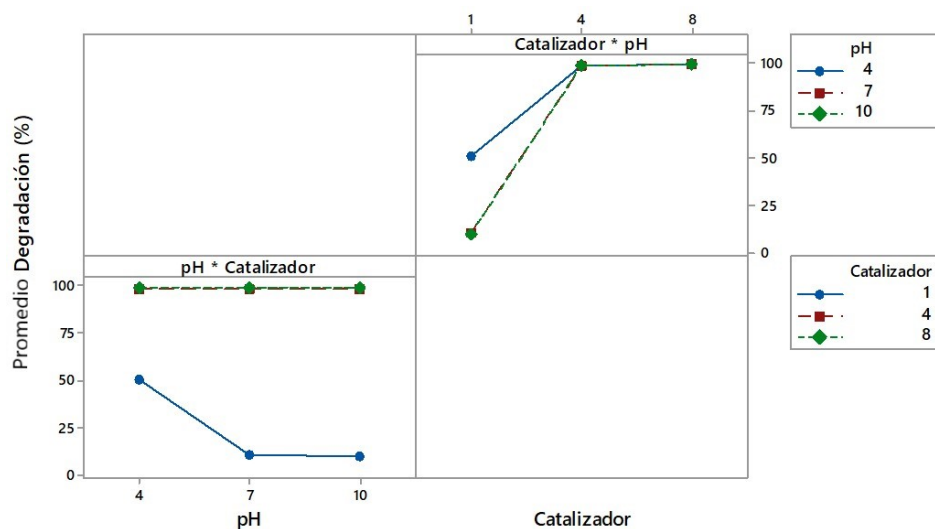


Figura 6.25. Diagramas de interacciones de los factores estudiados en la ozonización catalítica heterogénea para la degradación de la sulfametazina

De acuerdo con los valores p de la prueba estadística reportados en el Cuadro 6.4, no existe diferencia significativa sobre la variable respuesta debida al pH o a una interacción entre factores, pero si por acción de la concentración del catalizador tanto para la carbamazepina como para la sulfametazina. Con un análisis de LSD-Fisher (ver Figuras 6.26 y 6.27) se tiene que el único nivel de concentración de catalizador estadísticamente distinto de los otros es el nivel más bajo probado (1 g/L).

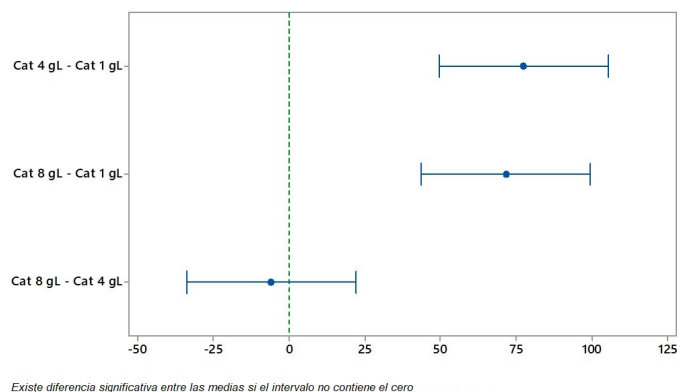


Figura 6.26. Análisis LSD-Fisher aplicado a los datos de remoción de carbamazepina para el factor concentración de catalizador

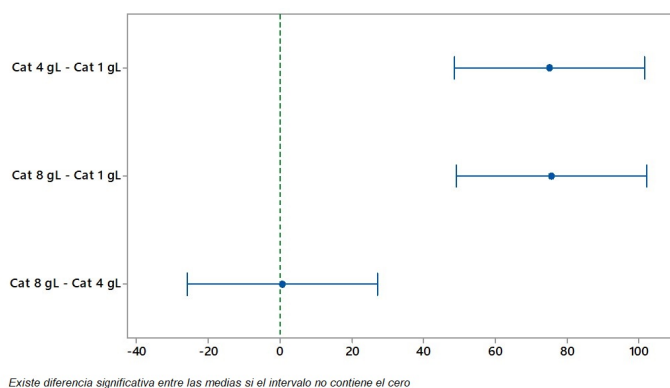


Figura 6.27. Análisis LSD-Fisher aplicado a los datos de remoción de sulfametazina para el factor concentración de catalizador

Comparando con estudios anteriores realizados en torno al catalizador de esta investigación, esto parece no coincidir con lo encontrado por García-Herrera (2014). En este estudio se determinó que la concentración de catalizador no afectó el valor final de degradación del tinte Colron Red SD38B. Ahora bien, un factor determinante que pudo generar esta discrepancia entre los estudios, además de la naturaleza del tipo de compuesto estudiado, García-Herrera (2014) evaluó la degradación sobre una única molécula y no una mezcla más compleja como lo es la batería de fármacos utilizados en esta investigación. Además, el intervalo de concentración de catalizador probado por el autor mencionado con anterioridad fue mucho más reducido (0.25 g/L a 2.00 g/L), dejando abierta la posibilidad de no cubrir un rango en donde se encontrarán diferencias significativas en la degradación, sin mencionar que el tiempo de aplicación de ozono fue 25 minutos mayor en comparación al empleado en esta investigación.

Finalmente, las condiciones de trabajo para el reactor en el proceso de ozonización catalítica heterogénea podrían establecerse en pH = 7, ya que no hay diferencia significativa en los resultados por efecto de este factor y se prefiere trabajar a las condiciones de una planta de tratamiento de aguas residuales, y concentración de catalizador de 4 g/L, por ser la concentración más baja utilizada que mayor degradación da.

6.3. Desempeño de las condiciones operativas según la constante de velocidad de reacción

La constante de velocidad de reacción corresponde a la otra variable de estudio mencionada anteriormente en este capítulo y que será usada para establecer las mejores condiciones en las que se da la remoción de los contaminantes modelo en ambos tipos de ozonización. De la misma manera como se procedió con la degradación como variable respuesta, con los valores de constante de velocidad de reacción obtenidos en la etapa experimental se realizó un análisis de varianza de un solo factor y un análisis de varianza de dos factores a tres niveles para determinar si existe diferencia significativa en los resultados.

6.3.1. Ozonización convencional

En el Cuadro 6.5 se muestra un resumen del promedio de la constante de velocidad inicial de reacción del modelo de Chan para los contaminantes modelo en el proceso de ozonización convencional.

Cuadro 6.5. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de los contaminantes modelo sometidos a ozonización convencional, a distintos pH, para el modelo cinético de Chan

Compuesto	$1/\rho$ (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
Altrulina*	1.248 ± 1.109 (R ² = 0.9510)	49.682 ± 18.513 (R ² = 0.9999)	1.381 ± 0.725 (R ² = 0.9827)
Atenolol	0.149 ± 0.045 (R ² = 0.9896)	0.587 ± 0.157 (R ² = 0.9948)	0.421 ± 0.233 (R ² = 0.9752)
Carbamazepina	2.655 ± 0.003 (R ² = 0.9992)	3.921 ± 1.272 (R ² = 0.9947)	3.492 ± 0.470 (R ² = 0.9990)
Cimetidina	1.467 ± 0.413 (R ² = 0.9948)	1.614 ± 0.009 (R ² = 0.9707)	3.059 ± 0.001 (R ² = 0.9914)
Ciprofloxacina*	0.184 ± 0.003 (R ² = 0.9769)	16.636 ± 2.434 (R ² = 0.9999)	5.475 ± 1.426 (R ² = 0.9983)
Clindamicina	1.930 ± 0.859 (R ² = 0.9881)	36.713 ± 4.743 (R ² = 1.0000)	11.361 ± 2.658 (R ² = 0.9994)
Fluoxetina*	1.400 ± 1.448 (R ² = 0.9878)	41.680 ± 17.480 (R ² = 0.9998)	3.912 ± 2.113 (R ² = 0.9890)
Sulfametazina	3.861 ± 0.849 (R ² = 0.9945)	5.788 ± 0.045 (R ² = 0.9975)	2.077 ± 0.415 (R ² = 0.9976)

Nota: las moléculas marcadas con asterisco vieron afectados sus resultados por condiciones asociadas con el pH al momento de la inyección cromatográfica.

Nota: el intervalo de confianza que acompaña la constante de velocidad de reacción es una estimación realizada por el programa computacional Polymath 6.0.

A diferencia del fenómeno observado para la degradación, en la constante de velocidad inicial de reacción existe mayor variabilidad en los resultados. Cabe destacar que algunos de los valores son considerablemente elevados como reflejo de la rápida degradación que sufrieron varios de los compuestos durante el tratamiento, como es el caso de la clindamicina (pH = 7) donde pasados los treinta segundos del tiempo de reacción solo se encuentre un 7% de la concentración original de este compuesto (ver Figura 6.7).

Los resultados del análisis de varianza de un solo factor para los contaminantes modelo se presentan en el Cuadro 6.6. Con el valor p se confirma que para todas las moléculas existe igualdad entre las medias de los tratamientos, por lo que el pH tampoco es un factor que genere diferencia significativa en la constante de velocidad inicial de reacción (al menos a una confianza del 95%). Es así como la selección de las condiciones operativas del reactor tomada con base en los resultados de degradación de los contaminantes modelo en el proceso de ozonización convencional se mantiene.

Cuadro 6.6. Análisis de varianza de la constante de velocidad inicial de reacción de los contaminantes modelo de decisión con el pH como factor para el proceso de ozonización convencional

Origen de las variaciones	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	Razón F	Valor P
<i>Atenolol</i>					
Factor	2	0.2349	0.11746	2.86	0.202
Error	3	0.1231	0.04103		
Total	5	0.3580			
<i>Carbamazepina</i>					
Factor	2	2.953	1.476	0.40	0.704
Error	3	11.201	3.734		
Total	5	14.154			
<i>Cimetidina</i>					
Factor	2	2.497	1.2484	2.66	0.216
Error	3	1.407	0.4692		
Total	5	3.904			
<i>Clindamicina</i>					
Factor	2	1556.6	778.28	8.97	0.054
Error	3	206.2	86.74		
Total	5	1816.8			
<i>Sulfametazina</i>					
Factor	2	13.79	6.897	1.23	0.408

Cuadro 6.6. Análisis de varianza de la constante de velocidad inicial de reacción de los contaminantes modelo de decisión con el pH como factor para el proceso de ozonización convencional (Continuación)

Origen de las variaciones	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	Razón F	Valor P
Error	3	16.84	5.614		
Total	5	30.64			

6.3.2. Ozonización catalítica heterogénea

En el Cuadro 6.7 se muestra un resumen del promedio de la constante de velocidad inicial de reacción de los contaminantes modelo en el proceso de ozonización catalítica heterogénea.

Cuadro 6.7. Constantes de velocidad de reacción de los contaminantes modelo sometidos al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador

Concentración del catalizador g/L	$1/\rho$ (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
<i>Altulina</i>			
8 g/L	0.081 ± 0.046 (R ² = 0.9692)	0.022 ± 0.001 (R ² = 0.9803)	0.019 ± 0.001 (R ² = 0.8035)
4 g/L	0.147 ± 0.066 (R ² = 0.9819)	0.136 ± 0.078 (R ² = 0.9678)	0.120 ± 0.080 (R ² = 0.9523)
1 g/L	0.358 ± 0.153 (R ² = 0.9870)	0.113 ± 0.248 (R ² = 0.6529)	0.557 ± 0.529 (R ² = 0.9451)
<i>Atenolol</i>			
8 g/L	0.114 ± 0.001 (R ² = 0.9675)	0.241 ± 0.146 (R ² = 0.9654)	0.091 ± 0.027 (R ² = 0.9888)
4 g/L	0.276 ± 0.151 (R ² = 0.9715)	0.163 ± 0.055 (R ² = 0.9869)	0.230 ± 0.104 (R ² = 0.9799)
1 g/L	0.122 ± 0.076 (R ² = 0.9664)	0.004 ± 0.000 (R ² = 0.1248)	0.008 ± 0.000 (R ² = 0.7580)
<i>Carbamazepina</i>			
8 g/L	1.188 ± 0.637 (R ² = 0.9821)	1.831 ± 0.001 (R ² = 0.9810)	1.251 ± 0.905 (R ² = 0.9682)
4 g/L	1.968 ± 1.034 (R ² = 0.9837)	1.133 ± 0.001 (R ² = 0.9807)	1.545 ± 0.003 (R ² = 0.9736)
1 g/L	1.074 ± 0.602 (R ² = 0.9813)	0.045 ± 0.189 (R ² = 0.4589)	0.043 ± 0.029 (R ² = 0.9707)
<i>Cimetidina</i>			
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	4.267 ± 0.541 (R ² = 0.9994)	3.364 ± 0.537 (R ² = 0.9988)	2.975 ± 0.004 (R ² = 0.9988)
1 g/L	3.818 ± 1.503 (R ² = 0.9963)	0.277 ± 0.263 (R ² = 0.9376)	2.459 ± 2.662 (R ² = 0.9773)

Cuadro 6.7. Constantes de velocidad de reacción de los contaminantes modelo sometidos al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador (Continuación)

Compuesto	$1/\rho$ (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
<i>Ciprofloxacina</i>			
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	13.589 ± 2.668 (R ² = 1.0000)	3.414 ± 6.902 (R ² = 0.9805)	4.983 ± 0.979 (R ² = 1.0000)
<i>Clindamicina</i>			
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	0.831 ± 0.004 (R ² = 0.9769)	0.607 ± 5.531 (R ² = 0.4532)	0.077 ± 0.068 (R ² = 0.9335)
<i>Fluoxetina</i>			
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	0.347 ± 0.209 (R ² = 0.9732)	0.399 ± 1.460 (R ² = 0.5283)	0.539 ± 0.553 (R ² = 0.9347)
<i>Sulfametazina</i>			
8 g/L	1.093 ± 0.005 (R ² = 0.9740)	1.209 ± 1.014 (R ² = 0.9580)	1.190 ± 0.823 (R ² = 0.9634)
4 g/L	2.350 ± 1.139 (R ² = 0.9866)	1.723 ± 0.546 (R ² = 0.9924)	1.033 ± 0.777 (R ² = 0.9625)
1 g/L	2.068 ± 0.682 (R ² = 0.9954)	0.031 ± 0.001 (R ² = 0.1708)	0.070 ± 0.067 (R ² = 0.9373)

Nota: N.A = no aplica, indicado para moléculas que sufrieron adsorción completa

Nota: el intervalo de confianza que acompaña la constante de velocidad de reacción es una estimación realizada por el programa computacional Polymath 6.0.

Contrario al fenómeno observado en el proceso convencional, los valores de la constante de velocidad inicial de reacción para el proceso catalítico reflejan un proceso más desacelerado con respecto a este primero en las condiciones probadas, un aspecto que pone en duda la capacidad catalítica de catalizador estudiado.

Los resultados del análisis de varianza de dos factores a tres niveles para los contaminantes modelo se presentan en el Cuadro 6.6.

Cuadro 6.8. Análisis de varianza de la constante de velocidad inicial de reacción de los contaminantes modelo de decisión con el pH y la concentración de catalizador como factores para el proceso de ozonización catalítica heterogénea

Origen de las variaciones	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	Razón F	Valor P
<i>Carbamazepina</i>					
pH	2	1.131	0.5657	1.03	0.396
Catalizador	2	4.343	2.1717	3.94	0.059
Interacción	4	2.050	0.5126	0.93	0.488
Error	9	4.957			
Total	17	12.482			
<i>Sulfametazina</i>					
pH	2	3.509	1.7544	5.02	0.034
Catalizador	2	3.365	1.6826	4.81	0.038
Interacción	4	2.157	0.5392	1.54	0.270
Error	9	3.145			
Total	17	12.176			

En la Figura 6.28 se muestran los diagramas de efectos principales del análisis de varianza de dos factores a tres niveles. Para la carbamazepina se observa el mismo comportamiento mostrado con la degradación como variable respuesta, el efecto individual del factor concentración de catalizador es mayor que el del factor pH. No obstante, este no es el caso de la sulfametazina, ya que ambos factores muestran efectos importantes, siendo notorios los resultados para las condiciones de concentración de catalizador de 4 g/L y pH = 4 en donde se presentan diferencias considerables en la constante de velocidad inicial de reacción respecto a los otros dos niveles.

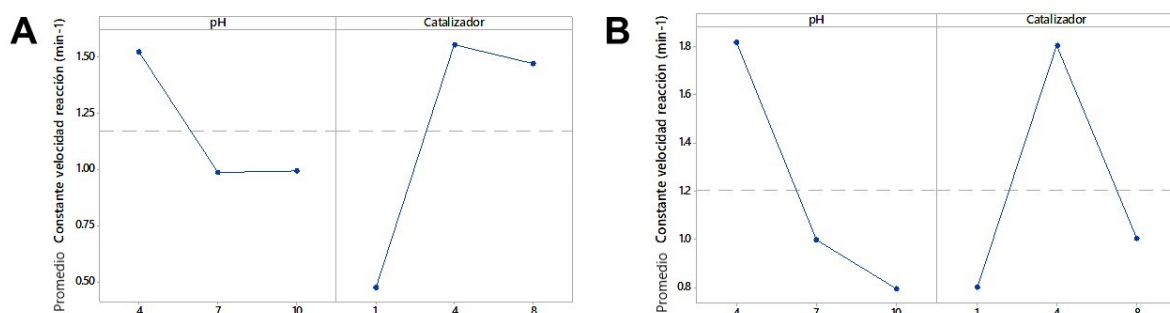


Figura 6.28. Diagramas de efectos principales para la carbamazepina (A) y la sulfametazina (B) de los factores estudiados en la ozonización catalítica heterogénea para la constante de velocidad inicial de reacción

De los diagramas de interacciones de las Figuras 6.29 y 6.30 se puede evidenciar como con el incremento en la concentración de catalizador no necesariamente se genera un incremento en la variable respuesta, y que para las tres condiciones de pH parecen obtenerse mejores resultados con el nivel medio de concentración de catalizador (4 g/L).

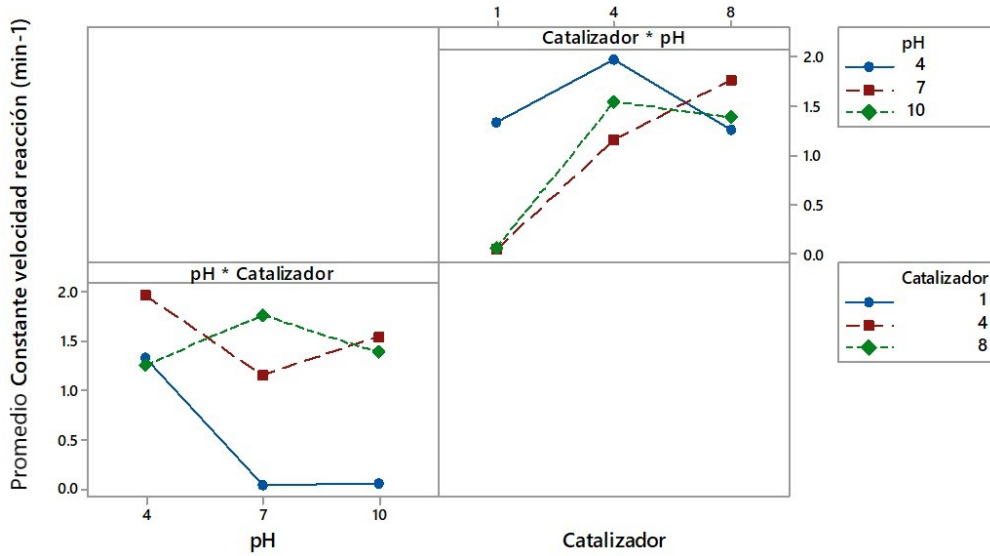


Figura 6.29. Diagramas de interacciones de los factores estudiados en la ozonización catalítica heterogénea para la constante de velocidad inicial de reacción de la carbamazepina

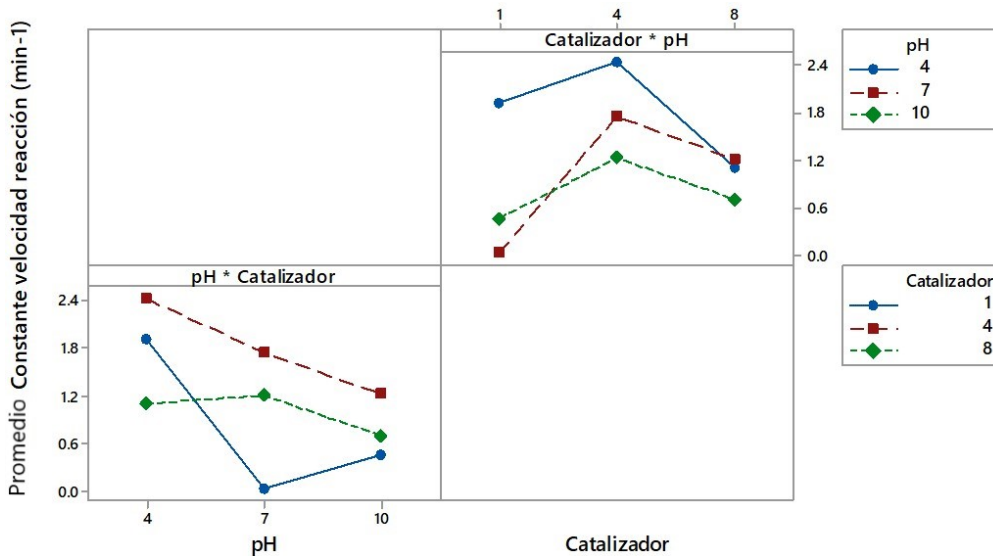


Figura 6.30. Diagramas de interacciones de los factores estudiados en la ozonización catalítica heterogénea para la constante de velocidad inicial de reacción de la sulfametazina

De acuerdo con los valores p de la prueba estadística reportados en el Cuadro 6.8, no existe diferencia significativa sobre la variable de respuesta debida al pH, a la concentración de catalizador o a una interacción entre factores para el caso de la carbamazepina. Sin embargo, para la sulfametazina tanto el pH como la concentración de catalizador son factores que generan diferencias significativas en los resultados a un nivel de confianza del 95 %.

Para determinar cuáles tratamientos son diferentes entre sí, se realiza un análisis de LSD-Fisher a cada factor por separado. Los resultados se muestran en las Figuras 6.31 y 6.32.

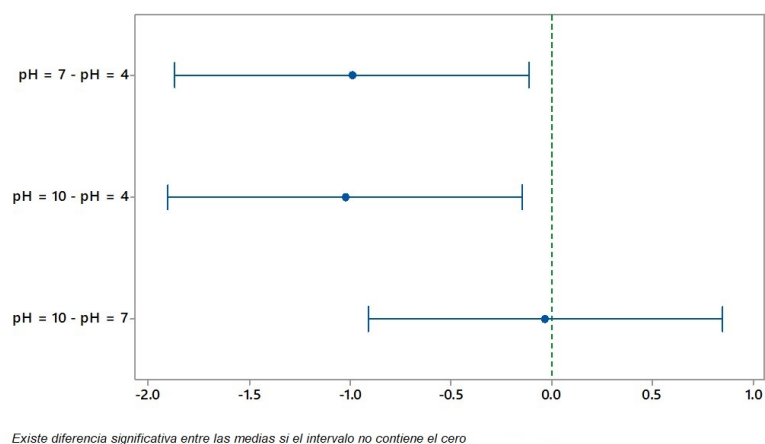


Figura 6.31. Análisis LSD-Fisher aplicado a los datos de constante de velocidad inicial de reacción de la sulfametazina para el factor pH

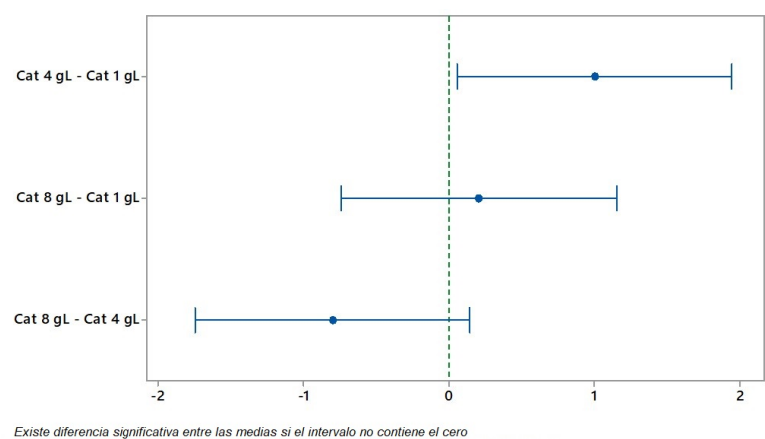


Figura 6.32. Análisis LSD-Fisher aplicado a los datos de constante de velocidad inicial de reacción de la sulfametazina para el factor concentración de catalizador

Con el análisis de LSD-Fisher se tiene que los resultados obtenidos para la condición de $\text{pH} = 4$ son significativamente diferentes de los resultados para los otros dos niveles probados, mientras que para el factor concentración de catalizador los resultados del nivel bajo (1 g/L) son significativamente diferentes a los del nivel medio (4 g/L). Este resultado parece coincidir con lo encontrado por García-Herrera (2014), cuyos resultados de la constante de velocidad de reacción en la degradación del tinte Colron Red SD38B con ozono catalizado por hierro soportado en diatomita sugirieron que existe un incremento de esta variable a partir de concentraciones de catalizador de 1 g/L a $\text{pH} = 4$. Si es importante destacar que, de acuerdo a la información que brinda el análisis LSD-Fisher, pareciera que después de cierto punto la concentración de catalizador se vuelve indiferente ante el incremento en la constante de velocidad de reacción.

Siendo este el caso, la propuesta de condiciones de trabajo recomendadas por el análisis de los resultados de degradación deberán modificarse, al menos en lo que respecta al pH , para garantizar que los valores de la constante de velocidad inicial de reacción sean los mejores posibles para este proceso en las pruebas finales. En conclusión, las condiciones operativas del reactor para el proceso catalítico se fijarán a $\text{pH} = 4$ y concentración de catalizador de 4 g/L.

Capítulo 7 | Remoción y ecotoxicidad en condiciones operativas

7.1. Resultados en la muestra de agua sintética

Pocos estudios alrededor de procesos para el tratamiento de contaminantes en agua hacen referencia al efecto de dichos tratamientos sobre la toxicidad ambiental, un factor que debe ser considerado relevante para la elección más apropiada cuando se busca la recuperación de agua (Gomes *et al.*, 2019). Asimismo, es importante verificar que la mezcla de los subproductos generados no presente una toxicidad mayor que la de los compuestos a degradar.

Debido a que los procesos difieren en las condiciones en las que mejor se desempeñan, ha de considerarse que los mecanismos de descomposición no necesariamente son los mismos. Retomando lo explicado en el capítulo 2, para el proceso convencional se esperaría que la degradación fuese debida a ambos mecanismos de reacción, directa por el ozono molecular e indirecta por los radicales hidroxilo generados producto de la descomposición del ozono, ya que la reacción se promovió a pH de 7. Para el proceso catalítico se esperaría que el principal responsable de la degradación fuese el ozono molecular, ya que la reacción se promovió a pH bajo.

Como regla general, en condiciones ácidas ($\text{pH} < 7$) se espera una baja producción de radicales hidroxilo debido a la baja tasa de auto-descomposición del ozono, contrario a lo que sucede a pH altos, donde la tasa de descomposición del ozono aumenta significativamente (Beltrán, 2004). Por otro lado, ante la presencia de un catalizador, en este caso hierro, se producen sitios en la superficie que forman hidróxidos en medio acuoso, por lo que también puede darse la descomposición del ozono para generar radicales hidroxilo (Gomes *et al.*, 2019).

García-Herrera (2014) determinó un aporte en la degradación del colorante Colron Red SD38B en el proceso catalítico debido a la formación de radicales hidroxilo, no obstante, no descartó la posibilidad de la acción directa del ozono molecular debido a un aumento observado en la constante de velocidad de la reacción aún en presencia del secuestrador de radicales hidroxilo en las pruebas que realizó. Sabiendo lo anterior, se considera oportuno hacer nuevamente mención de la desventaja que expuso Beltrán (2004) sobre la oxidación directa por O_3 frente a la indirecta por radicales hidroxilo, que radica en que esta primera es selectiva (tendrá preferencia por formas ionizadas y/o disociadas de los compuestos orgánicos), mientras que los radicales hidroxilo de la segunda oxidan de forma

indiscriminada los compuestos a su alrededor.

Ahora bien, debe recordarse que, de acuerdo a lo que se explicó en el capítulo anterior, una gran mayoría de los contaminantes modelo en esta investigación mantienen formas ionizadas en un amplio intervalo de pH, haciendo posible su tratamiento por ambos mecanismos de la ozonización.

A continuación, en los Cuadros 7.1 y 7.2 se muestra el promedio de la degradación máxima experimental y de la constante de velocidad inicial de reacción para el modelo de Chan, respectivamente, de los contaminantes modelo en ambos procesos a las condiciones de trabajo recomendables.

Cuadro 7.1. Máxima degradación experimental de los contaminantes modelo sometidos a 15 minutos de los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Compuesto	Degradación (%)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
Altrulina*	95.8 ± 0.1	31.8 ± 1.5
Atenolol*	98.2 ± 0.1	96.3 ± 0.3
Carbamazepina	99.1 ± 0.4	99.4 ± 0.1
Cimetidina*	99.0 ± 0.1	89.5 ± 4.1
Ciprofloxacina*	41.8 ± 8.5	42.6 ± 1.5
Clindamicina*	97.9 ± 0.1	26.4 ± 1.2
Fluoxetina*	96.4 ± 0.2	25.0 ± 0.9
Sulametazina	99.7 ± 0.1	99.5 ± 0.2

Nota: la concentración inicial de las moléculas marcadas con asterisco se redujo entre un 70 % y un 90 % durante la etapa de equilibrio de adsorción para el proceso catalítico heterogéneo

Nota: el cálculo del intervalo de confianza de las medias de degradación se describe en el apartado C de apéndices.

Cuadro 7.2. Constantes de velocidad de reacción para el modelo cinético de Chan de los contaminantes modelo en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Compuesto	1/ρ (min ⁻¹)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
Altrulina*	23.412 ± 8.301 (R ² = 0.9996)	0.084 ± 0.043 (R ² = 0.9774)
Atenolol*	0.415 ± 0.167 (R ² = 0.9880)	0.307 ± 0.096 (R ² = 0.9919)
Carbamazepina	4.974 ± 0.606 (R ² = 0.9995)	5.532 ± 1.350 (R ² = 0.9978)
Cimetidina*	61.600 ± 0.182 (R ² = 0.9992)	2.376 ± 0.003 (R ² = 0.9885)
Ciprofloxacina*	0.970 ± 0.493 (R ² = 0.9852)	3.256 ± 0.815 (R ² = 0.9986)

Cuadro 7.2. Constantes de velocidad de reacción para el modelo cinético de Chan de los contaminantes modelo en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables (Continuación)

Compuesto	$1/\rho$ (min ⁻¹)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
Clindamicina*	61.600 ± 0.039 (R ² = 0.9999)	0.188 ± 0.097 (R ² = 0.9812)
Fluoxetina*	21.816 ± 8.540 (R ² = 0.9994)	0.185 ± 0.103 (R ² = 0.9776)
Sulametazina	9.534 ± 2.097 (R ² = 0.9992)	6.644 ± 0.001 (R ² = 0.9982)

Nota: la concentración inicial de las moléculas marcadas con asterisco se redujo entre un 70 % y un 90 % durante la etapa de equilibrio de adsorción para el proceso catalítico heterogéneo

Nota: el intervalo de confianza que acompaña la constante de velocidad de reacción es una estimación realizada por el programa computacional Polymath 6.0.

Cuando se realiza una comparación de los resultados con literatura, varias similitudes y diferencias salen a relucir entre la eficiencia de tratamiento del ozono individual y el catalizado por el sistema hierro-diatomita con otros sistemas catalizador-soporte, según la molécula que se analice.

Márquez *et al.* (2014) estudiaron la degradación del atenolol a pH 7 en cuatro variaciones de la ozonización: convencional, fotolítica, catalizada y fotocatalizada por dióxido de titanio (TiO₂). Contrario a lo que sucede con la diatomita, que logra adsorber hasta un 70 % del atenolol inicial en la mezcla, en el TiO₂ adsorbe menos de un 5 % de este analito, haciendo de este mecanismo una ruta de aporte insignificante en la remoción. Esta baja adsorción en parte podría deberse al hecho que la concentración de catalizador usada fue de apenas 250 mg/L de TiO₂, comparado con los 4 g/L de catalizador hierro-diatomita que se usaron en este proyecto, y que la concentración de atenolol era diez veces mayor. Los autores también encontraron que las cuatro variaciones de la ozonización resultaron similarmente efectivas para la remoción completa del atenolol en un periodo inferior a 30 minutos y con una concentración de ozono de 19 mg/L. Ahora bien, podría decirse que, con base en estos resultados, el TiO₂ aparenta ser más efectivo que el sistema hierro-diatomita en la degradación del atenolol, no obstante, debe recordarse que su desempeño lo realiza a expensas de un mayor consumo de ozono y mayor tiempo de tratamiento. Además, su única condición ventajosa con respecto al proceso catalítico estudiado en esta investigación es que desempeña su función en pH neutro, que igualmente no ofrece un beneficio adicional respecto a la contraparte convencional, quién logra degradaciones superiores al 98 % a pH 7 y sin necesidad de un catalizador.

Rosal *et al.* (2008) estudiaron la degradación de la carbamazepina mediante ozonización catalizada por TiO₂ a 25 °C, variando el pH entre 3 y 7. La adsorción de 15 mg/L de este analito en 1 g/L de catalizador no fue mayor al 15 %, situación muy similar a la presentada en la diatomita y que puede

atribuirse principalmente a la relación de la carga de la carbamazepina con la carga de la superficie de los catalizadores. Con una dosis de ozono de 38 mg/L los autores lograron una remoción del 73% de la carbamazepina a pH 5 en los primeros quince minutos de tratamiento. Siendo este el caso, tanto la ozonización convencional como la catalizada por el sistema hierro-diatomita aparentan ser más efectivas por lograr remociones del 99% de la carbamazepina con menos de la mitad de la dosis de ozono empleada por Rosal *et al.* (2008), aunque resulta difícil del todo afirmar este hecho considerando que la concentración inicial de analito probada por los autores fue 15 veces mayor.

Por su parte, Wang y Bai (2017) determinaron que 10 mg/L de ciprofloxacina se remueven en un 30% ante un tratamiento convencional y hasta un 88% en un sistema catalizado por hierro soportado en alúmina a pH 7 y con una dosis de ozono de 30 mg/L, transcurridos seis minutos de la reacción. Según Wang y Bai (2017), el éxito por parte del sistema catalizado se debe principalmente a la quimisorción de la ciprofloxacina en la alúmina. El resultado del proceso convencional parece concordar con lo obtenido en esta investigación, no obstante, el catalizador de hierro soportado en alúmina parece ser más efectivo que el soportado por diatomita para esta molécula (aunque, nuevamente, su eficiencia en parte podría deberse al incremento en la dosis de ozono probada por los autores). Por otro lado, Nemat Sani *et al.* (2019) encontró que para un pH de 9.5 la remoción de 10 mg/L de ciprofloxacina con una dosis de ozono de 10 mg/L a 20 mg/L es del 88% y del 93% en tratamientos de cuarenta minutos de ozonización convencional y catalítica empleando únicamente alúmina como catalizador, mientras que Zeng *et al.* (2019) determinó que para concentraciones de ozono de 4.7 mg/L a pH 7, un sistema ozono - TiO₂ es capaz de remover en su totalidad 10 mg/L de ciprofloxacina. Todo lo anterior apunta a que existen otras combinaciones de condiciones que son capaces de superar los resultados del medio de reacción de ozono catalizado por el sistema de hierro soportado en diatomita y que, por ende, el tratamiento de una batería de productos farmacéuticos no podría limitarse a un solo proceso si la meta es la eliminación de todas las moléculas.

Bai *et al.* (2016) estudiaron la ozonización de la sulfametazina catalizada por geotita substituida con cerio (Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH) a pH 3, 7 y 11, concentraciones de catalizador de 0.1 g/L a 0.4 g/L y dosis de ozono de 10 mg/L hasta 20 mg/L. Los autores encontraron que la mayor degradación de la sulfametazina se dio en condiciones neutras y que, sin importar la concentración del catalizador y la dosis de ozono, la sulfametazina se removía en su totalidad para el periodo de quince minutos de tratamiento. Con base en lo anterior podría afirmarse que los sistemas hierro-diatomita y cerio-geotita se comportan de forma muy similar ante dosis parecidas de ozono, con excepción de que esta última logra la degradación de la sulfametazina en condiciones neutras y con menor requerimiento de catalizador. No obstante, este proceso nuevamente no ofrece un beneficio adicional respecto a la contraparte convencional, quién logra degradaciones superiores al 99% en condiciones neutras y

sin necesidad de un catalizador.

Finalmente, para los casos de la altrulina, la fluoxetina, la cimetidina y la clindamicina la literatura se limita a su tratamiento con ozono en aguas residuales en las que se detectaron. Para altrulina y fluoxetina a 1 $\mu\text{g/L}$ la degradación se encuentra entre el 80% - 100% a pH 6 - 7 y dosis de ozono de 5 mg/L a 9 mg/L (Antoniou *et al.*, 2013), para 240 ng/L de cimetidina la remoción es del 100% a pH 6 - 7 y dosis de ozono desde 2 mg/L (Lee *et al.*, 2012) y para concentraciones de 598 ng/L de clindamicina la remoción es superior al 70% a pH 6 - 8 y dosis de ozono de 3 mg/L (Wang y Zhuan, 2020). Con base en los resultados anteriores podría decirse que la ozonización convencional es igualmente efectiva en “condiciones reales” y que, según la concentración del analito en el medio, la dosis de ozono a utilizar podrían ser inclusive menor que la usada en este estudio.

Retomando los resultados de los Cuadros 7.1 y 7.2, la impresión inmediata que generan los resultados parece favorecer el proceso convencional sobre su contraparte catalítica. No obstante, al observar la Figura 7.1 es evidente como al considerar globalmente los dos mecanismos de remoción que conforman el proceso catalítico (adsorción y reacción), los resultados son similares a los del proceso convencional.

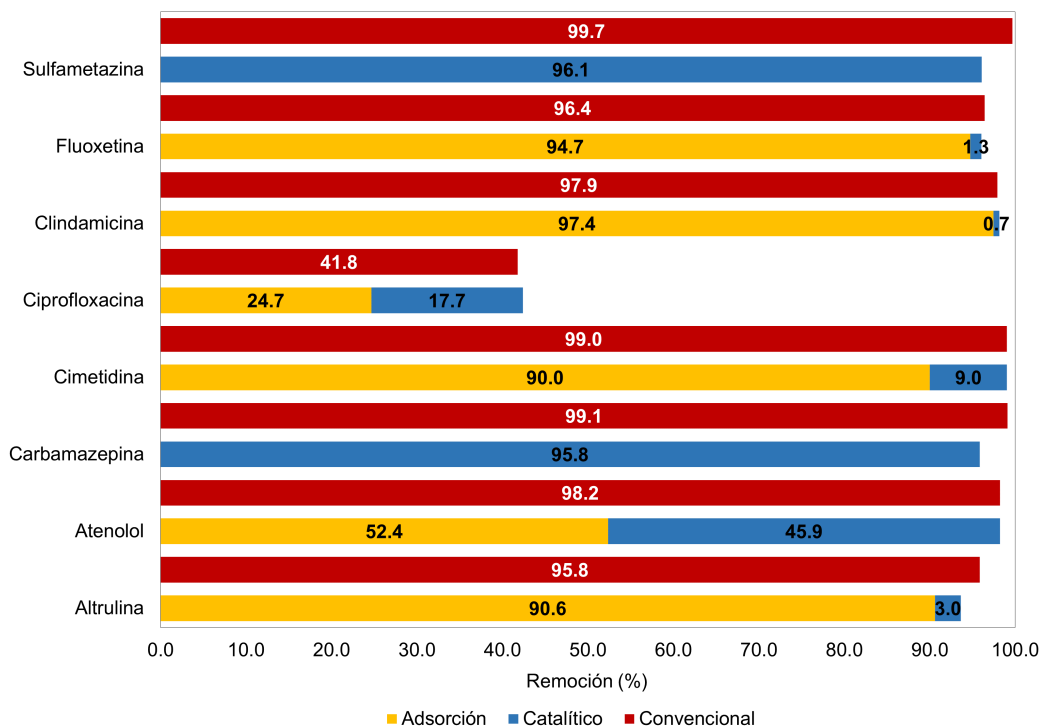


Figura 7.1. Remoción global de los contaminantes modelo en los procesos de ozonización convencional y catalítico heterogéneo

El punto de carga cero (PCC) es una característica que podría explicar la gran afinidad que tiene el catalizador por adsorber las sustancias que se encuentran en a su alrededor. El PCC es el valor de pH del medio circundante en el que la superficie de un potencial adsorbente es globalmente neutral, es decir, contiene tantos sitios cargados positivamente como cargados negativamente en su superficie. Por debajo de este valor la superficie está cargada positivamente y por encima de este la superficie estará cargada negativamente (Rodríguez *et al.*, 2008).

García-Herrera (2014) encontró un punto de carga cero de 2.0 para el catalizador de hierro-diatomita utilizado en este proyecto. Siendo que el proceso catalítico se da en condiciones de pH igual 4, la superficie del catalizador se encuentra con una carga neta electro-negativa. Bajo estas condiciones, algunos grupos desprotonados en la superficie del catalizador actúan como iniciadores de las reacciones de formación de radicales hidroxilo al aprovechar el carácter electrofílico del ozono. Por otro lado, a este pH moléculas como el atenolol, la altrulina, la cimetidina, la ciprofloxacina, la clindamicina y la fluoxetina se encuentran con una carga neta positiva, por lo que también tienen mayor afinidad por adsorberse en la superficie.

Con varias de las moléculas fuertemente afectadas por fenómenos de adsorción en la superficie del catalizador, la comparación entre ambos tipos de ozonización se realizó con la información provista por aquellas moléculas que no sufrieron dicho efecto, la carbamazepina y la sulfametazina, y, así, aislar cualquier ruido experimental que pueda asociarse a la desigualdad de condiciones iniciales. Los resultados del análisis de varianza de un solo factor para los contaminantes modelo de decisión se presentan en los Cuadros 7.3 y 7.4.

Cuadro 7.3. Análisis de varianza de la degradación de los contaminates modelo de decisión con el tipo de ozonización como factor

Origen de las variaciones	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	Razón F	Valor P
<i>Carbamazepina</i>					
Factor	1	0.07473	0.07473	0.85	0.454
Error	2	0.17552	0.08776		
Total	3	0.25025			
<i>Sulfametazina</i>					
Factor	1	0.02959	0.02959	1.18	0.391
Error	2	0.05027	0.02514		
Total	3	0.07986			

Cuadro 7.4. Análisis de varianza de la constante de velocidad de reacción del modelo de Chan de los contaminantes modelo de decisión con el tipo de ozonización como factor

Origen de las variaciones	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	Razón F	Valor P
<i>Carbamazepina</i>					
Factor	1	0.2998	0.2998	2.03	0.290
Error	2	0.2954	0.1477		
Total	3	0.5952			
<i>Sulfametazina</i>					
Factor	1	9.554	9.554	3.64	0.197
Error	2	5.253	2.627		
Total	3	14.807			

Con los valores p se confirma que existe igualdad entre las medias de los tratamientos, ya que no existe diferencia significativa tanto en la degradación como en la constante de velocidad inicial de reacción.

En este punto, de ser necesario recomendar alguno de los dos tratamientos con base en la evidencia presentada hasta ahora, y sabiendo que no existe diferencia significativa en el desempeño de ambos procesos sobre las variables de respuesta estudiadas, la ozonización convencional resulta la alternativa más viable por sus ventajas asociadas a aplicabilidad a nivel industrial (el ozono por sí solo ya es usado como tratamiento para la depuración y desinfección de aguas para consumo humano), menor requerimiento económico (evita costos adicionales por producción y mantenimiento de un catalizador) y sus condiciones operativas (se desempeña dentro del rango de pH usual de aguas residuales domésticas, por lo que podría eventualmente omitirse una etapa previa para el ajuste de esta condición, a diferencia del proceso catalítico que requiere de un pH = 4 para un adecuado funcionamiento), siempre y cuando no exista un incremento potencialmente peligroso de la toxicidad asociado al tratamiento.

A lo largo de los tratamientos se analizó el COT en función del tiempo, lo que permite comparar la eficiencia de los procesos con respecto a la disminución de contaminación orgánica en el agua.

En el proceso convencional se dio una ligera disminución del COT pasados los treinta segundos del tiempo de reacción donde la variable posteriormente permaneció constante (ver Figura 7.2). Este comportamiento podría estar asociado a la permanencia de la ciprofloxacina en el tiempo, ya que, si el aporte de las demás sustancias al carbono orgánico total resulta despreciable, la curva observada sería un reflejo de la constancia de este contaminante en el tiempo.

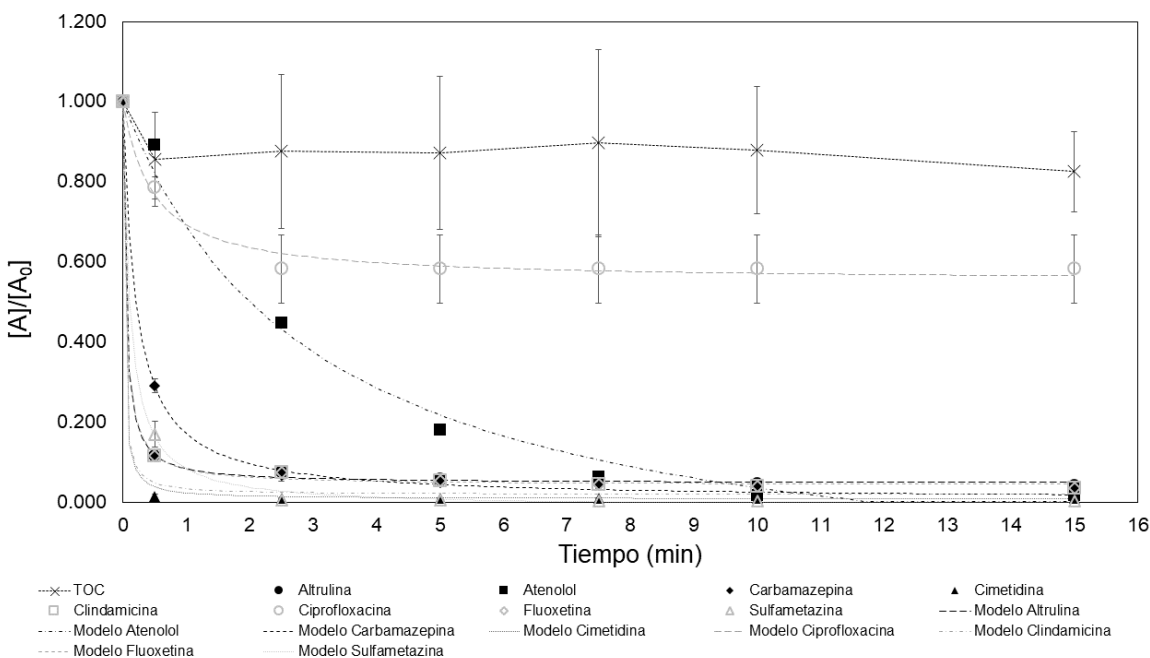


Figura 7.2. Variación del carbono orgánico total en la ozonización convencional respecto a la remoción de los contaminantes modelo

Para el proceso catalítico se presentó un fenómeno inusual en el que, pasados los cinco minutos, se dio un incremento en la concentración de carbono orgánico total respecto al valor inicial con un decaimiento posterior (ver Figura 7.3). Se cree existen dos causas posibles para este comportamiento.

La primera se encuentra ligada a una contaminación de la muestra por parte de algún agente externo desconocido, aunque podría afirmarse que la probabilidad de que esto ocurriera es realmente baja siendo que al momento del muestreo se siguieron todos los protocolos y recomendaciones sugeridas por el CICA.

La segunda posibilidad se relaciona con la desorción de sustancias de la superficie del catalizador. Al principio del tratamiento, gran porcentaje de los contaminantes orgánicos se encuentran fuertemente adsorbidos al catalizador, en virtud de la carga en su superficie, por ende, sin disponibilidad para ser cuantificados por el analizador de carbono orgánico total. Conforme se da la reacción, los subproductos generados pierden afinidad con la superficie del catalizador, desprendiéndose de este y generando un aparente incremento en la concentración de carbono orgánico total (Delle Site, 2001). La lixiviación de hierro del catalizador también podría promover la desorción de sustancias de su superficie por causa de la pérdida de sitios activos (Delle Site, 2001; Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003).

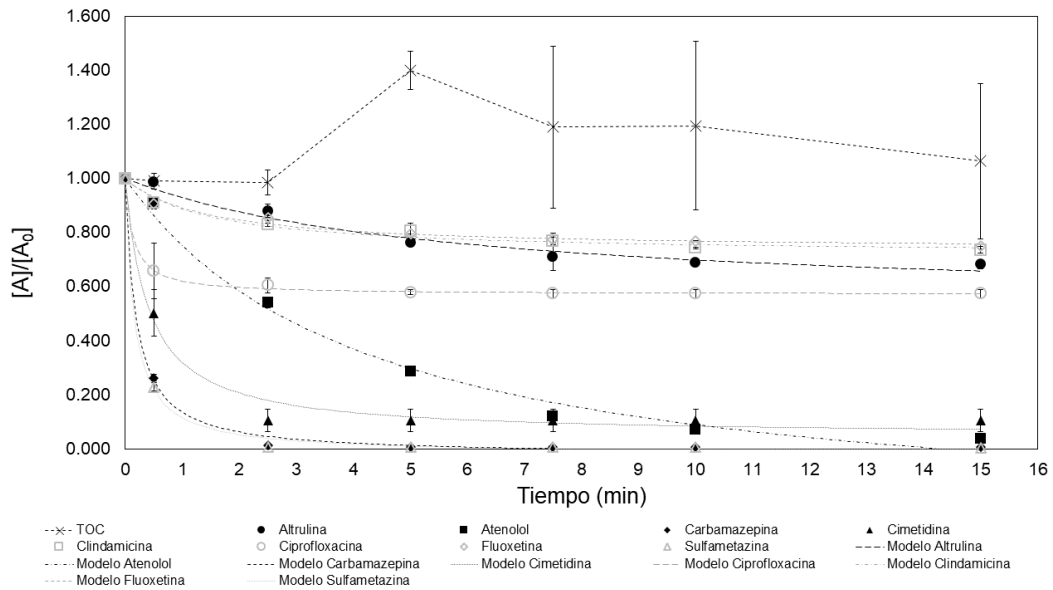


Figura 7.3. Variación del carbono orgánico total en la ozonización catalítica heterogénea respecto a la remoción de los contaminantes modelo

En cuanto al nivel de “mineralización” observado en las curvas de COT, considerando la dosis de ozono aplicada de 12 mg/L, una dosis relativamente alta considerando que el intervalo de referencia para efluentes provenientes de etapas de tratamiento secundario se encuentra entre (2 - 16) mg/L (Asano *et al.*, 2007), el nivel de oxidación completa a dióxido de carbono y agua, única ruta para eliminar la materia orgánica, es mínimo en el tratamiento del agua, siendo observables reducciones insignificantes en las cantidades de carbono orgánico. Con la ozonización siendo únicamente capaz de proporcionar una reducción del 18% del COT en el agua, se sugiere la necesidad de acoplar estos procesos con otras tecnologías, en serie o en paralelo, para lograr una disminución significativa de la carga orgánica del efluente.

Otro aspecto importante a destacar es que la disminución del COT no necesariamente significa una disminución en la toxicidad para las especies probadas. Además, diferentes especies pueden diferir en su sensibilidad a los subproductos formados, es por ello que es ideal analizar la toxicidad con bacterias de organismos para representar los distintos niveles funcionales en los ecosistemas acuáticos. A continuación, se muestran las curvas de variación de la concentración letal en 48 horas para el ensayo con *Daphnia magna* y las curvas de variación de la concentración efectiva en 5 y 15 minutos para el ensayo de inhibición de bioluminiscencia con *Vibrio fischeri* a lo largo de los dos tratamientos estudiados, mientras que en el Cuadro 7.5 se resumen los resultados de los análisis ecotoxicológicos de las muestras blanco de ambos procesos de ozonización. .

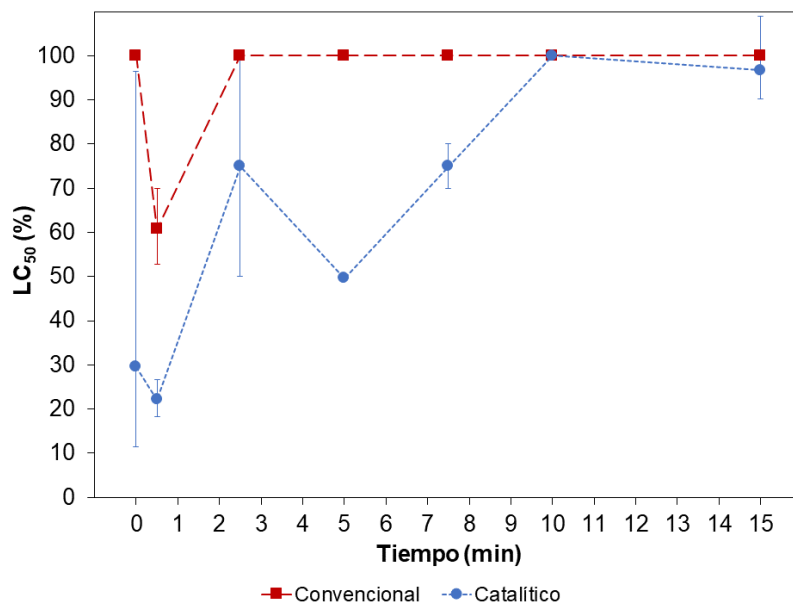


Figura 7.4. Variación de la concentración letal en 48 horas para el ensayo con *Daphnia magna* a lo largo de la degradación de la mezcla de contaminantes emergentes en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

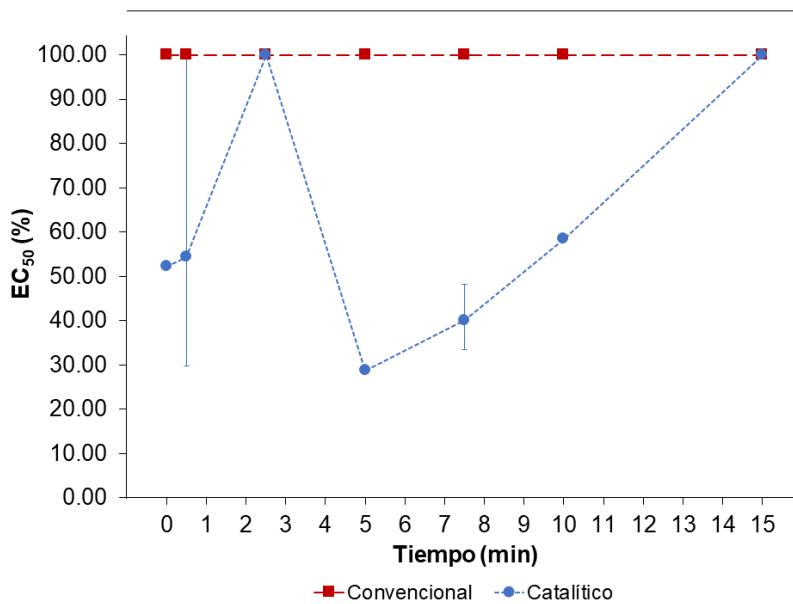


Figura 7.5. Variación de la concentración efectiva en 5 minutos para el ensayo de inhibición de bioluminiscencia con *Vibrio fischeri* a lo largo de la degradación de la mezcla de contaminantes emergentes en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

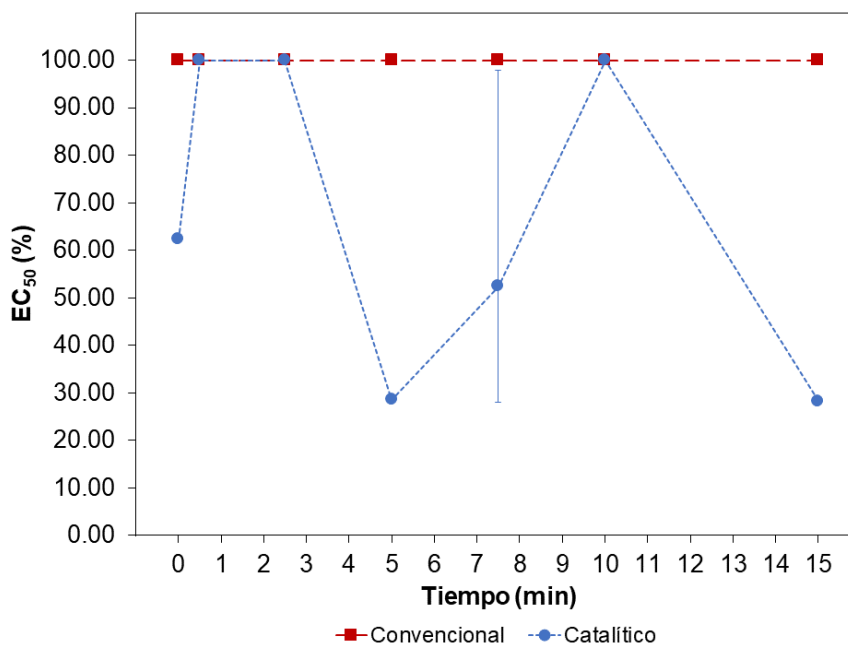


Figura 7.6. Variación de la concentración efectiva en 15 minutos para el ensayo de inhibición de bioluminiscencia con *Vibrio fischeri* a lo largo de la degradación de la mezcla de contaminantes emergentes en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Cuadro 7.5. Resultados de los análisis ecotoxicológicos de los blancos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tratamiento	<i>Daphnia magna</i>	<i>Vibrio fischeri</i> 5 min	<i>Vibrio fischeri</i> 15 min
	LC ₅₀ , 48 h	EC ₅₀ , 5 min	EC ₅₀ , 15 min
Convencional	> 100 %	> 100 %	> 100 %
Catalítico	> 100 %	> 100 %	> 100 %

Nota: el blanco para el tratamiento convencional consistió únicamente de agua desionizada con una punta de espátula de óxido de manganeso, mientras que para el proceso catalítico, adicional a lo anteriormente mencionado, contaba con catalizador de hierro-diatomita a una concentración de 4 g/L

En el proceso convencional solo se muestra una respuesta sensible por parte de *D. magna* a los treinta segundos del tiempo de reacción, donde la LC₅₀ es del 60.7% (ver Figura 7.4). Para los demás tiempos, los valores de LC₅₀ y EC₅₀ para la *D. magna* y la *V. fischeri* se encuentran por encima de la concentración máxima del 100% (es decir, sin diluciones) de las muestras tomadas a lo largo del tratamiento. Esta respuesta adversa ciertamente está relacionada con los subproductos formados, ya que de la mezcla inicial de contaminantes emergentes no se encontró efecto alguno sobre la *D. magna*, hecho que ilustra claramente el potencial nocivo de los subproductos formados sobre los cladoceros.

En cuanto al proceso catalítico, se observaron respuestas altamente sensibles tanto para la *D. magna* como para la *V. fischeri* en varios puntos a lo largo del tratamiento, inclusive con algunos valores de concentración letal y concentración efectiva para diluciones al 30 % de la muestra.

En la Figura 7.4 se tiene que el 50 % de la población de *D. magna* se vio afectada por la mezcla de contaminantes modelo hasta los diez minutos de tratamiento en concentraciones de las muestras que van desde 75.0 % a 22.2 %. Se cree que esta respuesta pueda deberse a la existencia de una interacción entre los contaminantes modelo y el componente activo del catalizador que potencia la toxicidad de los elementos en la mezcla. El ejemplo más representativo y confirmatorio de este fenómeno se encuentra al tiempo cero del tratamiento, en donde no hay aplicación de ozono. Siendo que la única característica de la que difiere el proceso catalítico del convencional en este punto es la presencia de hierro en el medio, y que los análisis ecotoxicológicos para el blanco arrojaron que el catalizador no es tóxico, la explicación más coherente es una potenciación de la toxicidad por sinergismo entre las sustancias.

Es importante destacar que es bien conocida la existencia de interacciones entre el hierro y las fluoroquinolonas, como lo es la ciprofloxacina, así como sus efectos en los humanos, por ejemplo, el decaimiento de hierro en el flujo sanguíneo que genera cuadros de anemia y daños en el ADN de las células (Wishart *et al.*, 2018a; Frade *et al.*, 2014). No obstante, los efectos de estas interacciones a nivel ambiental son completamente desconocidas y, considerando que la presencia de la ciprofloxacina se mantiene a lo largo del tratamiento, existe la posibilidad de que el efecto tóxico observado sea atribuible a la interacción entre estas dos sustancias.

Retomando el comportamiento observado en la curva de variación de la concentración letal en *D. magna*, si bien el sinergismo parece ser el principal justificante de la respuesta obtenida para los demás tiempos de la reacción, esta afirmación no puede realizarse de forma tan contundente ya que, aún cuando tanto la ozonización convencional como la catalítica pueden desarrollar mecanismos de reacción con ozono molecular y con radicales hidroxilo por el pH al que se desempeñan, no podría negarse la generación de distintos subproductos debido a que se desconoce el nivel con el que se da la oxidación por vía directa e indirecta en cada proceso. Por ende, en estos casos la toxicidad podría estar asociada a la susceptibilidad por diferentes subproductos, por sinergismo entre el hierro y los residuos de los compuestos madre o por un conglomerado de interacciones entre el hierro, los subproductos y los residuos de los contaminantes modelo.

Una situación similar puede observarse en los ensayos de inhibición de bioluminiscencia de *V. fischeri* a los 5 y 15 minutos (ver Figuras 7.5 y 7.6), en donde al tiempo cero hay una manifestación de toxicidad en el proceso catalítico, más no en el convencional, sugiriendo nuevamente un fenómeno

sinérgico entre los componentes del medio, esta vez a un nivel funcional distinto. Las respuestas obtenidas en los demás tiempos de la reacción fluctuaron para concentraciones de las muestras que van desde 28.3% hasta > 100%, difiriendo únicamente en que para la exposición a 15 minutos se obtiene un resultado altamente tóxico al final del tratamiento.

Finalmente, de los resultados mostrados anteriormente puede evidenciarse como el proceso catalítico no es apropiado como tratamiento de la mezcla de contaminantes emergentes estudiada por la generación de un efluente tóxico a lo largo del tiempo de reacción, por ello, se retiene el proceso convencional como la opción más adecuada.

7.2. Resultados en la muestra de agua residual

Con la solicitud por parte del centro que colabora en el desarrollo de esta investigación, ambos tipos de ozonización fueron aplicados, en condiciones operativas, a una muestra de agua residual de un hospital de especialización psiquiátrica, con el objetivo de valorar el desempeño de los tratamientos en cuanto a la remoción de contaminantes, la disminución de la carga orgánica y toxicidad aguda asociada a *Daphnia magna*. En la Figura 7.7 se muestra el comportamiento de las sustancias encontradas en dicha muestra a lo largo de los tratamientos, mientras en el Cuadro 7.6 se resumen los valores de máxima degradación obtenidos.

Cuadro 7.6. Máxima degradación experimental de los contaminantes encontrados en la muestra de agua residual tomada del efluente del del hospital de especialización psiquiátrica, durante 15 minutos de los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Compuesto	Degradación (%)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
1,7-dimetilxantina	97.0	NA
Acetaminofén	95.1	71.7
Cafeína	3.0	67.7
Carbamazepina	90.4	97.1
Gemfibrozil	43.8	28.0
Ibuprofeno	6.6	39.5
Ketoprofeno	25.0	16.7
Lorazepam	42.9	0
Lovastatina	85.7	73.3
Metformina	11.9	NA
Naproxeno	89.6	80.6

Nota: N.A = no aplica, indicado para moléculas que se adsorbieron completamente

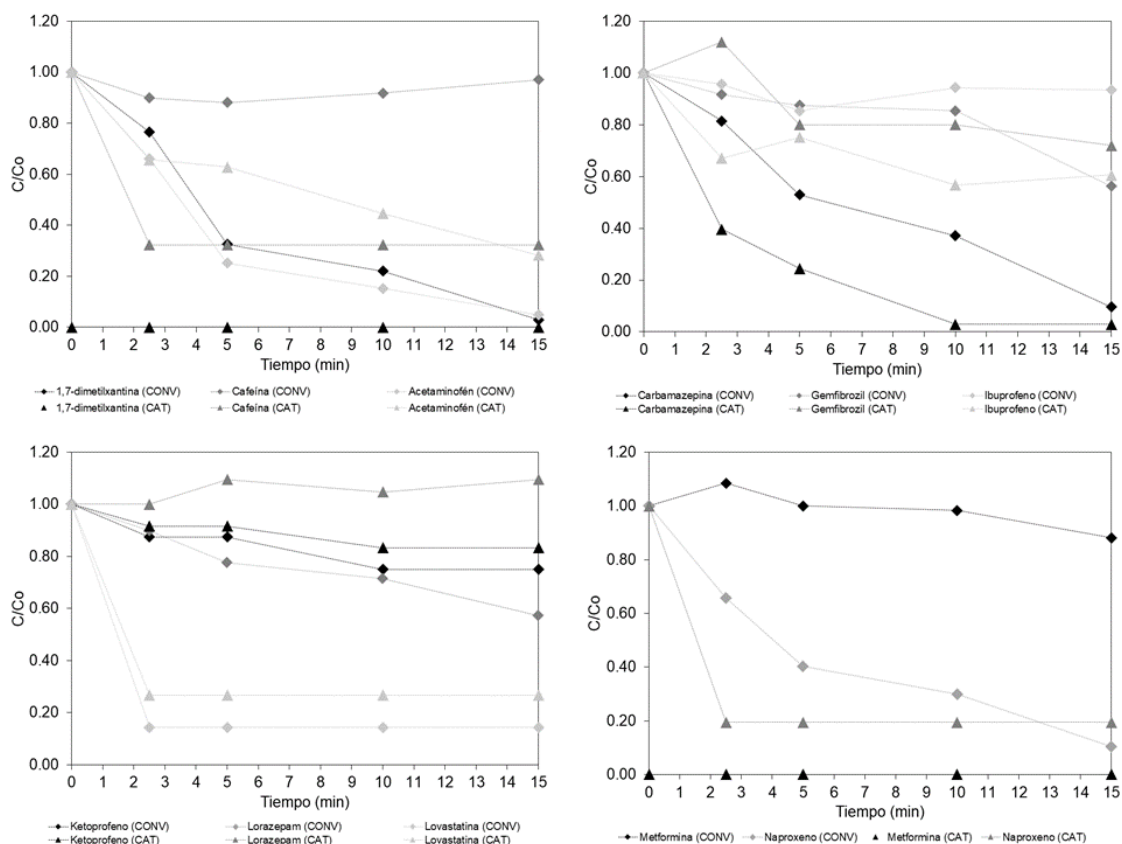


Figura 7.7. Remoción de los contaminantes encontrados en la muestra de agua residual tomada del efluente del hospital de especialización psiquiátrica durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (CONV = convencional y CAT = catalítico)

De los resultados obtenidos, dos aspectos pueden destacarse en relación a lo observado en el caso de la muestra sintética. El primero de ellos es que la ozonización catalítica sigue siendo un proceso menos efectivo en la remoción de una gran mayoría de las sustancias presentes en relación al tratamiento convencional. El segundo se relaciona con que las remociones logradas en la muestra sintética son superiores al 90% para el 88% de las moléculas en el tratamiento convencional, mientras que en la muestra de agua residual este número se reduce al 28%.

En primer instancia, podría suponerse que la ozonización no sea tan efectiva para las moléculas encontradas en el agua residual (siendo que la carbamazepina, molécula de la que hay resultados en ambos casos, mantiene un valor de degradación similar). No obstante, esto no podría afirmarse debido a que dichas sustancias no fueron probadas en la mezcla modelo, por lo que no hay punto de referencia para ellas. A esto habría que sumarle el posible efecto que posea la matriz, ya que la muestra fue recolectada directamente de un efluente del hospital.

A nivel de plantas de tratamiento de agua residual no es común aplicar procesos de oxidación avanzada a influentes que no hayan pasado por etapas de pre-tratamiento, tratamiento primario y tratamiento secundario, en donde la carga orgánica se reduce considerablemente (Ramalho, 1983; Rizzo *et al.*, 2019; Vogelpohl, 2007). Esta puede ser una razón de peso para que la efectividad de la ozonización convencional se haya visto disminuida, ya que el ozono podría concentrarse en la degradación de sustancias más simples, y no de las moléculas objetivo que se desean remover (Ramalho, 1983; Vogelpohl, 2007). Un indicio de esto podría ser el incremento en la efectividad de la disminución de la carga orgánica observada. En la Figura 7.8 se muestran los resultados del seguimiento del carbono orgánico total en ambos tratamientos.

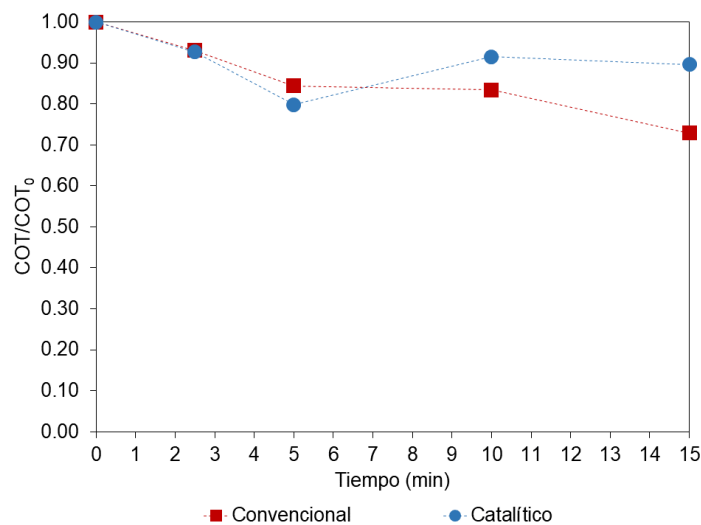


Figura 7.8. Variación del carbono orgánico total a lo largo de la degradación de los contaminantes encontrados en la muestra de agua residual tomada del efluente del hospital de especialización psiquiátrica durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (CONV = convencional y CAT = catalítico)

Siendo que en el tratamiento de la muestra sintética solo se alcanzó una reducción del 18% del carbono orgánico total mientras que en el agua residual la reducción alcanzada fue del 27.1%, resulta creíble suponer que el incremento en la efectividad se deba a que el ozono logró la mineralización de sustancias orgánicas más simples, ya que que la mezcla de contaminantes emergentes encontrados en el agua residual es más compleja y que la efectividad en su remoción, así como su concentración inicial, es menor en comparación a la de la muestra sintética.

Para el caso del proceso catalítico, este empezó con un carga orgánica en el medio 34.7% menor en relación con el proceso convencional debido a la adsorción de sustancias en el catalizador. Aún así, este proceso solo puede capaz de reducir el carbono orgánico total en un 10.3% y, a pesar

de presentar dicha “ventaja” en cuanto a la carga orgánica presente, fue menos efectivo que su contraparte convencional.

Finalmente, en la Figura 7.9 se muestra la variación de la concentración letal en el ensayo con *Daphnia magna* realizado a la muestra de agua residual.

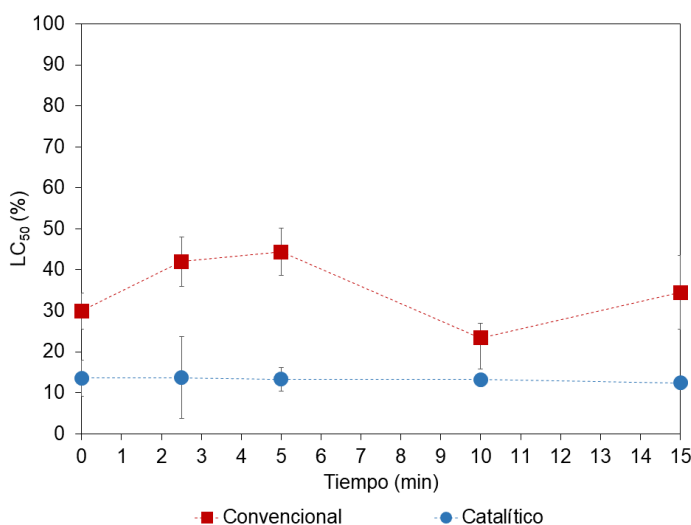


Figura 7.9. Variación de la concentración letal en 48 horas para el ensayo con *Daphnia magna* a lo largo de la degradación de los contaminantes encontrados en la muestra de agua residual tomada del efluente del hospital de especialización psiquiátrica durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (CONV = convencional y CAT = catalítico)

En comparación con la muestra de agua sintética, los resultados obtenidos en el caso de la muestra residual señalan un notorio incremento en la sensibilidad de los cladoceros a lo largo de ambos tratamientos. En el proceso convencional las respuestas sensibles varían entre 30.0% y 44.4%. Estas fluctuaciones ciertamente podrían relacionarse a productos de transformación como un reflejo en el cambio de la composición de la muestra (ver Figura 7.7). No obstante, considerando que no se conoce con exactitud la composición del agua residual, no podrían descartarse otros fenómenos asociados a interacciones entre las sustancias presentes.

En el proceso catalítico la respuesta sensible se mantuvo constante alrededor del 13.0%. Es importante destacar que, similar al caso de la muestra de agua sintética, el incremento en la respuesta sensible de los cladoceros al inicio podría atribuirse a la potenciación de la toxicidad debido al sinergismo entre el hierro del catalizador y uno o varios de los compuestos presentes, ya que la única diferencia entre ambos tratamientos en el tiempo cero es la presencia del catalizador. Ahora bien, considerando que la concentración letal se mantuvo en un valor constante, tendría sentido señalar

directamente alguna interacción con el lorazepam dado que, aunque se desconocen los efectos de estas interacciones a nivel ambiental, fue la única molécula cuya concentración se mantuvo constante a lo largo del tratamiento catalítico.

Por último, a pesar de que los resultados obtenidos no son tan favorables como en el caso de la muestra de agua sintética, estos mostraron como el proceso catalítico sigue siendo una opción más desventajosa y menos efectiva en comparación con su contraparte convencional, aún en una matriz tan compleja como lo es el agua residual sin tratamientos previos.

Capítulo 8 | Conclusiones y recomendaciones

Con la información provista por los parámetros estadísticos usados en el ajuste de los modelos cinéticos se demostró que los datos experimentales de degradación de los contaminantes modelo en ambos tipos de ozonización siguen un comportamiento de acuerdo al modelo cinético de Chan. Esto puede atribuirse a su capacidad como modelo bifásico para describir tasas de disipación a lo largo del tiempo que no son proporcionales a la concentración remanente del compuesto, y que producen una cola residual hacia el final del patrón.

Con los resultados del análisis de varianza de un factor se concluye que las condiciones de pH no afectan de forma significativa la degradación y la constante de velocidad inicial de reacción de los contaminantes en la ozonización convencional, siendo escogida la condición de trabajo pH = 7 por razones asociadas a características de los influentes en plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas, límites indicados en Reglamento de Vertido y Reuso de Aguas Residuales de Costa Rica y requerimientos de los tratamientos biológicos para su adecuado desempeño.

Del análisis de varianza de dos factores a tres nivel se encontró que para la ozonización catalítica heterogénea tanto el pH como la concentración del catalizador demostraron ser factores que afectan de forma significativa las variables respuesta usadas para evaluar el desempeño del reactor. Con los resultados de la prueba de mínima diferencia significativa se infiere que la mayor degradación y constante de velocidad inicial de reacción se obtienen bajo condiciones de pH = 4 y concentración de catalizador de 4 g/L.

En las condiciones de operación establecidas se determinó que los valores de remoción y de constante de velocidad inicial en 15 minutos de reacción para la ozonización convencional estuvieron entre (41.8 - 99.7) % y (0.415 - 61.600) min^{-1} , respectivamente, mientras que para la ozonización catalítica estos valores se encontraron entre (25.0 - 99.5) % y (0.084 - 6.644) min^{-1} . Con un análisis de varianza de un factor se demostró el tipo de tratamiento usado no afecta de forma significativa los resultados de degradación y/o de constante de velocidad inicial de reacción.

De los resultados obtenidos durante las pruebas de adsorción, se encontró que el mayor contribuyente de la remoción de los contaminantes modelo en el tratamiento catalítico fue la capacidad de adsorción del catalizador. Esto pudo deberse a la carga neta electro-negativa en la superficie del catalizador a las condiciones de pH trabajadas, en virtud de su punto de carga cero, y a la afinidad de las moléculas con cargas netas positiva a estas condiciones.

A partir de los análisis de carbono orgánico total, se concluye que la ozonización convencional solo fue capaz de efectuar una reducción del 18% de la carga orgánica, mientras que para el proceso catalítico no fue posible determinar la reducción de este parámetro, debido a un comportamiento inusual que puede atribuirse a fenómenos de desorción de subproductos desde la superficie del catalizador. Asimismo, con el uso de una dosis de ozono comúnmente encontrada a nivel industrial, se evidenció que este tratamiento por sí solo no es capaz de eliminar el carbono orgánico total presente en el medio.

Con los ensayos ecotoxicológicos realizados a lo largo del tratamiento convencional, fue posible determinar una respuesta sensible únicamente en *Daphnia magna* a los treinta segundos del tiempo de reacción, en donde la LC₅₀ fue de 60.7%. Esta respuesta se asoció con susceptibilidad a subproductos formados, dado que no se encontró efecto alguno en la mezcla original de compuestos madre. Para el proceso catalítico se determinaron respuestas sensibles tanto para *Daphnia magna* como para *Vibrio fischeri* a lo largo de todo el tratamiento, con valores de LC₅₀ y EC₅₀ que van desde 22.2% a > 100% y 28.3% a > 100%, respectivamente. Estas respuestas se asociaron a dos posibles factores: potenciación de la toxicidad por sinergismo entre las sustancias del medio, resaltando las bien conocidas interacciones entre el hierro y las fluoroquinolonas, y la generación de subproductos distintos a los del proceso convencional y de elevada toxicidad.

Debido a la alta presencia de carga orgánica, la eficiencia de remoción de los contaminantes en la matriz de agua residual se ve altamente afectada con una reducción del 60% en las moléculas que lograron alcanzar el 90% de la degradación. El incremento en la eficiencia de remoción del carbono orgánico total puede deberse a la mineralización de sustancias más simples. Las respuestas sensibles en cladoceros variaron entre 30.0% y 44.4% para el tratamiento convencional y se mantuvo en 13.0% para el tratamiento catalítico.

Condiciones operativas, generación de un efluente no tóxico y otras características encontradas en literatura asociadas a la aplicabilidad a nivel industrial y menor requerimiento económico, se demostró que la ozonización convencional es el proceso más adecuado para dar tratamiento a la mezcla de compuestos orgánicos incluidos en este estudio.

Siendo uno de los ejes de investigación de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica el desarrollo de catalizadores, se urge la necesidad de implementar estudios ecotoxicológicos cuando se hace uso de estas herramientas en el tratamiento de aguas residuales con el fin de demostrar que las repercusiones no superen los beneficios.

Se recomienda probar el tratamiento de ozonización convencional acoplado a otras tecnologías con el fin de determinar cual asociación es la más efectiva en la reducción del carbono orgánico total.

Se sugiere realizar un estudio más exhaustivo del sistema de hierro-diatomita en función de su capacidad para adsorber contaminantes emergentes.

Se recomienda efectuar estudios ecotoxicológicos en torno a mezclas de metales con contaminantes emergentes con el fin de generar información sobre los efectos de estas interacciones a nivel ambiental.

Bibliografía

- Abbas, M., Adil, M., Ehtisham-ul Haque, S., Munir, B., Yameen, M., Ghaffar, A., Shar, G. A., Asif Tahir, M., e Iqbal, M. (2018). *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. *Science of the Total Environment*, 626:1295–1309.
- Alfaro-Vargas, A. (2007). La tierra moler o diatomita como sistema de remoción de sustancias químicas en el laboratorio. *Revista de Ciencia y Tecnología*, 25(1):83–96.
- Ameta, R., Kumar, A., Punjabi, P. B., y Ameta, S. C. (2012). Advanced Oxidation Processes: Basics and Applications. En Rao, D., Senthilkumar, R., Byrne, J., y Feroz, S., editores, *Waste water Treatment: Advance Processes and Technologies*, pp. 61–106. CRC Press, Florida.
- Ameta, S. y Ameta, R. (2018). *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. Elsevier, Chennai.
- Amor, C., Rodríguez-Chueca, J., Fernandes, J. L., Domínguez, J. R., Lucas, M. S., y Peres, J. A. (2019). Winery wastewater treatment by sulphate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOP): Thermally vs UV-assisted persulphate activation. *Process Safety and Environmental Protection*, 122:94–101.
- Angulo, F. (2013). Decimonoveno Informe Estado de la Nación en Desarrollo Humano Sostenible. Manejo, disposición y desecho de las aguas residuales en Costa Rica. Programa Estado de la Nación, San José.
- Antoniou, M. G., Hey, G., Rodríguez Vega, S., Spiliotopoulou, A., Fick, J., Tysklind, M., la Cour Jansen, J., y Andersen, H. R. (2013). Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents. *Science of the Total Environment*, 456-457:42–49.
- Araya Díaz, A. y Arguedas Villa, A. S. (2013). Caracterización de varios sustratos modificados de diatomita como catalizadores heterogéneos de Fenton, utilizando la degradación del colorante textil Colron Red SD3B como contaminante modelo. Universidad de Costa Rica.
- Asano, T., Burton, F., y Leverenz, H. (2007). Issues, Technologies, and Applications. Disinfection Processes for Water Reuse Applications. En *Water Reuse*. McGraw Hill Professional, Access Engineering, California.
- Baerns, M. (2004). *Basic Principles in Applied Catalysis*. Springer, Berlin.

- Bai, Z., Yang, Q., y Wang, J. (2016). Catalytic ozonation of sulfamethazine using Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH as catalyst: Mineralization and catalytic mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 300:169–176.
- Bajpai, P. (2017). Emerging Technologies for Wastewater Treatment. En *Pulp and Paper Industry: Emerging Wastewater Treatment Technologies*, pp. 93–179. Elsevier, Kampur.
- Bakr, H. (2010). Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. *Asian Journal of Materials Science*, 2(3):121–136.
- Beltrán, F. (2004). *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. CRC, Florida.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., y Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1-3):229–246.
- Boxall, A., Sinclair, C., Fenner, K., Kolpin, D., y Maund, S. (2004). When synthetic chemical degrade in the environment. *Environmental Science and Technology*, 38(19):368A–375A.
- Chan, K. H. y Chu, W. (2003). Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, 51(4):305–311.
- Chang, K.-H. (2015). *Design Theory and Methods using CAD/CAE*. Elsevier, Londres.
- Chen, X., Nielsen, J. L., Furgal, K., Liu, Y., Lolas, I. B., y Bester, K. (2011). Biodegradation of triclosan and formation of methyl-triclosan in activated sludge under aerobic conditions. *Chemosphere*, 84(4):452–456.
- Connell, D., Lam, P., Richardson, B., y Wu, R. (1999). *Introduction to Ecotoxicology*. Blackwell, Oxford.
- Costa Rica Poder Ejecutivo (2015). Decreto del Calidad del Agua Potable N°38924-S.
- Cowley, P. y Palmer, C. (2017). Introduction to Ecotoxicology. En *African Zoology*, volumen 36, pp. 276–276. Elsevier, Illinois.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. j., Tchobanoglous, G., y Borchardt, J. H. (2012). *MWH 's Water Treatment Principles and Design*. John Wiley & Sons, Inc, Nueva Jersey, 3rd edición.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., y Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6):442–448.
- Delle Site, A. (2001). Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30(1):187–439.

- Deng, Y. y Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3):167–176.
- Derco, J. y Koman, M. (2018). *Ozone in Nature and Practice*. British Library, London.
- Dewil, R., Mantzavinos, D., Poullos, I., y Rodrigo, M. A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, 195:93–99.
- Durán, E., Araya, A., y Arguedas, S. (2013). Iron-modified diatomite as Heterogeneous Fenton Catalysts for Water Treatment. En *IOA and IUVA World Congress and Exposition*, Las Vegas.
- Ebert, D. (2005). *Ecology, Epidemiology, and Evolution of Parasitism in Daphnia*. National Library of Medicine, Maryland.
- European Bioinformatics Institute (2017). Chemical Entities of Biological Interest (ChEBI) Dictionary. Recuperado de <https://www.ebi.ac.uk/chebi>.
- European Commission (2016). Persistent Organic Pollutants (POPs).
- European Parliament and the Council of the European Union (2008). Regulation (EC) 1272/2008 of the European Parliament and of the Council.
- Farré, M. I., Pérez, S., Kantiani, L., y Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 27(11):991–1007.
- Fischbacher, A., Von Sonntag, J., Von Sonntag, C., y Schmidt, T. (2013). The hydroxyl radical yield in the peroxone reaction. *Environmental Science and Technology*, 47(17):9959–9964.
- Fogler, S. y Ramírez-López, R. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Pearson Educación, México D.F., 4ta edición.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (2000). *Assesing soil contamination. A reference manual*. FAO Information Division, Roma.
- Frade, V. M. F., Dias, M., Teixeira, A. C. S. C., y Palma, M. S. A. (2014). Environmental contamination by fluoroquinolones. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 50(1):41–54.
- Ganiyu, S. O., Zhou, M., y Martínez-huitle, C. A. (2018). Applied Catalysis B : Environmental Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes : A critical review of fundamental principles and application for water / wastewater treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235(December 2017):103–129.

- García-Herrera, W. (2014). Caracterización del uso de un catalizador de diatomita impregnada con hierro en el proceso de ozonización catalítica heterogénea. Universidad de Costa Rica.
- Geissen, V., Klumpp, E., Mol, H., Nadal, M., van de Zee, S. E., Umlauf, G., van der Ploeg, M., y Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1):57–65.
- Girard, J. (2014). *Principles of Environmental Chemistry*. Jones & Bartlett Learning, Massachusetts.
- Gomes, J. F., Frasson, D., Pereira, J. L., Gonçalves, F. J., Castro, L. M., Quinta-Ferreira, R. M., y Martins, R. C. (2019). Ecotoxicity variation through parabens degradation by single and catalytic ozonation using volcanic rock. *Chemical Engineering Journal*, 360(November 2018):30–37.
- Gottschalk, C., Libra, J., y Saupe, A. (2010). *Ozonation of Water and Wastewater. A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications*. Wiley, Berlin.
- Guerra-Rodríguez, S., Rodríguez, E., Singh, D. N., y Rodríguez-Chueca, J. (2018). Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review. *Water*, 10(12).
- Gültekin, S. (2013). Mass transfer with chemical reactions in porous catalysts: A discussion on the criteria for the internal and external diffusion limitations. *Defect and Diffusion Forum*, 334-335:279–283.
- Haber, J., Block, J. H., y Delmon, B. (2007). Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 67(8-9):1257–1306.
- Hassanshahi, N. y Karimi-Jashni, A. (2018). Comparison of photo-Fenton, O₃/H₂O₂/UV and photocatalytic processes for the treatment of gray water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 161(June):683–690.
- Hey, G., Vega, S. R., Fick, J., Tysklind, M., Ledin, A., la Cour Jansen, J., y Andersen, H. R. (2014). Removal of pharmaceuticals in WWTP effluents by ozone and hydrogen peroxide. *Water SA*, 40(1):165–173.
- Hite, J. L., Penczykowski, R. M., Shocket, M. S., Griebel, K. A., Strauss, A. T., Duffy, M. A., Cáceres, C. E., y Hall, S. R. (2017). Allocation, not male resistance, increases male frequency during epidemics: a case study in facultatively sexual hosts. *Ecology*, 98(11):2773–2783.
- Hoffman, D., Rattner, B., Burton, A., y Cairns, J. (2003). *Handbook of Ecotoxicology*. Lewis Publishers, Florida, 2da edición.

- Huber, M. (2004). Elimination of Pharmaceuticals during Oxidative Treatment of Drinking Water and Wastewater: Application of Ozone and Chlorine Dioxide. Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Ibrahim, N., Farah Fariza Syed Zainal, S., y Abdul Aziz, H. (2018). Application of UV-Based Advanced Oxidation Processes in Water and Wastewater Treatment. En Abdul Aziz, H. y Abu Amr, S., editores, *Advanced Oxidation Processes in Water and Wastewater Treatment*, pp. 384–414. IGI Global, Kuala Lumpur.
- Isidori, M., Lavorogna, M., Nardelli, A., Pascarella, L., y Parrella, A. (2005). Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. *Science of the Total Environment*, 346(1-3):87–98.
- Izquierdo, J. F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., y Fité, C. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas*. Universitat de Barcelona, Barcelona.
- Kanakaraju, D., Glass, B. D., y Oelgemöller, M. (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 219:189–207.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziółek, M., y Nawrocki, J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(4):639–669.
- Kim, S., Thiessen, P. A., Bolton, E. E., Chen, J., Fu, G., Gindulyte, A., Han, L., He, J., He, S., Shoemaker, B. A., Wang, J., Yu, B., Zhang, J., y Bryant, S. H. (2016). PubChem substance and compound databases. *Nucleic Acids Research*, 44(D1):D1202–D1213.
- Kołodziejaska, M., Maszkowska, J., Białk-Bielińska, A., Steudte, S., Kumirska, J., Stepnowski, P., y Stolte, S. (2013). Aquatic toxicity of four veterinary drugs commonly applied in fish farming and animal husbandry. *Chemosphere*, 92(9):1253–1259.
- Langlais, B., Reckhow, D., y Brink, D. (1991). *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. Lewis Publishers, Paris.
- Lee, C. O., Howe, K. J., y Thomson, B. M. (2012). Ozone and biofiltration as an alternative to reverse osmosis for removing PPCPs and micropollutants from treated wastewater. *Water Research*, 46(4):1005–1014.
- Lee, M. (2012). *Mass Spectrometry Handbook*. Wiley, New Jersey.
- Lee, S., Jung, D., Kho, Y., Ji, K., Kim, P., Ahn, B., y Choi, K. (2015). Ecotoxicological assessment of cimetidine and determination of its potential for endocrine disruption using three test organisms: *Daphnia magna*, *Moina macrocopa*, and *Danio rerio*. *Chemosphere*, 135:208–216.

- Liigand, J., Laaniste, A., y Kruve, A. (2017). pH Effects on Electrospray Ionization Efficiency. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 28(3):461–469.
- Liu, P., Zhang, W., Li, C., Zhao, Z., Lu, G., y Cui, H. (2014). Induced effects of advanced oxidation processes. *Scientific Reports*, 4(1):2–5.
- Lofrano, G., Pedrazzani, R., Libralato, G., y Carotenuto, M. (2017). Advanced Oxidation Processes for Antibiotics Removal: A Review. *Current Organic Chemistry*, 21(12):1054–1067.
- Márquez, G., Rodríguez, E. M., Beltrán, F. J., y Álvarez, P. M. (2014). Solar photocatalytic ozonation of a mixture of pharmaceutical compounds in water. *Chemosphere*, 113:71–78.
- Martins, A., Guimarães, L., y Guilhermino, L. (2013). Chronic toxicity of the veterinary antibiotic florfenicol to *Daphnia magna* assessed at two temperatures. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 36(3):1022–1032.
- Mierzwa, J. C., Rodrigues, R., y Teixeira, A. C. (2018). UV-Hydrogen Peroxide Processes. En *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, pp. 13–48. Elsevier, Sao Paulo.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., y Yerushalmi, L. (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes – A review. *Chemosphere*, 174:665–688.
- Mohamed, A. M. O. y Paleologos, E. K. (2018). Emerging Pollutants: Fate, Pathways, and Bioavailability. En *Fundamentals of Geoenvironmental Engineering*, pp. 327–358. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Monteiro, S. y Boxall, A. (2010). *Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment*, volumen 202. Springer Science and Business Media, York.
- Mouljin, J., Van Leeuwen, P., y Van Santen, R. (1993). *Catalysis. An Integrated Approach to Homogenous, Heterogenous and Industrial Catalysis*. Elsevier, Amsterdam.
- National Science Foundation (2017). Bioluminescent Marine Bacterium. Recuperado de https://www.nsf.gov/news/mmg/mmg_disp.jsp?med_id=51885.
- Nemati Sani, O., Navaei fezabady, A. A., Yazdani, M., y Taghavi, M. (2019). Catalytic ozonation of ciprofloxacin using γ -Al₂O₃ nanoparticles in synthetic and real wastewaters. *Journal of Water Process Engineering*, 32(June):100894.
- Newman, M. (2015). *Fundamentals of Ecotoxicology. The Science of Pollution*. CRC Press, Florida, 4ta edición.

- OECD (2004). *Test No. 202: Daphnia sp. Acute Immobilisation Test*. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2. OECD Publishing, Paris.
- Oliveira, A. C., Fierro, J. L., Valentini, A., Nobre, P. S. S., y Rangel, M. d. C. (2003). Non-toxic Fe-based catalysts for styrene synthesis: The effect of salt precursors and aluminum promoter on the catalytic properties. *Catalysis Today*, 85(1):49–57.
- Perego, C. y Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34:281–305.
- Peters, B. (2017). Catalysis. En *Reaction Rate Theory and Rare Events Simulations*, pp. 79–128. Elsevier, Massachusetts.
- Petrie, B., Barden, R., y Kasprzyk-Hordern, B. (2014). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 72(0):3–27.
- Qualtrics Engineering (2019). Interpreting Residual Plots to Improve Your Regression. Recuperado de <https://www.qualtrics.com/support/stats-iq/analyses/regression-guides/interpreting-residual-plots-improve-regression/>.
- Ramalho, R. (1983). *Introduction to Wastewater Treatment Processes*. Academic Press, Quebec, 2da edición.
- Ramírez-Romero, P. y Mendoza-Cantú, A. (2008). *Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias química en agua y suelo*. Semarnat, México D.F.
- Rice, E., Baird, R., y Eaton, A., editores (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Water Works Association, Estados Unidos, 23rd edición.
- Richardson, S. D. y Kimura, S. Y. (2017). Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. *Environmental Technology and Innovation*, 8:40–56.
- Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V. G., Đolić, M. B., Gernjak, W., Heath, E., Ivancev-Tumbas, I., Karaolia, P., Lado Ribeiro, A. R., Mascolo, G., McArdell, C. S., Schaar, H., Silva, A. M., y Fatta-Kassinos, D. (2019). Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of the Total Environment*, 655(November 2018):986–1008.
- Rodríguez, A., Rosal, R., Perdigón-Melón, J. A., Mezcuca, M., Agüera, A., Hernando, M. D., Letón, P., Fernández-Alba, A. R., y García-Calvo, E. (2008). Ozone-based technologies in water and

- wastewater treatment. *Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5: Water Pollution*, 5 S2(February):127–175.
- Rodriguez, S., Santos, A., y Romero, A. (2011). Effectiveness of AOP's on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: Nicotine removal with Fenton's Reagent. *Desalination*, 280(1-3):108–113.
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., y Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323:361–380.
- Rosal, R., Rodríguez, A., Gonzalo, M. S., y García-Calvo, E. (2008). Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(1-2):48–57.
- Santos, L. H., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., y Montenegro, M. C. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3):45–95.
- Sarathy, S. y Mohseni, M. (2006). An overview of UV-based advanced oxidation processes for drinking water treatment. *IJVA News*, 8(2):16–27.
- Sauvé, S. y Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(1):1–7.
- Serp, P. y Machado, B. (2015). *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*. CPI Group, Cambridge.
- Shacham, M., Brauner, N., y Cutlip, M. B. (1996). Replacing graph paper with interactive software in modeling and analysis of experimental data. *Computer Applications in Engineering Education*, 4(3):241–251.
- Sparling, D. (2016). Basics of Toxicity Testing. En *Ecotoxicology Essentials*, pp. 21–44. Elsevier, Illinois.
- Spongberg, A. L., Witter, J. D., Acuña, J., Vargas, J., Murillo, M., Umaña, G., Gómez, E., y Perez, G. (2011). Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Research*, 45(20):6709–6717.
- Stein, R. (2011). *Kinetics of Enzyme Action: Essential Principles for Drug Hunters*. Wiley, Nueva Jersey.
- Talib, A. y Randhir, T. O. (2016). Managing emerging contaminants in watersheds: Need for comprehensive, systems-based strategies. *Sustainability of Water Quality and Ecology*, 9-10:1–8.

- Tchobanoglous, G., Vurton, F. L., y Stensel, D. (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. McGraw Hill, Nueva York, 5ta edición.
- The Royal Society of Chemistry (2015). ChemSpider. Search and share chemistry.
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., y Moon, I. S. (2008). A review on UV / TiO₂ photocatalytic oxidation process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(1):64–72.
- Thomaidis, N. S., Asimakopoulos, A. G., y Bletsou, A. A. (2012). Emerging contaminants: A tutorial mini-review. *Global Nest Journal*, 14(1):72–79.
- Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R. D., y Buelna, G. (2017). Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology*, 224:1–12.
- Tony, M. A., Purcell, P. J., Zhao, Y., Tayeb, A. M., y El-Sherbiny, M. (2015). Kinetic Modeling of Diesel Oil Wastewater Degradation Using Photo-Fenton Process. *Environmental Engineering and Management Journal*, 14(1):11–16.
- Toyota, K., Hiruta, C., Ogino, Y., Miyagawa, S., Okamura, T., Onishi, Y., Tatarazako, N., e Iguchi, T. (2016). Comparative Developmental Staging of Female and Male Water Fleas *Daphnia pulex* and *Daphnia magna* during Embryogenesis. *Zoological Science*, 33(1):31–37.
- Tran, N. H., Reinhard, M., y Gin, K. Y. H. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*, 133:182–207.
- Ulloa Ovares, D. (2019). Formulación, preparación, caracterización y evaluación de pellets de un catalizador de diatomita modificada con hierro en reactores de lecho fijo y lecho fluidizado. Universidad de Costa Rica.
- United Nations (2017). *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)*. United Nations, Geneva, 7 edición.
- Unnikrishnan, P. y Srinivas, D. (2016). Heterogeneous catalysis. En Joshi, S. y Ranade, V., editores, *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, pp. 41–111. Elsevier Inc., Massachusetts.
- U.S. National Library of Medicine (2018). TOXNET. Toxicology Data Network.
- Védrine, J. C. (2018). Fundamentals of heterogeneous catalysis. En *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, pp. 1–41. Elsevier, Massachusetts.

- Vergara-Sánchez, J., Pérez-Orozco, J. P., Suárez-Parra, R., y Hernández-Pérez, I. (2009). Degradation of Reactive Red 120 Azo Dye in Aqueous Solutions Using Homogeneous/Heterogeneous Iron Systems Degradación Del Colorante Azo Rojo Reactivo 120 En Soluciones Acuós Usando Sistemas Homóneos/Heteróneos De Hierro. *Abril Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 8(1):121–131.
- Vogelpohl, A. (2007). Applications of AOPs in wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 55(12):207–211.
- Von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37(20):1443–1467.
- Vosyliénė, M. Z. (2007). Review of the methods for acute and chronic toxicity assessment of single substances, effluents and industrial waters. *Acta Zoologica Lituanica*, 17(1):3–15.
- Walker, C., Hopkin, S., Sibly, R., y Peakall, D. (2016). *Principles of Ecotoxicology*. Taylor & Francis, Londres, 4ta edición.
- Wang, J. y Bai, Z. (2017). Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 312:79–98.
- Wang, J. y Zhuan, R. (2020). Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Science of the Total Environment*, 701:135023.
- Williams, A. J., Grulke, C. M., Edwards, J., McEachran, A. D., Mansouri, K., Baker, N. C., Patlewicz, G., Shah, I., Wambaugh, J. F., Judson, R. S., y Richard, A. M. (2017). The CompTox Chemistry Dashboard: A community data resource for environmental chemistry. *Journal of Cheminformatics*, 9(1):1–27.
- Wishart, D. S., Feunang, Y. D., Guo, A. C., Lo, E. J., Marcu, A., Grant, J. R., Sajed, T., Johnson, D., Li, C., Sayeeda, Z., Assempour, N., Iynkkaran, I., Liu, Y., Maclejewski, A., Gale, N., Wilson, A., Chin, L., Cummings, R., Le, D., Pon, A., Knox, C., y Wilson, M. (2018a). DrugBank 5.0: A major update to the DrugBank database for 2018. *Nucleic Acids Research*, 46(D1):D1074–D1082.
- Wishart, D. S., Feunang, Y. D., Marcu, A., Guo, A. C., Liang, K., Vázquez-Fresno, R., Sajed, T., Johnson, D., Li, C., Karu, N., Sayeeda, Z., Lo, E., Assempour, N., Berjanskii, M., Singhal, S., Arndt, D., Liang, Y., Badran, H., Grant, J., Serra-Cayuela, A., Liu, Y., Mandal, R., Neveu, V., Pon, A., Knox, C., Wilson, M., Manach, C., y Scalbert, A. (2018b). HMDB 4.0: The human metabolome database for 2018. *Nucleic Acids Research*, 46(D1):D608–D617.

- Xu, L., Gao, X., Li, Z., y Gao, C. (2015). Removal of fluoride by nature diatomite from high-fluorine water: An appropriate pretreatment for nanofiltration process. *Desalination*, 369:97–104.
- Yan, Q., Li, J., Zhang, X., Zhang, J., y Cai, Z. (2018). Synthetic bio-graphene based nanomaterials through different Iron catalysts. *Nanomaterials*, 8(10).
- Zeng, Y., Chen, D., Chen, T., Cai, M., Zhang, Q., Xie, Z., Li, R., Xiao, Z., Liu, G., y Lv, W. (2019). Study on heterogeneous photocatalytic ozonation degradation of ciprofloxacin by TiO₂/carbon dots: Kinetic, mechanism and pathway investigation. *Chemosphere*, 227:198–206.

Nomenclatura

Abreviaturas

RMSD Raíz de la desviación cuadrática media

AOP Proceso de Oxidación Avanzada (Advanced Oxidation Process)

BCF Factor de bioconcentración

CICA Centro de Investigación en Contaminación Ambiental

COT Carbono Orgánico Total

LAPCO Laboratorio de Análisis de Plaguicidas y Compuestos Orgánicos

LC-MS/MS Cromatógrafo líquido de ultra alta resolución acoplado a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo

LCA Laboratorio de Calidad de Aguas

LEIQ Laboratorio de la Escuela de Ingeniería Química

LET Laboratorio de Ecotoxicología

PFPC Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal

PTAR Planta de Tratamiento de Aguas Residuales

Letras griegas

δ Grosor, m

ρ Velocidad inicial de reacción, min^{-1}

σ Conversión máxima, adimensional

Mayúsculas

C Concentración, mol/m^3

D Difusividad, m^2/s

Ha Número de Hatta, adimensional

K Constante de equilibrio, adimensional

<i>N</i>	Flux molar, mol/m ² s
<i>N</i>	Número de moles, mol
<i>P</i>	Presión, Pa
<i>V</i>	Volumen, m ³ o L

Minúsculas

<i>a</i>	Área interfacial, m ²
<i>k</i>	Constante de reacción, min ⁻¹ o L mg ⁻¹ min ⁻¹
<i>m</i>	Orden de reacción, adimensional
<i>n</i>	Orden de reacción, adimensional
<i>r</i>	Velocidad de reacción, mol/m ² min o mol/m ³ min
<i>t</i>	Tiempo, s
<i>y</i>	Coefficiente esteriquiométrico, adimensional
<i>z</i>	Coefficiente esteriquiométrico, adimensional

Subíndices

0	Componente inicial
<i>A</i>	Adsorción
<i>A</i>	Componente A
<i>Ab</i>	Seno del líquido o del gas
<i>B</i>	Componente B
<i>c</i>	Catalizador
<i>D</i>	Descomposición
<i>D</i>	Desorción
<i>G</i>	Gas
<i>i</i>	Interfaz
<i>L</i>	Líquido
<i>P</i>	Producto P

S Sitio

T Total

Apéndices

A. Datos experimentales

Cuadro A.1. Concentración de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional (LC = 24.30 $\mu\text{g/L}$, LD = 12.38 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	145.55 \pm 44.02	608.06 \pm 148.29	70.27 \pm 23.71
0.5	94.61 \pm 30.53	36.33 \pm 13.54	NC
2.5	58.14 \pm 20.19	26.45 \pm 10.34	NC
5	41.31 \pm 15.10	27.99 \pm 10.85	NC
7.5	32.27 \pm 12.24	NC	ND
10	27.33 \pm 10.63	NC	ND
15	NC	NC	ND

Cuadro A.2. Concentración de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional (LC = 31.97 $\mu\text{g/L}$, LD = 16.36 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	149.69 \pm 45.08	874.11 \pm 201.84	66.24 \pm 22.55
0.5	83.40 \pm 27.43	78.00 \pm 25.91	55.16 \pm 13.17
2.5	81.97 \pm 27.03	56.11 \pm 19.59	NC
5	74.70 \pm 24.98	43.76 \pm 15.86	ND
7.5	67.33 \pm 22.87	34.93 \pm 13.09	ND
10	54.99 \pm 19.25	NC	ND
15	32.66 \pm 12.37	NC	ND

Cuadro A.3. Concentración del atenolol en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional (LC = 16.48 $\mu\text{g/L}$, LD = 8.34 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1263.22 \pm 275.96	1202.81 \pm 264.71	711.88 \pm 169.53
0.5	1176.18 \pm 259.72	777.93 \pm 182.81	529.33 \pm 131.81
2.5	736.59 \pm 174.52	384.69 \pm 100.51	392.06 \pm 102.14

Cuadro A.3. Concentración del atenolol en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional (LC = 16.48 $\mu\text{g/L}$, LD = 8.34 $\mu\text{g/L}$) (Continuación)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
5	397.27 \pm 103.29	189.85 \pm 55.16	114.81 \pm 35.98
7.5	225.39 \pm 63.82	55.16 \pm 19.30	ND
10	92.50 \pm 29.95	NC	ND
15	ND	ND	ND

Cuadro A.4. Concentración del atenolol en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional (LC = 22.49 $\mu\text{g/L}$, LD = 11.43 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1139.8 \pm 252.88	1106.48 \pm 246.58	1064.97 \pm 238.70
0.5	1012.68 \pm 228.71	889.58 \pm 204.86	804.04 \pm 188.00
2.5	799.01 \pm 187.01	518.41 \pm 129.50	513.48 \pm 89.88
5	811.51 \pm 189.49	259.32 \pm 71.89	287.22 \pm 78.41
7.5	714.36 \pm 170.03	107.81 \pm 34.11	NC
10	426.89 \pm 109.80	33.50 \pm 12.64	ND
15	136.51 \pm 41.69	ND	ND

Cuadro A.5. Concentración de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional (LC = 17.70 $\mu\text{g/L}$, LD = 8.97 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	692.93 \pm 165.69	686.64 \pm 164.41	749.37 \pm 177.09
0.5	244.91 \pm 68.49	165.70 \pm 49.14	332.96 \pm 88.90
2.5	59.82 \pm 20.68	ND	59.72 \pm 20.65
5	NC	ND	36.19 \pm 13.50
7.5	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND

Cuadro A.6. Concentración de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional (LC = 13.97 $\mu\text{g/L}$, LD = 7.06 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	689.07 \pm 164.91	669.64 \pm 160.95	709.01 \pm 168.95
0.5	343.44 \pm 91.27	297.72 \pm 80.84	202.97 \pm 58.39
2.5	73.90 \pm 24.75	ND	39.66 \pm 8.04
5	23.90 \pm 24.75	ND	26.28 \pm 10.28
7.5	ND	ND	42.32 \pm 15.41
10	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND

Cuadro A.7. Concentración de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional (LC = 21.83 $\mu\text{g/L}$, LD = 11.09 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1333.13 \pm 288.88	1377.01 \pm 296.93	1180.21 \pm 260.47
0.5	587.71 \pm 144.06	986.02 \pm 223.58	485.76 \pm 122.53
2.5	177.98 \pm 52.22	ND	ND
5	ND	ND	ND
7.5	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND

Cuadro A.8. Concentración de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional (LC = 13.97 $\mu\text{g/L}$, LD = 7.06 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1202.73 \pm 264.69	1245.16 \pm 272.60	1170.13 \pm 258.58
0.5	840.96 \pm 195.31	645.04 \pm 155.91	468.48 \pm 118.82
2.5	289.99 \pm 79.06	ND	ND
5	ND	ND	ND
7.5	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND

Cuadro A.9. Concentración de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional (LC = 94.71 $\mu\text{g/L}$, LD = 51.21 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	152.55 \pm 45.81	464.25 \pm 117.91	626.54 \pm 152.11
0.5	128.34 \pm 29.55	101.05 \pm 32.28	189.35 \pm 55.04
2.5	111.34 \pm 35.06	94.74 \pm 30.56	118.80 \pm 37.04
5	103.45 \pm 32.96	NC	112.07 \pm 35.25
7.5	98.93 \pm 31.38	NC	104.14 \pm 33.12
10	96.84 \pm 31.14	NC	102.18 \pm 32.59
15	96.41 \pm 31.02	NC	100.37 \pm 32.1

Cuadro A.10. Concentración de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional (LC = 115.25 $\mu\text{g/L}$, LD = 63.50 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	212.83 \pm 60.79	459.66 \pm 116.92	651.62 \pm 157.26
0.5	179.64 \pm 52.63	166.09 \pm 49.24	266.05 \pm 73.48
2.5	153.97 \pm 46.17	118.49 \pm 36.96	192.59 \pm 55.84
5	140.82 \pm 42.80	NC	133.74 \pm 40.96
7.5	126.33 \pm 39.03	NC	124.54 \pm 38.56
10	NC	NC	117.18 \pm 36.61
15	NC	NC	116.55 \pm 36.45

Cuadro A.11. Concentración de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional (LC = 26.35 $\mu\text{g/L}$, LD = 13.44 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	790.23 \pm 185.26	836.18 \pm 194.37	815.96 \pm 190.37
0.5	367.46 \pm 96.67	42.65 \pm 15.52	139.34 \pm 42.42
2.5	36.38 \pm 13.56	32.61 \pm 12.35	ND
5	28.40 \pm 10.98	ND	ND
7.5	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND

Cuadro A.12. Concentración de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional (LC = 14.66 $\mu\text{g/L}$, LD = 7.41 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	836.35 \pm 194.40	718.63 \pm 170.9	823.85 \pm 191.93
0.5	510.63 \pm 127.84	50.78 \pm 18	110.66 \pm 34.88
2.5	41.05 \pm 15.02	ND	ND
5	ND	ND	ND
7.5	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND

Cuadro A.13. Concentración de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional (LC = 44.35 $\mu\text{g/L}$, LD = 22.94 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	198.84 \pm 57.38	777.7 \pm 182.76	78.85 \pm 26.15
0.5	154.12 \pm 46.21	53.8 \pm 18.90	62.97 \pm 21.60
2.5	129.55 \pm 39.87	NC	ND
5	45.47 \pm 16.38	NC	ND
7.5	NC	NC	ND
10	NC	NC	ND
15	NC	ND	ND

Cuadro A.14. Concentración de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional (LC = 27.54 $\mu\text{g/L}$, LD = 14.05 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	203.15 \pm 58.43	773.96 \pm 182.01	68.55 \pm 23.22
0.5	133.75 \pm 40.97	57.72 \pm 20.06	46.35 \pm 16.65
2.5	97.31 \pm 31.27	NC	29.72 \pm 11.42
5	50.93 \pm 29.52	NC	27.97 \pm 10.84
7.5	NC	NC	ND
10	NC	NC	ND
15	NC	ND	ND

Cuadro A.15. Concentración de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional (LC = 12.99 $\mu\text{g/L}$, LD = 6.56 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	758.72 \pm 178.96	746.46 \pm 176.5	766 \pm 180.42
0.5	223.84 \pm 63.45	138.07 \pm 42.09	222.81 \pm 63.2
2.5	ND	ND	136.66 \pm 41.72
5	ND	ND	NC
7.5	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND

Cuadro A.16. Concentración de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional (LC = 20.23 $\mu\text{g/L}$, LD = 10.27 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	770.86 \pm 181.39	760.47 \pm 179.31	767.48 \pm 180.72
0.5	306.65 \pm 82.90	251.03 \pm 69.94	515.15 \pm 128.80
2.5	ND	ND	83.42 \pm 27.43
5	ND	ND	ND
7.5	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND

Cuadro A.17. Concentración de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 5.28 $\mu\text{g/L}$, LD = 2.65 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	321.79 \pm 86.36	313.57 \pm 84.49	304.83 \pm 82.48
	0.5	223.54 \pm 63.38	252.53 \pm 70.29	232.15 \pm 65.44
	2.5	153.10 \pm 45.95	255.13 \pm 70.91	228.32 \pm 64.53
	5	80.86 \pm 26.72	175.58 \pm 51.62	212.60 \pm 60.73
	7.5	59.78 \pm 20.67	263.45 \pm 72.87	224.29 \pm 63.56
	10	51.46 \pm 18.2	95.24 \pm 30.70	216.28 \pm 61.62
	15	34.70 \pm 13.02	275.42 \pm 75.67	205.57 \pm 59.02
4	0	54.48 \pm 19.1	62.80 \pm 21.55	51.77 \pm 18.29
	0.5	48.52 \pm 17.31	50.50 \pm 17.91	45.46 \pm 16.38

Cuadro A.17. Concentración de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 5.28 $\mu\text{g/L}$, LD = 2.65 $\mu\text{g/L}$) (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
8	2.5	42.76 \pm 15.55	48.44 \pm 17.29	43.34 \pm 15.73
	5	39.23 \pm 14.45	44.01 \pm 15.94	39.77 \pm 14.62
	7.5	35.25 \pm 13.20	45.09 \pm 16.27	36.01 \pm 13.44
	10	33.80 \pm 12.73	38.73 \pm 14.3	32.99 \pm 12.47
	15	31.47 \pm 11.99	36.54 \pm 13.61	28.32 \pm 10.96
	0	43.26 \pm 15.70	34.80 \pm 13.05	36.44 \pm 13.57
	0.5	38.12 \pm 14.10	34.27 \pm 12.88	36.09 \pm 13.46
	2.5	35.51 \pm 13.28	34.77 \pm 13.04	34.63 \pm 13.00
	5	34.33 \pm 12.9	31.47 \pm 11.98	31.61 \pm 12.03
	7.5	31.39 \pm 11.96	30.88 \pm 11.79	30.62 \pm 11.71
	10	30.84 \pm 11.78	30.10 \pm 11.54	30.36 \pm 11.62
	15	29.99 \pm 11.50	29.22 \pm 11.25	28.46 \pm 11.00

Cuadro A.18. Concentración de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 14.90 $\mu\text{g/L}$, LD = 7.53 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	317.74 \pm 85.44	326.96 \pm 87.54	289.21 \pm 78.87
	0.5	306.13 \pm 82.78	300.20 \pm 81.42	257.94 \pm 71.57
	2.5	279.24 \pm 76.56	301.04 \pm 81.61	235.74 \pm 66.30
	5	269.83 \pm 74.36	273.62 \pm 75.25	228.14 \pm 64.48
	7.5	264.54 \pm 73.12	292.42 \pm 79.62	201.55 \pm 58.04
	10	242.24 \pm 67.85	294.85 \pm 80.18	194.25 \pm 56.25
	15	267.97 \pm 73.93	268.14 \pm 73.97	187.56 \pm 54.60
4	0	58.56 \pm 20.31	67.81 \pm 23.01	61.36 \pm 21.13
	0.5	53.78 \pm 18.89	63.99 \pm 21.90	51.81 \pm 18.30
	2.5	42.95 \pm 15.61	56.11 \pm 19.59	47.60 \pm 17.03
	5	42.28 \pm 15.40	41.98 \pm 15.31	38.47 \pm 14.21
	7.5	35.28 \pm 13.21	38.43 \pm 14.20	37.53 \pm 13.92
	10	32.93 \pm 12.46	33.44 \pm 12.62	31.78 \pm 12.08
	15	28.85 \pm 11.13	28.73 \pm 11.09	28.92 \pm 11.15
8	0	33.43 \pm 12.62	32.31 \pm 12.26	32.17 \pm 12.21
	0.5	32.64 \pm 12.36	31.67 \pm 12.05	29.99 \pm 11.50

Cuadro A.18. Concentración de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 14.90 $\mu\text{g/L}$, LD = 7.53 $\mu\text{g/L}$) (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
	2.5	30.78 \pm 11.76	30.54 \pm 11.68	29.56 \pm 11.36
	5	29.32 \pm 11.29	29.36 \pm 11.30	28.57 \pm 11.04
	7.5	28.43 \pm 11.00	27.45 \pm 10.67	28.52 \pm 11.02
	10	26.7 \pm 10.42	27.03 \pm 10.53	26.28 \pm 10.28
	15	25.41 \pm 9.99	25.28 \pm 9.95	25.40 \pm 9.99

Cuadro A.19. Concentración del atenolol en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 41.30 $\mu\text{g/L}$, LD = 21.31 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1042.37 \pm 234.39	1004.51 \pm 227.14	1015.51 \pm 229.25
	0.5	1018.14 \pm 229.76	986.29 \pm 210.08	992.36 \pm 219.02
	2.5	742.64 \pm 175.74	1024.43 \pm 230.96	982.55 \pm 222.92
	5	342.42 \pm 91.04	1012.74 \pm 228.72	992.64 \pm 224.86
	7.5	198.94 \pm 57.40	996.10 \pm 211.99	940.31 \pm 214.75
	10	101.82 \pm 32.49	984.45 \pm 223.28	957.57 \pm 225.81
	15	57.52 \pm 20.01	995.45 \pm 225.40	914.03 \pm 225.13
4	0	351.71 \pm 93.14	406.95 \pm 105.43	377.02 \pm 98.80
	0.5	232.17 \pm 65.45	299.27 \pm 81.20	272.69 \pm 75.03
	2.5	210.92 \pm 60.32	270.66 \pm 74.56	225.30 \pm 63.80
	5	92.13 \pm 29.85	212.39 \pm 60.68	92.15 \pm 29.85
	7.5	NC	166.78 \pm 49.41	NC
	10	ND	108.52 \pm 34.30	ND
	15	ND	NC	ND
8	0	170.65 \pm 50.39	136.95 \pm 41.80	170.10 \pm 46.48
	0.5	145.29 \pm 43.95	94.57 \pm 30.52	155.17 \pm 50.25
	2.5	131.37 \pm 40.35	94.03 \pm 30.37	129.56 \pm 36.35
	5	88.78 \pm 28.92	NC	129.56 \pm 39.87
	7.5	55.25 \pm 19.33	ND	116.19 \pm 31.85
	10	ND	ND	49.53 \pm 17.62
	15	ND	ND	ND

Cuadro A.20. Concentración del atenolol en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 42.54 $\mu\text{g/L}$, LD = 21.97 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1018.22 \pm 223.98	1001.65 \pm 226.59	1024.76 \pm 220.40
	0.5	988.10 \pm 229.77	967.97 \pm 220.10	969.51 \pm 231.02
	2.5	994.97 \pm 225.31	973.56 \pm 221.18	987.75 \pm 223.92
	5	914.19 \pm 209.67	940.06 \pm 214.70	1017.48 \pm 229.63
	7.5	946.47 \pm 215.94	954.32 \pm 217.46	987.59 \pm 223.89
	10	981.41 \pm 222.70	991.71 \pm 224.68	935.49 \pm 213.81
	15	970.58 \pm 220.61	974.92 \pm 221.44	913.44 \pm 217.29
4	0	550.83 \pm 136.34	591.64 \pm 144.88	563.54 \pm 139.01
	0.5	486.73 \pm 122.74	562.91 \pm 138.88	532.34 \pm 132.45
	2.5	377.67 \pm 98.95	415.72 \pm 107.35	435.57 \pm 111.69
	5	205.64 \pm 59.04	298.85 \pm 81.10	245.67 \pm 68.67
	7.5	108.03 \pm 34.17	112.63 \pm 35.40	139.28 \pm 42.40
	10	54.01 \pm 18.96	56.80 \pm 19.79	82.64 \pm 27.21
	15	ND	ND	ND
8	0	211.97 \pm 60.58	198.28 \pm 57.24	209.74 \pm 60.04
	0.5	215.47 \pm 61.43	188.02 \pm 54.71	207.21 \pm 59.42
	2.5	199.67 \pm 57.58	138.95 \pm 42.32	170.27 \pm 50.29
	5	132.83 \pm 40.73	91.63 \pm 29.71	104.38 \pm 33.19
	7.5	79.57 \pm 26.35	NC	64.57 \pm 22.07
	10	NC	ND	NC
	15	ND	ND	ND

Cuadro A.21. Concentración de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 12.55 $\mu\text{g/L}$, LD = 6.34 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	675.75 \pm 162.20	706.38 \pm 168.42	695.83 \pm 166.28
	0.5	299.59 \pm 81.27	700.24 \pm 167.18	703.77 \pm 167.89
	2.5	14.08 \pm 6.05	683.78 \pm 163.83	686.65 \pm 164.42
	5	ND	660.85 \pm 159.15	675.63 \pm 162.17
	7.5	ND	630.28 \pm 152.88	681.47 \pm 163.36
	10	ND	680.08 \pm 163.08	689.22 \pm 164.94
	15	ND	682.50 \pm 163.57	683.15 \pm 163.70

Cuadro A.21. Concentración de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 12.55 $\mu\text{g/L}$, LD = 6.34 $\mu\text{g/L}$) (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
4	0	489.98 \pm 123.44	531.12 \pm 132.19	536.09 \pm 133.24
	0.5	286.05 \pm 78.14	408.89 \pm 105.85	339.59 \pm 67.22
	2.5	ND	141.18 \pm 42.89	ND
	5	ND	ND	ND
	7.5	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND
8	0	563.70 \pm 139.05	502.33 \pm 126.08	533.53 \pm 132.70
	0.5	348.95 \pm 92.52	206.04 \pm 59.14	310.00 \pm 83.67
	2.5	ND	ND	ND
	5	ND	ND	ND
	7.5	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND

Cuadro A.22. Concentración de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 15.67 $\mu\text{g/L}$, LD = 7.93 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	585.53 \pm 143.61	626.01 \pm 152.00	648.65 \pm 156.65
	0.5	598.05 \pm 146.21	622.75 \pm 153.39	587.50 \pm 144.02
	2.5	587.32 \pm 143.98	628.19 \pm 152.45	595.06 \pm 145.59
	5	512.26 \pm 128.19	625.27 \pm 151.84	608.11 \pm 148.30
	7.5	587.27 \pm 143.97	621.93 \pm 151.16	591.31 \pm 144.81
	10	581.46 \pm 142.76	624.46 \pm 151.68	583.33 \pm 143.15
	15	601.34 \pm 146.89	615.24 \pm 149.77	581.62 \pm 142.79
4	0	588.64 \pm 144.25	591.95 \pm 144.94	529.17 \pm 131.77
	0.5	301.42 \pm 81.70	380.60 \pm 99.60	331.81 \pm 88.64
	2.5	NC	24.34 \pm 9.63	NC
	5	ND	ND	ND
	7.5	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND

Cuadro A.22. Concentración de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 15.67 $\mu\text{g/L}$, LD = 7.93 $\mu\text{g/L}$) (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
8	0	548.28 \pm 135.81	522.79 \pm 130.42	518.51 \pm 129.52
	0.5	417.15 \pm 107.66	382.89 \pm 100.11	426.16 \pm 109.64
	2.5	106.46 \pm 33.75	NC	38.68 \pm 14.28
	5	ND	ND	ND
	7.5	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND

Cuadro A.23. Concentración de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 15.07 $\mu\text{g/L}$, LD = 7.62 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	953.92 \pm 217.39	951.82 \pm 216.98	991.07 \pm 224.56
	0.5	68.39 \pm 23.17	743.41 \pm 175.89	613.86 \pm 149.49
	2.5	40.60 \pm 14.88	651.05 \pm 157.15	620.44 \pm 150.85
	5	NC	482.98 \pm 121.94	554.23 \pm 137.06
	7.5	NC	486.96 \pm 122.79	574.96 \pm 141.40
	10	ND	438.92 \pm 112.42	592.41 \pm 145.04
	15	ND	419.03 \pm 108.08	535.19 \pm 133.05
4	0	100.20 \pm 32.05	110.64 \pm 34.87	94.69 \pm 30.55
	0.5	27.83 \pm 10.80	36.80 \pm 13.69	27.95 \pm 10.83
	2.5	ND	15.34 \pm 6.51	ND
	5	ND	ND	ND
	7.5	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND
8	0	18.48 \pm 7.62	ND	ND
	0.5	ND	ND	ND
	2.5	ND	ND	ND
	5	ND	ND	ND
	7.5	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND

Cuadro A.24. Concentración de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 17.09 $\mu\text{g/L}$, LD = 8.66 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	852.72 \pm 197.63	936.52 \pm 214.01	904.80 \pm 207.84
	0.5	851.37 \pm 197.36	870.68 \pm 201.16	704.86 \pm 168.11
	2.5	809.74 \pm 189.14	872.80 \pm 201.58	701.33 \pm 167.40
	5	736.93 \pm 174.59	810.10 \pm 189.21	775.68 \pm 182.36
	7.5	745.28 \pm 176.27	848.11 \pm 196.72	777.87 \pm 182.79
	10	768.78 \pm 180.98	843.09 \pm 195.73	702.56 \pm 167.65
	15	758.73 \pm 178.97	770.24 \pm 181.27	706.79 \pm 168.50
4	0	154.01 \pm 46.18	196.87 \pm 56.89	139.04 \pm 42.34
	0.5	60.47 \pm 20.87	83.96 \pm 27.58	74.45 \pm 24.91
	2.5	24.69 \pm 9.75	25.56 \pm 10.04	26.32 \pm 10.30
	5	ND	ND	ND
	7.5	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND
8	0	NC	NC	18.08 \pm 7.48
	0.5	NC	NC	NC
	2.5	NC	ND	ND
	5	ND	ND	ND
	7.5	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND

Cuadro A.25. Concentración de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 92.43 $\mu\text{g/L}$, LD = 49.88 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	229.15 \pm 64.72	124.36 \pm 38.51	112.60 \pm 35.39
	0.5	NC	NC	NC
	2.5	NC	NC	NC
	5	NC	NC	NC
	7.5	NC	NC	NC
	10	NC	NC	NC
	15	NC	NC	NC

Cuadro A.25. Concentración de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 92.43 $\mu\text{g/L}$, LD = 49.88 $\mu\text{g/L}$) (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
4	0	NC	NC	NC
	0.5	NC	NC	NC
	2.5	NC	NC	NC
	5	NC	NC	NC
	7.5	NC	NC	NC
	10	NC	NC	NC
	15	NC	NC	NC
8	0	140.04 \pm 42.60	NC	NC
	0.5	94.69 \pm 30.55	NC	NC
	2.5	NC	NC	NC
	5	NC	NC	NC
	7.5	NC	NC	NC
	10	NC	NC	NC
	15	NC	NC	NC

Cuadro A.26. Concentración de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 111.84 $\mu\text{g/L}$, LD = 61.28 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	118.76 \pm 37.03	137.77 \pm 42.01	133.88 \pm 41.00
	0.5	106.12 \pm 33.66	107.20 \pm 33.95	104.22 \pm 33.14
	2.5	NC	110.26 \pm 34.77	NC
	5	NC	NC	NC
	7.5	NC	NC	NC
	10	NC	NC	NC
	15	NC	NC	NC
4	0	197.38 \pm 57.02	NC	NC
	0.5	NC	NC	NC
	2.5	NC	NC	NC
	5	NC	NC	NC
	7.5	NC	NC	NC
	10	NC	NC	NC
	15	NC	NC	NC

Cuadro A.26. Concentración de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 111.84 $\mu\text{g/L}$, LD = 61.28 $\mu\text{g/L}$) (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
8	0	NC	NC	NC
	0.5	NC	NC	NC
	2.5	NC	NC	NC
	5	NC	NC	NC
	7.5	NC	NC	NC
	10	NC	NC	NC
	15	NC	NC	NC

Cuadro A.27. Concentración de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 22.05 $\mu\text{g/L}$, LD = 11.21 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	90.31 \pm 29.35	54.99 \pm 19.25	64.23 \pm 21.97
	0.5	54.32 \pm 19.06	52.81 \pm 18.60	59.73 \pm 20.66
	2.5	ND	56.92 \pm 19.83	56.72 \pm 19.77
	5	ND	51.01 \pm 18.06	57.75 \pm 20.07
	7.5	ND	55.74 \pm 19.48	58.51 \pm 20.29
	10	ND	49.87 \pm 17.72	55.30 \pm 19.35
	15	ND	53.50 \pm 18.81	56.54 \pm 19.71
4	0	ND	29.40 \pm 11.31	34.98 \pm 13.11
	0.5	ND	ND	ND
	2.5	ND	ND	ND
	5	ND	ND	ND
	7.5	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND
8	0	54.08 \pm 18.98	29.46 \pm 11.33	30.17 \pm 11.56
	0.5	36.59 \pm 13.62	ND	29.25 \pm 11.26
	2.5	ND	ND	ND
	5	ND	ND	ND
	7.5	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND

Cuadro A.28. Concentración de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 21.48 $\mu\text{g/L}$, LD = 10.91 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	67.82 \pm 23.01	73.23 \pm 24.56	80.43 \pm 26.60
	0.5	68.09 \pm 23.09	67.71 \pm 22.98	76.04 \pm 22.50
	2.5	64.42 \pm 22.03	67.08 \pm 22.80	75.83 \pm 25.30
	5	64.01 \pm 21.91	66.38 \pm 22.59	67.45 \pm 22.90
	7.5	64.07 \pm 21.92	67.76 \pm 22.99	66.04 \pm 22.50
	10	64.10 \pm 21.04	66.60 \pm 22.66	62.65 \pm 21.51
	15	64.13 \pm 21.94	65.65 \pm 22.38	61.35 \pm 21.13
4	0	112.19 \pm 35.29	63.80 \pm 21.84	ND
	0.5	65.32 \pm 22.29	ND	ND
	2.5	ND	ND	ND
	5	ND	ND	ND
	7.5	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND
8	0	56.39 \pm 19.67	ND	50.59 \pm 17.94
	0.5	ND	ND	ND
	2.5	ND	ND	ND
	5	ND	ND	ND
	7.5	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND

Cuadro A.29. Concentración de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 10.97 $\mu\text{g/L}$, LD = 5.53 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	317.96 \pm 85.49	301.43 \pm 81.70	289.44 \pm 78.93
	0.5	204.63 \pm 58.79	239.61 \pm 67.22	209.15 \pm 59.89
	2.5	149.12 \pm 44.93	240.84 \pm 67.52	210.67 \pm 60.26
	5	77.87 \pm 25.87	178.35 \pm 52.31	194.73 \pm 56.37
	7.5	57.05 \pm 19.87	247.40 \pm 69.08	199.23 \pm 57.47
	10	45.88 \pm 16.51	103.81 \pm 33.03	186.36 \pm 54.30
	15	32.61 \pm 12.35	256.51 \pm 71.23	179.33 \pm 52.56

Cuadro A.29. Concentración de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 10.97 $\mu\text{g/L}$, LD = 5.53 $\mu\text{g/L}$) (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
4	0	21.04 \pm 8.51	25.95 \pm 10.17	22.72 \pm 9.09
	0.5	20.03 \pm 8.17	23.90 \pm 8.46	20.44 \pm 8.31
	2.5	17.28 \pm 7.20	21.58 \pm 8.70	18.89 \pm 7.77
	5	16.15 \pm 6.80	19.24 \pm 7.89	18.28 \pm 7.55
	7.5	15.12 \pm 6.43	19.17 \pm 8.04	17.47 \pm 7.27
	10	14.43 \pm 6.18	18.28 \pm 7.55	15.91 \pm 6.71
	15	14.07 \pm 6.05	17.84 \pm 7.40	13.97 \pm 6.01
8	0	18.87 \pm 7.76	16.02 \pm 6.75	15.76 \pm 6.66
	0.5	16.92 \pm 7.07	15.92 \pm 6.72	16.02 \pm 6.75
	2.5	16.68 \pm 6.99	14.15 \pm 6.08	15.98 \pm 6.74
	5	15.68 \pm 6.63	13.25 \pm 5.75	15.02 \pm 6.39
	7.5	15.07 \pm 6.41	12.84 \pm 5.60	14.65 \pm 6.26
	10	14.40 \pm 6.17	12.87 \pm 5.61	14.88 \pm 6.34
	15	14.81 \pm 6.32	12.67 \pm 5.53	14.23 \pm 6.10

Cuadro A.30. Concentración de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 23.90 $\mu\text{g/L}$, LD = 12.16 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	293.90 \pm 79.96	318.47 \pm 85.61	282.87 \pm 77.41
	0.5	285.31 \pm 77.97	295.63 \pm 80.06	257.83 \pm 71.54
	2.5	267.54 \pm 73.83	291.31 \pm 80.36	233.31 \pm 65.72
	5	258.32 \pm 71.66	284.08 \pm 74.02	224.63 \pm 63.64
	7.5	235.56 \pm 66.26	275.54 \pm 75.70	196.02 \pm 56.68
	10	223.70 \pm 63.41	268.38 \pm 77.69	192.08 \pm 55.71
	15	239.88 \pm 67.29	254.58 \pm 70.78	188.51 \pm 54.83
4	0	NC	NC	NC
	0.5	NC	NC	NC
	2.5	NC	NC	NC
	5	NC	NC	NC
	7.5	NC	NC	NC
	10	NC	NC	NC
	15	ND	ND	NC

Cuadro A.30. Concentración de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 23.90 $\mu\text{g/L}$, LD = 12.16 $\mu\text{g/L}$) (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
8	0	24.82 \pm 9.80	24.20 \pm 9.59	23.90 \pm 10.00
	0.5	24.00 \pm 9.52	NC	NC
	2.5	NC	NC	NC
	5	NC	NC	NC
	7.5	NC	NC	NC
	10	NC	NC	NC
	15	NC	NC	NC

Cuadro A.31. Concentración de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 7.21 $\mu\text{g/L}$, LD = 3.63 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	730.45 \pm 173.28	730.53 \pm 173.30	728.23 \pm 172.84
	0.5	267.52 \pm 73.82	701.26 \pm 167.38	686.15 \pm 164.31
	2.5	NC	717.76 \pm 170.72	691.47 \pm 165.40
	5	ND	694.12 \pm 165.93	678.33 \pm 162.72
	7.5	ND	681.35 \pm 167.40	685.56 \pm 164.19
	10	ND	658.79 \pm 158.73	681.34 \pm 163.33
	15	ND	667.79 \pm 160.57	677.47 \pm 162.55
4	0	653.11 \pm 157.57	858.65 \pm 198.80	734.93 \pm 174.19
	0.5	270.15 \pm 74.44	422.46 \pm 108.83	331.99 \pm 88.68
	2.5	NC	143.54 \pm 43.50	250.60 \pm 69.84
	5	NC	8.27 \pm 3.85	NC
	7.5	ND	NC	ND
	10	ND	NC	ND
	15	ND	ND	ND
8	0	660.83 \pm 159.15	639.23 \pm 154.72	573.22 \pm 141.04
	0.5	462.35 \pm 117.50	471.98 \pm 74.87	387.02 \pm 101.02
	2.5	29.19 \pm 11.24	12.51 \pm 5.48	17.96 \pm 7.44
	5	8.76 \pm 4.04	9.16 \pm 4.20	NC
	7.5	NC	NC	NC
	10	NC	ND	ND
	15	ND	ND	ND

Cuadro A.32. Concentración de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (LC = 10.75 $\mu\text{g/L}$, LD = 5.42 $\mu\text{g/L}$)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	767.26 \pm 180.67	777.66 \pm 182.75	751.75 \pm 177.57
	0.5	724.39 \pm 172.06	754.77 \pm 178.17	745.31 \pm 176.27
	2.5	745.15 \pm 176.24	755.20 \pm 178.26	708.21 \pm 168.79
	5	733.71 \pm 173.94	745.30 \pm 176.27	655.68 \pm 158.09
	7.5	741.66 \pm 175.54	757.89 \pm 178.80	674.27 \pm 161.89
	10	724.73 \pm 172.13	739.64 \pm 171.10	650.66 \pm 157.07
	15	751.63 \pm 177.54	683.98 \pm 163.87	658.54 \pm 158.68
4	0	702.27 \pm 167.59	737.20 \pm 174.64	743.05 \pm 175.82
	0.5	390.59 \pm 101.82	461.78 \pm 117.38	523.93 \pm 151.57
	2.5	ND	ND	310.47 \pm 83.78
	5	ND	ND	NC
	7.5	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND
8	0	690.14 \pm 165.13	644.62 \pm 155.83	625.16 \pm 151.82
	0.5	528.39 \pm 131.61	464.89 \pm 118.05	486.01 \pm 122.59
	2.5	110.53 \pm 34.84	25.29 \pm 9.95	41.65 \pm 15.21
	5	16.38 \pm 6.88	13.22 \pm 5.74	11.27 \pm 5.01
	7.5	NC	NC	NC
	10	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND

Cuadro A.33. Concentración de la altrulina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables (LC = 13.06 $\mu\text{g/L}$, LD = 6.59 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	639.79 \pm 154.83	633.22 \pm 153.48	58.07 \pm 18.98	61.23 \pm 21.10
0.5	79.89 \pm 26.44	67.66 \pm 22.96	56.83 \pm 19.80	60.83 \pm 20.98
2.5	49.06 \pm 17.47	48.02 \pm 17.16	52.10 \pm 18.39	52.86 \pm 20.40
5	38.97 \pm 14.37	35.67 \pm 13.33	44.24 \pm 16.00	46.65 \pm 16.74
7.5	32.16 \pm 12.21	31.14 \pm 11.88	39.22 \pm 14.45	45.67 \pm 16.44
10	30.37 \pm 11.63	28.13 \pm 10.90	39.54 \pm 14.55	42.56 \pm 15.49

Cuadro A.34. Concentración del atenolol en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables
(LC = 34.07 $\mu\text{g/L}$, LD = 17.48 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	1043.15 \pm 234.54	933.27 \pm 213.38	447.73 \pm 114.34	493.79 \pm 124.25
0.5	926.59 \pm 212.08	836.51 \pm 194.44	414.61 \pm 107.11	441.64 \pm 113.01
2.5	469.86 \pm 119.12	415.62 \pm 107.33	236.15 \pm 66.40	273.14 \pm 75.14
5	190.00 \pm 55.20	165.76 \pm 49.16	124.82 \pm 38.63	146.42 \pm 44.24
7.5	66.24 \pm 22.55	58.20 \pm 20.20	55.14 \pm 19.30	60.13 \pm 20.77
10	ND	ND	NC	NC

Cuadro A.35. Concentración de la carbamazepina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables
(LC = 7.69 $\mu\text{g/L}$, LD = 3.87 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	646.00 \pm 156.11	646.21 \pm 156.15	607.36 \pm 148.14	638.75 \pm 154.62
0.5	180.55 \pm 52.86	196.33 \pm 56.76	165.14 \pm 49.00	162.47 \pm 48.33
2.5	50.32 \pm 17.86	37.16 \pm 13.80	NC	NC
5	36.68 \pm 13.65	28.12 \pm 10.89	ND	ND
7.5	30.09 \pm 11.54	23.21 \pm 9.25	ND	ND
10	20.66 \pm 8.38	17.70 \pm 7.35	ND	ND
15	ND	NC	ND	ND

Cuadro A.36. Concentración de la cimetidina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables
(LC = 20.89 $\mu\text{g/L}$, LD = 10.61 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	1123.48 \pm 249.80	1058.33 \pm 237.44	79.05 \pm 26.21	139.02 \pm 42.33
0.5	NC	ND	44.59 \pm 16.11	61.51 \pm 21.18
2.5	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	ND	ND
7.5	ND	ND	ND	ND

Cuadro A.36. Concentración de la cimetidina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables
(LC = 20.89 $\mu\text{g/L}$, LD = 10.61 $\mu\text{g/L}$) (Continuación)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
10	ND	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND	ND

Cuadro A.37. Concentración de la ciprofloxacina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables
(LC = 107.01 $\mu\text{g/L}$, LD = 58.51 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	166.57 \pm 49.36	205.02 \pm 58.89	189.95 \pm 55.19	182.91 \pm 53.45
0.5	127.62 \pm 39.37	165.04 \pm 48.98	138.82 \pm 42.28	NC
2.5	NC	NC	118.61 \pm 36.99	NC
5	NC	NC	108.69 \pm 34.35	NC
7.5	NC	NC	NC	NC
10	NC	NC	NC	NC
15	NC	NC	NC	NC

Cuadro A.38. Concentración de la clindamicina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables
(LC = 21.26 $\mu\text{g/L}$, LD = 10.80 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	1186.60 \pm 261.67	1077.90 \pm 241.16	29.21 \pm 11.25	28.56 \pm 11.04
0.5	47.13 \pm 16.89	54.04 \pm 18.97	26.48 \pm 10.35	26.15 \pm 10.24
2.5	25.90 \pm 10.16	24.57 \pm 9.71	24.08 \pm 9.55	23.82 \pm 9.46
5	25.00 \pm 9.86	23.76 \pm 9.44	22.90 \pm 9.49	23.60 \pm 9.39
7.5	24.31 \pm 9.62	23.97 \pm 9.51	22.73 \pm 9.43	21.64 \pm 9.40
10	24.38 \pm 9.65	23.84 \pm 9.46	21.66 \pm 9.41	NC
15	23.99 \pm 9.52	23.63 \pm 9.39	NC	NC

Cuadro A.39. Concentración de la fluoxetina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables
(LC = 16.15 $\mu\text{g/L}$, LD = 8.17 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	737.64 \pm 174.73	668.35 \pm 160.69	35.66 \pm 12.05	38.55 \pm 12.97
0.5	87.92 \pm 28.68	75.60 \pm 25.23	32.14 \pm 12.20	35.29 \pm 13.21
2.5	50.90 \pm 18.03	54.81 \pm 19.20	30.67 \pm 11.73	32.67 \pm 13.01
5	41.02 \pm 15.01	36.20 \pm 13.50	28.39 \pm 10.98	30.67 \pm 11.72
7.5	32.68 \pm 12.38	31.42 \pm 11.97	28.22 \pm 10.92	29.27 \pm 11.27
10	29.48 \pm 11.34	27.26 \pm 10.61	27.47 \pm 10.68	29.65 \pm 11.39
15	25.32 \pm 9.96	24.87 \pm 9.81	26.51 \pm 10.36	29.14 \pm 10.57

Cuadro A.40. Concentración de la sulfametazina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables
(LC = 4.60 $\mu\text{g/L}$, LD = 2.31 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	735.82 \pm 174.36	723.72 \pm 171.93	711.48 \pm 169.45	699.87 \pm 167.10
0.5	107.56 \pm 34.04	138.92 \pm 42.31	170.37 \pm 50.32	152.44 \pm 45.78
2.5	NC	NC	11.44 \pm 5.07	9.08 \pm 4.17
5	NC	NC	6.59 \pm 3.18	4.92 \pm 2.48
7.5	ND	ND	NC	NC
10	ND	ND	NC	NC
15	ND	ND	NC	ND

Cuadro A.41. Concentración de carbono orgánico total a lo largo de los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Tiempo (min)	Concentración (mg/L)			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	9.96 \pm 0.49	13.69 \pm 0.65	6.97 \pm 0.37	10.17 \pm 0.50
0.5	9.36 \pm 0.46	10.58 \pm 0.51	6.76 \pm 0.37	10.27 \pm 0.50
2.5	10.08 \pm 0.49	10.13 \pm 0.49	6.64 \pm 0.36	10.34 \pm 0.50
5	10.03 \pm 0.49	10.10 \pm 0.49	9.40 \pm 0.46	14.75 \pm 0.69
7.5	10.58 \pm 0.51	10.01 \pm 0.49	9.77 \pm 0.48	9.94 \pm 0.49

Cuadro A.41. Concentración de carbono orgánico total a lo largo de los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables (Continuación)

Tiempo (min)	Concentración (mg/L)			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
10	9.88 ± 0.48	10.51 ± 0.51	9.87 ± 0.48	9.91 ± 0.49
15	8.93 ± 0.45	10.32 ± 0.50	8.83 ± 0.44	8.75 ± 0.44

Cuadro A.42. Concentración letal en 48 horas para el ensayo con *Daphnia magna* a lo largo de los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Tiempo (min)	O ₃ Convencional			O ₃ Catalítico		
	LC ₅₀ (%)	Intevalo inferior	Intervalos superior	LC ₅₀ (%)	Intevalo inferior	Intervalos superior
0	>100	NA	NA	29.51	11.37	96.42
0.5	60.70	52.70	70.00	22.16	18.37	26.68
2.5	>100	NA	NA	75.00	50.00	>100
5	>100	NA	NA	49.59	NA	NA
7.5	>100	NA	NA	75.00	70.00	80.00
10	>100	NA	NA	>100	NA	NA
15	>100	NA	NA	96.75	90.30	109.00

Cuadro A.43. Concentración efectiva en 5 minutos para el ensayo con *Vibrio fischeri* a lo largo de los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Tiempo (min)	O ₃ Convencional			O ₃ Catalítico		
	LC ₅₀ (%)	Intevalo inferior	Intervalos superior	LC ₅₀ (%)	Intevalo inferior	Intervalos superior
0	>100	NA	NA	52.21	NA	NA
0.5	>100	NA	NA	54.39	29.69	99.64
2.5	>100	NA	NA	>100	NA	NA
5	>100	NA	NA	28.72	NA	NA
7.5	>100	NA	NA	40.12	33.38	48.22
10	>100	NA	NA	58.41	NA	NA
15	>100	NA	NA	>100	NA	NA

Cuadro A.44. Concentración efectiva en 15 minutos para el ensayo con *Vibrio fischeri* a lo largo de los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Tiempo (min)	O ₃ Convencional			O ₃ Catalítico		
	LC ₅₀ (%)	Intevalo inferior	Intervalos superior	LC ₅₀ (%)	Intevalo inferior	Intervalos superior
0	>100	NA	NA	62.31	NA	NA
0.5	>100	NA	NA	>100	NA	NA
2.5	>100	NA	NA	>100	NA	NA
5	>100	NA	NA	28.56	NA	NA
7.5	>100	NA	NA	52.45	28.11	97.87
10	>100	NA	NA	>100	NA	NA
15	>100	NA	NA	28.31	NA	NA

Cuadro A.45. Concentración de la altrulina, el atenolol, la carbamazepina y la cimetidina durante la prueba de equilibrio de adsorción en el catalizador de hierro-diatomita

Tiempo (min)	Concentración (μg/L)			
	Atenolol	Altrulina	Carbamazepina	Cimetidina
0	1355.03 ± 292.90	152.12 ± 44.85	628.54 ± 152.52	1725.77 ± 359.71
5	851.07 ± 197.31	61.84 ± 19.84	537.02 ± 133.43	224.41 ± 63.59
15	613.40 ± 149.39	43.61 ± 14.20	504.30 ± 126.50	83.51 ± 27.46
30	406.13 ± 119.44	36.30 ± 11.82	495.36 ± 124.59	35.55 ± 13.29
45	417.67 ± 107.78	37.10 ± 12.09	479.74 ± 121.24	NC
60	360.11 ± 95.02	35.02 ± 11.40	519.07 ± 129.64	ND
90	342.63 ± 91.09	35.86 ± 10.28	480.54 ± 121.41	ND
120	386.07 ± 100.81	36.20 ± 11.79	527.32 ± 131.38	ND
LC	16.8074	24.6387	12.4500	31.6617
LD	8.5102	12.5523	6.2840	16.2184

Cuadro A.46. Concentración de la ciprofloxacina, la clindamicina, la fluoxetina y la sulfametazina durante la prueba de equilibrio de adsorción en el catalizador de hierro-diatomita

Tiempo (min)	Concentración (μg/L)			
	Ciprofloxacina	Clindamicina	Fluoxetina	Sulfametazina
0	175.02 ± 49.73	683.33 ± 163.74	205.93 ± 59.11	690.22 ± 165.14
5	NC	67.74 ± 22.99	34.15 ± 12.85	645.73 ± 156.05
15	NC	51.42 ± 18.19	NC	641.46 ± 155.18
30	ND	45.73 ± 16.46	NC	625.83 ± 151.96
45	ND	45.80 ± 16.48	NC	639.59 ± 154.79
60	ND	44.46 ± 16.07	NC	687.76 ± 164.64

Cuadro A.46. Concentración de la ciprofloxacina, la clindamicina, la fluoxetina y la sulfametazina durante la prueba de equilibrio de adsorción en el catalizador de hierro-diatomita (Continuación)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)			
	Ciprofloxacina	Clindamicina	Fluoxetina	Sulfametazina
90	ND	44.77 \pm 15.64	NC	687.57 \pm 164.60
120	ND	44.72 \pm 16.15	NC	689.86 \pm 165.07
LC	174.0218	25.5566	29.0867	22.8902
LD	114.9405	13.0272	14.8696	11.6458

Cuadro A.47. Concentración de la 1,7-dimetilxantina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (LC = 0.28 $\mu\text{g/L}$, LD = 0.52 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	9.36 \pm 4.28	ND
2.5	7.16 \pm 3.41	ND
5	3.05 \pm 1.65	ND
10	2.06 \pm 1.18	ND
15	ND	ND

Cuadro A.48. Concentración de la acetaminofén en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (LC = 0.34 $\mu\text{g/L}$, LD = 0.64 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	13.26 \pm 5.75	23.08 \pm 9.21
2.5	8.75 \pm 4.04	15.16 \pm 6.45
5	3.34 \pm 1.78	14.48 \pm 6.20
10	2.02 \pm 1.16	10.28 \pm 4.63
15	0.65 \pm 0.44	6.53 \pm 3.15

Cuadro A.49. Concentración de la cafeína en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (LC = 0.10 $\mu\text{g/L}$, LD = 0.20 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	65.34 \pm 22.29	0.31 \pm 0.24
2.5	58.74 \pm 20.36	ND
5	57.56 \pm 20.02	ND
10	59.99 \pm 20.73	ND

Cuadro A.49. Concentración de la cafeína en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (LC = 0.10 $\mu\text{g/L}$, LD = 0.20 $\mu\text{g/L}$) (Continuación)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
15	63.40 \pm 21.73	ND

Cuadro A.50. Concentración de la carbamazepina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (LC = 0.09 $\mu\text{g/L}$, LD = 0.17 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	3.02 \pm 1.63	3.15 \pm 1.70
2.5	2.46 \pm 1.37	1.25 \pm 0.77
5	1.60 \pm 0.95	0.77 \pm 0.51
10	1.12 \pm 0.71	ND
15	0.29 \pm 0.23	ND

Cuadro A.51. Concentración del gemfibrozil en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (LC = 0.09 $\mu\text{g/L}$, LD = 0.18 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	0.48 \pm 0.34	0.25 \pm 0.20
2.5	0.44 \pm 0.32	0.28 \pm 0.22
5	0.42 \pm 0.31	0.20 \pm 0.16
10	0.41 \pm 0.30	0.20 \pm 0.17
15	0.27 \pm 0.21	NC

Cuadro A.52. Concentración del ibuprofeno en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (LC = 0.08 $\mu\text{g/L}$, LD = 0.16 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	2.27 \pm 1.28	1.85 \pm 1.08
2.5	2.17 \pm 1.24	1.24 \pm 0.77
5	1.94 \pm 1.12	1.39 \pm 0.85
10	2.14 \pm 1.22	1.05 \pm 0.67
15	2.12 \pm 1.21	1.12 \pm 0.70

Cuadro A.53. Concentración del ketoprofeno en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (LC = 0.05 $\mu\text{g/L}$, LD = 0.10 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	0.16 \pm 0.14	0.12 \pm 0.11
2.5	0.14 \pm 0.12	0.11 \pm 0.10
5	0.14 \pm 0.12	0.11 \pm 0.10
10	0.12 \pm 0.11	NC
15	0.12 \pm 0.11	NC

Cuadro A.54. Concentración del lorazepam en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (LC = 0.06 $\mu\text{g/L}$, LD = 0.12 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	0.49 \pm 0.35	0.21 \pm 0.17
2.5	0.44 \pm 0.32	0.21 \pm 0.17
5	0.38 \pm 0.28	0.23 \pm 0.18
10	0.35 \pm 0.26	0.22 \pm 0.18
15	0.28 \pm 0.22	0.23 \pm 0.18

Cuadro A.55. Concentración de la lovastatina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (LC = 0.04 $\mu\text{g/L}$, LD = 0.08 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	0.28 \pm 0.22	0.15 \pm 0.13
2.5	ND \pm 0.00	ND
5	ND \pm 0.00	ND
10	ND \pm 0.00	ND
15	ND \pm 0.00	ND

Cuadro A.56. Concentración de la metformina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (LC = 0.19 $\mu\text{g/L}$, LD = 0.36 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	0.59 \pm 0.41	ND
2.5	0.64 \pm 0.44	ND
5	0.59 \pm 0.41	ND

Cuadro A.56. Concentración de la metformina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (LC = 0.19 $\mu\text{g/L}$, LD = 0.36 $\mu\text{g/L}$) (Continuación)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
10	0.58 \pm 0.40	ND
15	0.52 \pm 0.37	ND

Cuadro A.57. Concentración de la naproxeno en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (LC = 0.07 $\mu\text{g/L}$, LD = 0.15 $\mu\text{g/L}$)

Tiempo (min)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	0.67 \pm 0.46	0.36 \pm 0.27
2.5	0.44 \pm 0.32	ND
5	0.27 \pm 0.21	ND
10	0.20 \pm 0.16	ND
15	ND	ND

Cuadro A.58. Concentración de carbono orgánico total en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	Concentración (mg/L)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	210.00 \pm 11.00	137.20 \pm 6.20
2.5	195.30 \pm 9.00	127.10 \pm 5.90
5	177.30 \pm 8.40	109.50 \pm 5.50
10	175.10 \pm 8.30	125.60 \pm 5.90
15	153.10 \pm 7.70	123.00 \pm 5.80

Cuadro A.59. Concentración letal en 48 horas para el ensayo con *Daphnia magna* a lo largo del tratamientos de la muestra de agua residual con los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	O ₃ Convencional			O ₃ Catalítico		
	LC ₅₀ (%)	Intevalo inferior	Intervalos superior	LC ₅₀ (%)	Intevalo inferior	Intervalos superior
0	29.95	25.49	34.42	13.55	9.17	17.94
2.5	42.02	35.98	48.07	13.71	3.78	23.64
5	44.4	38.62	50.2	13.32	10.44	16.20
10	23.43	19.88	30.98	13.19		

Cuadro A.59. Concentración letal en 48 horas para el ensayo con *Daphnia magna* a lo largo del tratamientos de la muestra de agua residual con los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (Continuación)

Tiempo (min)	O ₃ Convencional			O ₃ Catalítico		
	LC ₅₀ (%)	Intevalo inferior	Intervalos superior	LC ₅₀ (%)	Intevalo inferior	Intervalos superior
15	34.51	25.46	43.55	12.46		

B. Datos intermedios

Cuadro B.1. Remoción de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.650	0.060	0.346
2.5	0.399	0.043	0.346
5	0.284	0.046	0.346
7.5	0.222	0.040	0.176
10	0.188	0.040	0.176
15	0.167	0.040	0.176

Cuadro B.2. Remoción de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.557	0.089	0.833
2.5	0.548	0.064	0.483
5	0.499	0.050	0.247
7.5	0.450	0.040	0.247
10	0.367	0.037	0.247
15	0.218	0.037	0.247

Cuadro B.3. Remoción del atenolol en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.931	0.647	0.744
2.5	0.583	0.320	0.551
5	0.314	0.158	0.161
7.5	0.178	0.046	0.012
10	0.073	0.014	0.012
15	0.007	0.007	0.012

Cuadro B.4. Remoción del atenolol en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.888	0.804	0.755
2.5	0.701	0.469	0.482
5	0.712	0.234	0.270
7.5	0.627	0.097	0.021
10	0.375	0.030	0.011
15	0.120	0.010	0.011

Cuadro B.5. Remoción de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.353	0.241	0.444
2.5	0.086	0.013	0.080
5	0.026	0.013	0.048
7.5	0.013	0.013	0.012
10	0.013	0.013	0.012
15	0.013	0.013	0.012

Cuadro B.6. Remoción de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.498	0.445	0.286
2.5	0.107	0.011	0.056
5	0.035	0.011	0.037
7.5	0.010	0.011	0.060
10	0.010	0.011	0.010
15	0.010	0.011	0.010

Cuadro B.7. Remoción de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.441	0.716	0.412
2.5	0.134	0.008	0.009
5	0.008	0.008	0.009
7.5	0.008	0.008	0.009
10	0.008	0.008	0.009
15	0.008	0.008	0.009

Cuadro B.8. Remoción de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.699	0.518	0.400
2.5	0.241	0.006	0.006
5	0.006	0.006	0.006
7.5	0.006	0.006	0.006
10	0.006	0.006	0.006
15	0.006	0.006	0.006

Cuadro B.9. Remoción de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.841	0.218	0.302
2.5	0.730	0.204	0.190
5	0.678	0.204	0.179
7.5	0.649	0.204	0.166
10	0.635	0.204	0.163
15	0.632	0.204	0.160

Cuadro B.10. Remoción de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.844	0.361	0.408
2.5	0.723	0.258	0.296
5	0.662	0.251	0.205
7.5	0.594	0.251	0.191
10	0.542	0.251	0.180
15	0.542	0.251	0.179

Cuadro B.11. Remoción de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.465	0.051	0.171
2.5	0.046	0.039	0.016
5	0.036	0.016	0.016
7.5	0.017	0.016	0.016
10	0.017	0.016	0.016
15	0.017	0.016	0.016

Cuadro B.12. Remoción de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.611	0.071	0.134
2.5	0.049	0.010	0.009
5	0.009	0.010	0.009
7.5	0.009	0.010	0.009
10	0.009	0.010	0.009
15	0.009	0.010	0.009

Cuadro B.13. Remoción de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.195	0.064	0.077
2.5	0.164	0.032	0.016
5	0.058	0.032	0.016
7.5	0.033	0.032	0.016
10	0.033	0.032	0.016
15	0.033	0.016	0.016

Cuadro B.14. Remoción de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.658	0.075	0.676
2.5	0.479	0.036	0.434
5	0.251	0.036	0.408
7.5	0.136	0.036	0.205
10	0.136	0.036	0.205
15	0.136	0.018	0.205

Cuadro B.15. Remoción de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 1 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.295	0.185	0.291
2.5	0.009	0.009	0.178
5	0.009	0.009	0.017
7.5	0.009	0.009	0.009
10	0.009	0.009	0.009
15	0.009	0.009	0.009

Cuadro B.16. Remoción de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH, para la réplica 2 del proceso de ozonización convencional

Tiempo (min)	C/C ₀		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
0	1.000	1.000	1.000
0.5	0.398	0.330	0.671
2.5	0.013	0.014	0.109
5	0.013	0.014	0.013
7.5	0.013	0.014	0.013
10	0.013	0.014	0.013
15	0.013	0.014	0.013

Cuadro B.17. Remoción de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.695	0.805	0.762
	2.5	0.476	0.814	0.749
	5	0.251	0.560	0.697
	7.5	0.186	0.840	0.736
	10	0.160	0.304	0.710
	15	0.108	0.878	0.674
4	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.891	0.804	0.878
	2.5	0.785	0.771	0.837
	5	0.720	0.701	0.768
	7.5	0.647	0.718	0.696
	10	0.620	0.617	0.637
	15	0.578	0.582	0.547
8	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.881	0.985	0.990
	2.5	0.821	0.999	0.950
	5	0.794	0.904	0.867
	7.5	0.726	0.887	0.840
	10	0.713	0.865	0.833
	15	0.693	0.840	0.781

Cuadro B.18. Remoción de la altrulina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.963	0.918	0.892
	2.5	0.879	0.921	0.815
	5	0.849	0.837	0.789
	7.5	0.833	0.894	0.697
	10	0.762	0.902	0.672
	15	0.843	0.820	0.649
4	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.918	0.944	0.844
	2.5	0.733	0.827	0.776
	5	0.722	0.619	0.627
	7.5	0.602	0.567	0.612
	10	0.562	0.493	0.518
	15	0.493	0.424	0.471
8	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.976	0.980	0.932
	2.5	0.921	0.945	0.919
	5	0.877	0.909	0.888
	7.5	0.850	0.850	0.887
	10	0.799	0.837	0.817
	15	0.760	0.782	0.790

Cuadro B.19. Remoción del atenolol en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.977	0.982	0.977
	2.5	0.712	1.020	0.968
	5	0.329	1.008	0.977
	7.5	0.191	0.992	0.926
	10	0.098	0.980	0.943
	15	0.055	0.991	0.900
4	0	1.000	1.000	1.000

Cuadro B.19. Remoción del atenolol en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
8	0.5	0.660	0.735	0.723
	2.5	0.600	0.665	0.598
	5	0.262	0.522	0.244
	7.5	0.117	0.410	0.110
	10	0.061	0.267	0.057
	15	0.061	0.101	0.057
	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.851	0.691	0.912
	2.5	0.770	0.687	0.762
	5	0.520	0.302	0.762
	7.5	0.324	0.156	0.683
	10	0.125	0.156	0.291
	15	0.125	0.156	0.125

Cuadro B.20. Remoción del atenolol en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.970	0.966	0.946
	2.5	0.977	0.972	0.964
	5	0.898	0.939	0.993
	7.5	0.930	0.953	0.964
	10	0.964	0.990	0.913
	15	0.953	0.973	0.891
4	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.884	0.951	0.945
	2.5	0.686	0.703	0.773
	5	0.373	0.505	0.436
	7.5	0.196	0.190	0.247
	10	0.098	0.096	0.147
	15	0.031	0.028	0.030
8	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	1.017	0.948	0.988
	2.5	0.942	0.701	0.812

Cuadro B.20. Remoción del atenolol en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
	5	0.627	0.462	0.498
	7.5	0.375	0.215	0.308
	10	0.201	0.111	0.203
	15	0.104	0.111	0.105

Cuadro B.21. Remoción de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.443	0.991	1.011
	2.5	0.021	0.968	0.987
	5	0.009	0.936	0.971
	7.5	0.009	0.892	0.979
	10	0.009	0.963	0.991
	15	0.009	0.966	0.982
4	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.584	0.770	0.633
	2.5	0.111	0.266	0.102
	5	0.111	0.103	0.102
	7.5	0.111	0.103	0.102
	10	0.111	0.103	0.102
	15	0.111	0.103	0.102
8	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.619	0.410	0.581
	2.5	0.097	0.109	0.102
	5	0.097	0.109	0.102
	7.5	0.097	0.109	0.102
	10	0.097	0.109	0.102
	15	0.097	0.109	0.102

Cuadro B.22. Remoción de la carbamazepina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	1.021	0.995	0.906
	2.5	1.003	1.003	0.917
	5	0.875	0.999	0.938
	7.5	1.003	0.993	0.912
	10	0.993	0.998	0.899
	15	1.027	0.983	0.897
4	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.512	0.643	0.627
	2.5	0.027	0.041	0.030
	5	0.013	0.013	0.015
	7.5	0.013	0.013	0.015
	10	0.013	0.013	0.015
	15	0.013	0.013	0.015
8	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.761	0.732	0.822
	2.5	0.194	0.024	0.075
	5	0.012	0.012	0.012
	7.5	0.012	0.012	0.012
	10	0.012	0.012	0.012
	15	0.012	0.012	0.012

Cuadro B.23. Remoción de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.072	0.781	0.619
	2.5	0.043	0.684	0.626
	5	0.018	0.507	0.559
	7.5	0.018	0.512	0.580
	10	0.009	0.461	0.598
	15	0.009	0.440	0.540
4	0	1.000	1.000	1.000

Cuadro B.23. Remoción de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
8	0.5	0.278	0.333	0.295
	2.5	0.076	0.139	0.080
	5	0.076	0.069	0.080
	7.5	0.076	0.069	0.080
	10	0.076	0.069	0.080
	15	0.076	0.069	0.080
	0	NA	NA	NA
	0.5	NA	NA	NA
	2.5	NA	NA	NA
	5	NA	NA	NA
	7.5	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA

Cuadro B.24. Remoción de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.998	0.930	0.779
	2.5	0.950	0.932	0.775
	5	0.864	0.865	0.857
	7.5	0.874	0.906	0.860
	10	0.902	0.900	0.776
	15	0.890	0.822	0.781
4	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.393	0.426	0.535
	2.5	0.160	0.130	0.189
	5	0.039	0.031	0.044
	7.5	0.039	0.031	0.044
	10	0.039	0.031	0.044
	15	0.039	0.031	0.044
8	0	NA	NA	NA
	0.5	NA	NA	NA
	2.5	NA	NA	NA

Cuadro B.24. Remoción de la cimetidina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
	5	NA	NA	NA
	7.5	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA

Cuadro B.25. Remoción de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.488	0.899	0.993
	2.5	0.488	0.899	0.993
	5	0.488	0.899	0.993
	7.5	0.488	0.899	0.993
	10	0.488	0.899	0.993
	15	0.488	0.899	0.993
	4	0	NA	NA
0.5		NA	NA	NA
2.5		NA	NA	NA
5		NA	NA	NA
7.5		NA	NA	NA
10		NA	NA	NA
15		NA	NA	NA
8		0	NA	NA
	0.5	NA	NA	NA
	2.5	NA	NA	NA
	5	NA	NA	NA
	7.5	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA

Cuadro B.26. Remoción de la ciprofloxacina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.894	0.778	0.778
	2.5	0.866	0.800	0.768
	5	0.866	0.747	0.768
	7.5	0.866	0.747	0.768
	10	0.866	0.747	0.768
	15	0.866	0.747	0.768
4	0	NA	NA	NA
	0.5	NA	NA	NA
	2.5	NA	NA	NA
	5	NA	NA	NA
	7.5	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA
8	0	NA	NA	NA
	0.5	NA	NA	NA
	2.5	NA	NA	NA
	5	NA	NA	NA
	7.5	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA

Cuadro B.27. Remoción de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.601	0.960	0.930
	2.5	0.124	1.035	0.883
	5	0.124	0.928	0.899
	7.5	0.124	1.014	0.911
	10	0.124	0.907	0.861
	15	0.124	0.973	0.880
4	0	NA	NA	NA

Cuadro B.27. Remoción de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
8	0.5	NA	NA	NA
	2.5	NA	NA	NA
	5	NA	NA	NA
	7.5	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA
	0	NA	NA	NA
	0.5	NA	NA	NA
	2.5	NA	NA	NA
	5	NA	NA	NA
	7.5	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA

Cuadro B.28. Remoción de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	1.004	0.925	0.945
	2.5	0.950	0.916	0.943
	5	0.944	0.906	0.839
	7.5	0.945	0.925	0.821
	10	0.945	0.909	0.779
	15	0.946	0.896	0.763
4	0	NA	NA	NA
	0.5	NA	NA	NA
	2.5	NA	NA	NA
	5	NA	NA	NA
	7.5	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA
8	0	NA	NA	NA
	0.5	NA	NA	NA
	2.5	NA	NA	NA

Cuadro B.28. Remoción de la clindamicina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
	5	NA	NA	NA
	7.5	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA

Cuadro B.29. Remoción de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.644	0.795	0.723
	2.5	0.469	0.799	0.728
	5	0.245	0.592	0.673
	7.5	0.179	0.821	0.688
	10	0.144	0.344	0.644
	15	0.103	0.851	0.620
	15	0.103	0.851	0.620
4	0	NA	NA	NA
	0.5	NA	NA	NA
	2.5	NA	NA	NA
	5	NA	NA	NA
	7.5	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA
8	0	NA	NA	NA
	0.5	NA	NA	NA
	2.5	NA	NA	NA
	5	NA	NA	NA
	7.5	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA

Cuadro B.30. Remoción de la fluoxetina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.971	0.928	0.911
	2.5	0.910	0.915	0.825
	5	0.879	0.892	0.794
	7.5	0.801	0.865	0.693
	10	0.761	0.843	0.679
	15	0.816	0.799	0.666
4	0	NA	NA	NA
	0.5	NA	NA	NA
	2.5	NA	NA	NA
	5	NA	NA	NA
	7.5	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA
8	0	NA	NA	NA
	0.5	NA	NA	NA
	2.5	NA	NA	NA
	5	NA	NA	NA
	7.5	NA	NA	NA
	10	NA	NA	NA
	15	NA	NA	NA

Cuadro B.31. Remoción de la sulfametzina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.366	0.960	0.942
	2.5	0.015	0.983	0.950
	5	0.007	0.950	0.931
	7.5	0.007	0.933	0.941
	10	0.007	0.902	0.936
	15	0.007	0.914	0.930
4	0	1.000	1.000	1.000

Cuadro B.31. Remoción de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 1 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
8	0.5	0.414	0.492	0.452
	2.5	0.011	0.167	0.341
	5	0.011	0.010	0.010
	7.5	0.006	0.008	0.005
	10	0.006	0.008	0.005
	15	0.006	0.004	0.005
	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.700	0.738	0.675
	2.5	0.044	0.020	0.031
	5	0.013	0.014	0.013
	7.5	0.011	0.011	0.013
	10	0.011	0.006	0.006
	15	0.005	0.006	0.006

Cuadro B.32. Remoción de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
1	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.944	0.971	0.991
	2.5	0.971	0.971	0.942
	5	0.956	0.958	0.872
	7.5	0.967	0.975	0.897
	10	0.945	0.951	0.866
	15	0.980	0.880	0.876
4	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.556	0.626	0.705
	2.5	0.024	0.023	0.418
	5	0.024	0.023	0.044
	7.5	0.024	0.023	0.022
	10	0.024	0.023	0.022
	15	0.024	0.023	0.022
8	0	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.766	0.721	0.777
	2.5	0.160	0.039	0.067

Cuadro B.32. Remoción de la sulfametazina en función del tiempo, a distintos pH y concentración de catalizador, para la réplica 2 del proceso de ozonización catalítica heterogénea (Continuación)

Concentración de catalizador (g/L)	Tiempo (min)	C/C ₀		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
	5	0.024	0.021	0.018
	7.5	0.016	0.017	0.017
	10	0.008	0.008	0.009
	15	0.008	0.008	0.009

Cuadro B.33. Remoción de la altrulina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Tiempo (min)	C/C ₀			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	1.000	1.000	1.000	1.000
0.5	0.125	0.107	0.979	0.993
2.5	0.077	0.076	0.897	0.863
5	0.061	0.056	0.762	0.762
7.5	0.050	0.049	0.675	0.746
10	0.047	0.044	0.681	0.695
15	0.042	0.042	0.671	0.692

Cuadro B.34. Remoción del atenolol en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Tiempo (min)	C/C ₀			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	1.000	1.000	1.000	1.000
0.5	0.888	0.896	0.926	0.894
2.5	0.450	0.445	0.527	0.553
5	0.182	0.178	0.279	0.297
7.5	0.063	0.062	0.123	0.122
10	0.017	0.019	0.076	0.069
15	0.017	0.019	0.039	0.035

Cuadro B.35. Remoción de la carbamazepina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Tiempo (min)	C/C ₀			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	1.000	1.000	1.000	1.000
0.5	0.279	0.304	0.272	0.254
2.5	0.078	0.058	0.013	0.012
5	0.057	0.044	0.006	0.006
7.5	0.047	0.036	0.006	0.006
10	0.032	0.027	0.006	0.006
15	0.006	0.012	0.006	0.006

Cuadro B.36. Remoción de la cimetidina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Tiempo (min)	C/C ₀			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	1.000	1.000	1.000	1.000
0.5	0.019	0.010	0.564	0.442
2.5	0.009	0.010	0.134	0.076
5	0.009	0.010	0.134	0.076
7.5	0.009	0.010	0.134	0.076
10	0.009	0.010	0.134	0.076
15	0.009	0.010	0.134	0.076

Cuadro B.37. Remoción de la ciprofloxacina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Tiempo (min)	C/C ₀			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	1.000	1.000	1.000	1.000
0.5	0.766	0.805	0.731	0.585
2.5	0.642	0.522	0.624	0.585
5	0.642	0.522	0.572	0.585
7.5	0.642	0.522	0.563	0.585
10	0.642	0.522	0.563	0.585
15	0.642	0.522	0.563	0.585

Cuadro B.38. Remoción de la clindamicina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Tiempo (min)	C/C ₀			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	1.000	1.000	1.000	1.000
0.5	0.040	0.050	0.907	0.916
2.5	0.022	0.023	0.824	0.834
5	0.021	0.022	0.784	0.826
7.5	0.020	0.022	0.778	0.758
10	0.021	0.022	0.742	0.744
15	0.020	0.022	0.728	0.744

Cuadro B.39. Remoción de la fluoxetina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Tiempo (min)	C/C ₀			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	1.000	1.000	1.000	1.000
0.5	0.119	0.113	0.901	0.915
2.5	0.069	0.082	0.860	0.847
5	0.056	0.054	0.796	0.796
7.5	0.044	0.047	0.791	0.759
10	0.040	0.041	0.770	0.769
15	0.034	0.037	0.743	0.756

Cuadro B.40. Remoción de la sulfametazina en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Tiempo (min)	C/C ₀			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	1.000	1.000	1.000	1.000
0.5	0.146	0.192	0.239	0.218
2.5	0.006	0.006	0.006	0.007
5	0.006	0.006	0.006	0.007
7.5	0.003	0.003	0.006	0.007
10	0.003	0.003	0.006	0.007
15	0.003	0.003	0.006	0.003

Cuadro B.41. Remoción del carbono orgánico total a lo largo de los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendables

Tiempo (min)	COT/COT ₀			
	O ₃ Convencional		O ₃ Catalítico	
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 1	Réplica 2
0	1.000	1.000	1.000	1.000
0.5	0.940	0.773	0.970	1.010
2.5	1.012	0.740	0.953	1.017
5	1.007	0.738	1.349	1.450
7.5	1.062	0.731	1.402	0.977
10	0.992	0.768	1.416	0.974
15	0.897	0.754	1.267	0.860

Cuadro B.42. Remoción de la altrulina, el atenolol, la carbamazepina y la cimetidina durante la prueba de equilibrio de adsorción en el catalizador de hierro-diatomita

Tiempo (min)	C/C ₀			
	Atenolol	Altrulina	Carbamazepina	Cimetidina
0	1.000	1.000	1.000	1.000
5	0.628	0.406	0.854	0.130
15	0.453	0.287	0.802	0.048
30	0.300	0.239	0.788	0.021
45	0.308	0.244	0.763	0
60	0.266	0.230	0.826	0
90	0.253	0.236	0.765	0
120	0.285	0.238	0.839	0

Cuadro B.43. Remoción de la ciprofloxacina, la clindamicina, la fluoxetina y la sulfametazina durante la prueba de equilibrio de adsorción en el catalizador de hierro-diatomita

Tiempo (min)	C/C ₀			
	Ciprofloxacina	Clindamicina	Fluoxetina	Sulfametazina
0	1.000	1.000	1.000	1.000
5	0	0.099	0.166	0.936
15	0	0.075	0	0.929
30	0	0.067	0	0.907
45	0	0.067	0	0.927
60	0	0.065	0	0.996
90	0	0.066	0	0.996
120	0	0.065	0	0.999

Cuadro B.44. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de los contaminantes modelo sometidos a ozonización convencional, a distintos pH, para el modelo cinético de primer orden

Compuesto	k (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
Altrulina	0.178 ± 0.001 (R ² = 0.6393)	5.194 ± 2.646 (R ² = 0.9875)	0.248 ± 0.001 (R ² = 0.8056)
Atenolol	0.144 ± 0.021 (R ² = 0.9843)	0.376 ± 0.081 (R ² = 0.9857)	0.325 ± 0.060 (R ² = 0.9777)
Carbamazepina	1.636 ± 0.396 (R ² = 0.9905)	2.137 ± 0.143 (R ² = 0.9993)	1.982 ± 0.451 (R ² = 0.9912)
Cimetidina	0.901 ± 0.256 (R ² = 0.9874)	1.081 ± 0.002 (R ² = 0.9950)	1.805 ± 0.077 (R ² = 0.9997)
Ciprofloxacina	0.180 ± 0.001 (R ² = 0.6492)	2.417 ± 3.403 (R ² = 0.4822)	0.268 ± 0.101 (R ² = 0.8210)
Clindamicina	1.235 ± 0.103 (R ² = 0.9990)	5.599 ± 1.186 (R ² = 0.9984)	1.935 ± 2.234 (R ² = 0.6680)
Fluoxetina	0.706 ± 0.601 (R ² = 0.8235)	5.334 ± 1.991 (R ² = 0.9940)	1.800 ± 1.745 (R ² = 0.7916)
Sulfametazina	2.118 ± 0.131 (R ² = 0.9994)	2.711 ± 0.189 (R ² = 0.9993)	1.308 ± 0.414 (R ² = 0.9845)

Cuadro B.45. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de los contaminantes modelo sometidos a ozonización convencional, a distintos pH, para el modelo cinético de segundo orden

Compuesto	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
Altrulina	0.379 ± 0.001 (R ² = 0.8347)	19.520 ± 17.713 (R ² = 0.9918)	0.586 ± 0.002 (R ² = 0.8968)
Atenolol	0.249 ± 0.093 (R ² = 0.9512)	0.837 ± 0.001 (R ² = 0.9762)	0.708 ± 0.449 (R ² = 0.9352)
Carbamazepina	2.999 ± 0.661 (R ² = 0.9956)	4.477 ± 1.656 (R ² = 0.9911)	3.713 ± 0.001 (R ² = 0.9982)
Cimetidina	1.863 ± 0.002 (R ² = 0.9810)	2.100 ± 0.005 (R ² = 0.9481)	3.650 ± 0.001 (R ² = 0.9837)
Ciprofloxacina	0.084 ± 0.024 (R ² = 0.8976)	2.325 ± 3.169 (R ² = 0.6736)	0.592 ± 0.001 (R ² = 0.9481)
Clindamicina	2.359 ± 1.170 (R ² = 0.9763)	28.508 ± 9.657 (R ² = 0.9994)	2.017 ± 1.905 (R ² = 0.8462)
Fluoxetina	1.546 ± 0.801 (R ² = 0.9571)	22.841 ± 15.803 (R ² = 0.9964)	2.129 ± 1.496 (R ² = 0.9261)
Sulfametazina	4.432 ± 1.682 (R ² = 0.9906)	6.386 ± 1.837 (R ² = 0.9962)	2.435 ± 0.713 (R ² = 0.9914)

Cuadro B.46. Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para los contaminantes modelo sometidos al proceso de ozonización convencional, a distintos pH

Compuesto	1/ σ (%)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
Altrulina	74.4 \pm 11.4	96.0 \pm 0.5	81.2 \pm 7.3
Atenolol	155.9 \pm 5.0	113.9 \pm 9.5	125.4 \pm 2.9
Carbamazepina	103.2 \pm 0.1	103.1 \pm 4.0	101.5 \pm 1.7
Cimetidina	107.6 \pm 5.7	109.6 \pm 0.1	104.7 \pm 0.1
Ciprofloxacina	56.8 \pm 0.3	77.8 \pm 0.4	83.2 \pm 1.9
Clindamicina	106.4 \pm 7.9	98.9 \pm 0.3	100.2 \pm 1.4
Fluoxetina	96.1 \pm 9.3	97.4 \pm 0.8	88.3 \pm 5.3
Sulfametazina	103.2 \pm 2.7	101.8 \pm 0.1	104.6 \pm 3.4

Cuadro B.47. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la altrulina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden

Concentración de catalizador	k (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	0.027 \pm 0.008 (R ² = 0.7658)	0.016 \pm 0.002 (R ² = 0.9565)	0.018 \pm 0.003 (R ² = 0.9069)
4 g/L	0.054 \pm 0.016 (R ² = 0.8279)	0.058 \pm 0.016 (R ² = 0.8510)	0.055 \pm 0.015 (R ² = 0.8533)
1 g/L	0.081 \pm 0.034 (R ² = 0.6659)	0.037 \pm 0.018 (R ² = 0.5229)	0.038 \pm 0.018 (R ² = 0.2600)

Cuadro B.48. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la altrulina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden

Concentración de catalizador	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	0.032 \pm 0.009 (R ² = 0.8285)	0.017 \pm 0.002 (R ² = 0.9680)	0.021 \pm 0.004 (R ² = 0.9321)
4 g/L	0.074 \pm 0.019 (R ² = 0.9119)	0.081 \pm 0.020 (R ² = 0.9253)	0.075 \pm 0.019 (R ² = 0.9177)
1 g/L	0.128 \pm 0.001 (R ² = 0.8386)	0.047 \pm 0.026 (R ² = 0.5760)	0.049 \pm 0.025 (R ² = 0.4143)

Cuadro B.49. Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la altrulina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador

Concentración de catalizador	1/ σ (%)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	33.8 \pm 10.0	46.9 \pm 4.1	999.9 \pm 333.5
4 g/L	56.5 \pm 12.6	63.7 \pm 20.8	64.0 \pm 27.0
1 g/L	59.8 \pm 7.3	42.7 \pm 46.2	31.3 \pm 5.0

Cuadro B.50. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la atenolol en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden

Concentración de catalizador	k (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	0.132 \pm 0.001 (R ² = 0.9587)	0.190 \pm 0.001 (R ² = 0.9710)	0.113 \pm 0.022 (R ² = 0.9712)
4 g/L	0.228 \pm 0.052 (R ² = 0.9743)	0.157 \pm 0.024 (R ² = 0.9841)	0.208 \pm 0.038 (R ² = 0.9835)
1 g/L	0.064 \pm 0.018 (R ² = 0.8883)	0.003 \pm 0.001 (R ² = 0.2627)	0.007 \pm 0.002 (R ² = 0.7426)

Cuadro B.51. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la atenolol en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden

Concentración de catalizador	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	0.209 \pm 0.001 (R ² = 0.8888)	0.346 \pm 0.001 (R ² = 0.9429)	0.174 \pm 0.001 (R ² = 0.9101)
4 g/L	0.448 \pm 0.001 (R ² = 0.9357)	0.277 \pm 0.117 (R ² = 0.9411)	0.389 \pm 0.001 (R ² = 0.9329)
1 g/L	0.090 \pm 0.022 (R ² = 0.9478)	0.003 \pm 0.002 (R ² = 0.2689)	0.008 \pm 0.003 (R ² = 0.7418)

Cuadro B.52. Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para el atenolol sometido al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador

Concentración de catalizador	1/ σ (%)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	214.0 \pm 2.4	125.4 \pm 47.2	271.4 \pm 210.6
4 g/L	131.0 \pm 41.5	154.6 \pm 51.5	140.6 \pm 44.5

Cuadro B.52. Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para el atenolol sometido al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador (Continuación)

Concentración de catalizador	1/ σ (%)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
1 g/L	74.3 \pm 32.1	999.4 \pm 375.7	999.7 \pm 362.6

Cuadro B.53. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la carbamazepina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden

Concentración de catalizador	k (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	0.738 \pm 0.178 (R ² = 0.9897)	1.100 \pm 0.359 (R ² = 0.9833)	0.803 \pm 0.246 (R ² = 0.9848)
4 g/L	1.165 \pm 0.400 (R ² = 0.9812)	0.704 \pm 0.179 (R ² = 0.9884)	0.958 \pm 0.299 (R ² = 0.9848)
1 g/L	0.091 \pm 0.062 (R ² = 0.0569)	0.003 \pm 0.002 (R ² = 0.0409)	0.006 \pm 0.003 (R ² = 0.1730)

Cuadro B.54. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la carbamazepina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden

Concentración de catalizador	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	1.394 \pm 0.623 (R ² = 0.9751)	1.950 \pm 0.008 (R ² = 0.9798)	1.459 \pm 0.001 (R ² = 0.9611)
4 g/L	2.046 \pm 0.001 (R ² = 0.9833)	1.328 \pm 0.001 (R ² = 0.9738)	1.721 \pm 0.833 (R ² = 0.9701)
1 g/L	0.157 \pm 0.001 (R ² = 0.3304)	0.003 \pm 0.002 (R ² = 0.0518)	0.006 \pm 0.003 (R ² = 0.2030)

Cuadro B.55. Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la carbamazepina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador

Concentración de catalizador	1/ σ (%)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	105.7 \pm 11.6	102.0 \pm 0.1	105.6 \pm 15.3
4 g/L	101.2 \pm 8.6	105.8 \pm 0.1	103.7 \pm 0.1
1 g/L	55.5 \pm 5.1	3.4 \pm 2.7	6.5 \pm 1.2

Cuadro B.56. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la cimetidina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden

Concentración de catalizador	k (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	2.140 ± 0.941 (R ² = 0.9642)	1.859 ± 0.805 (R ² = 0.9659)	1.654 ± 0.778 (R ² = 0.9597)
1 g/L	0.107 ± 0.001 (R ² = 0.3677)	0.042 ± 0.018 (R ² = 0.4971)	0.041 ± 0.025 (R ² = 0.2196)

Cuadro B.57. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la cimetidina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden

Concentración de catalizador	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	3.651 ± 0.885 (R ² = 0.9948)	3.104 ± 0.503 (R ² = 0.9974)	2.693 ± 0.479 (R ² = 0.9966)
1 g/L	0.206 ± 0.184 (R ² = 0.1611)	0.054 ± 0.024 (R ² = 0.6306)	0.054 ± 0.039 (R ² = 0.2889)

Cuadro B.58. Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la cimetidina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador

Concentración de catalizador	1/σ (%)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	96.7 ± 1.4	98.1 ± 2.0	97.6 ± 0.1
1 g/L	55.7 ± 1.8	36.9 ± 8.8	31.2 ± 2.6

Cuadro B.59. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la ciprofloxacina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden

Concentración de catalizador	k (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	N.A	N.A	N.A

Cuadro B.59. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la ciprofloxacina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden (Continuación)

Concentración de catalizador	k (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	0.043 ± 0.034 (R ² = 0.0978)	0.020 ± 0.014 (R ² = 0.0891)	0.013 ± 0.009 (R ² = 0.1957)

Cuadro B.60. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la ciprofloxacina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden

Concentración de catalizador	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	0.060 ± 0.051 (R ² = 0.6941)	0.023 ± 0.017 (R ² = 0.7469)	0.014 ± 0.011 (R ² = 0.0952)

Cuadro B.61. Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la ciprofloxacina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador

Concentración de catalizador	1/σ (%)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	32.4 ± 0.1	17.4 ± 1.3	12.0 ± 0.1

Cuadro B.62. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la clindamicina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden

Concentración de catalizador	k (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	0.076 ± 0.048 (R ² = 0.1297)	0.007 ± 0.005 (R ² = 0.1246)	0.017 ± 0.006 (R ² = 0.5956)

Cuadro B.63. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la clindamicina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden

Concentración de catalizador	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	0.124 ± 0.001 (R ² = 0.4327)	0.007 ± 0.005 (R ² = 0.1026)	0.020 ± 0.007 (R ² = 0.6543)

Cuadro B.64. Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la clindamicina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador

Concentración de catalizador	1/σ (%)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	50.9 ± 0.1	6.1 ± 3.6	20.7 ± 7.1

Cuadro B.65. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la fluoxetina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden

Concentración de catalizador	k (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	0.083 ± 0.034 (R ² = 0.6886)	0.029 ± 0.021 (R ² = 0.0044)	0.042 ± 0.020 (R ² = 0.3184)

Cuadro B.66. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la fluoxetina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden

Concentración de catalizador	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A

Cuadro B.66. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la fluoxetina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden (Continuación)

Concentración de catalizador	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
1 g/L	0.131 ± 0.001 (R ² = 0.8493)	0.036 ± 0.028 (R ² = 0.1061)	0.055 ± 0.027 (R ² = 0.4763)

Cuadro B.67. Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la fluoxetina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador

Concentración de catalizador	1/σ (%)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	N.A	N.A	N.A
4 g/L	N.A	N.A	N.A
1 g/L	61.3 ± 10.9	25.8 ± 16.8	33.7 ± 6.1

Cuadro B.68. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la sulfametazina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de primer orden

Concentración de catalizador	k (min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	0.764 ± 0.095 (R ² = 0.9953)	0.857 ± 0.001 (R ² = 0.9868)	0.838 ± 0.001 (R ² = 0.9901)
4 g/L	1.457 ± 0.001 (R ² = 0.9989)	1.099 ± 0.137 (R ² = 0.9977)	0.551 ± 0.277 (R ² = 0.9435)
1 g/L	0.093 ± 0.068 (R ² = 0.1849)	0.007 ± 0.001 (R ² = 0.9605)	0.010 ± 0.004 (R ² = 0.3316)

Cuadro B.69. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la sulfametazina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden

Concentración de catalizador	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	1.484 ± 0.001 (R ² = 0.9459)	1.624 ± 0.004 (R ² = 0.9290)	1.600 ± 0.001 (R ² = 0.9350)
4 g/L	2.814 ± 1.359 (R ² = 0.9773)	2.117 ± 0.921 (R ² = 0.9806)	1.358 ± 0.799 (R ² = 0.9513)

Cuadro B.69. Constantes de velocidad de reacción de las curvas de degradación de la sulfametazina en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador, para el modelo cinético de segundo orden (Continuación)

Concentración de catalizador	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
1 g/L	0.169 ± 0.137 (R ² = 0.2202)	0.008 ± 0.001 (R ² = 0.9627)	0.010 ± 0.005 (R ² = 0.3773)

Cuadro B.70. Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para la sulfametazina sometida al proceso de ozonización catalítica heterogénea, a distintos pH y concentraciones de catalizador

Concentración de catalizador	1/σ (%)		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10
8 g/L	112.3 ± 0.1	112.1 ± 19.6	112.0 ± 16.3
4 g/L	105.4 ± 7.8	106.6 ± 5.9	108.3 ± 18.0
1 g/L	53.6 ± 2.1	3.6 ± 0.1	10.9 ± 2.9

Cuadro B.71. Máxima degradación teórica del Modelo de Chan para los contaminantes modelo en los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea a las condiciones de trabajo recomendadas

Compuesto	1/σ (%)	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
Altrulina	95.3 ± 1.0	47.1 ± 15.9
Atenolol	125.5 ± 21.1	129.3 ± 21.3
Carbamazepina	99.4 ± 1.2	102.3 ± 2.5
Cimetidina	99.2 ± 0.1	95.2 ± 0.1
Ciprofloxacina	44.8 ± 3.5	42.9 ± 0.8
Clindamicina	98.1 ± 0.1	28.2 ± 3.9
Fluoxetina	95.8 ± 1.2	26.5 ± 3.9
Sulfametazina	101.4 ± 1.5	101.9 ± 0.1

Cuadro B.72. Remoción de la 1,7-dimetilxantina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	C/C ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	1.000	
2.5	0.765	
5	0.326	

Cuadro B.72. Remoción de la 1,7-dimetilxantina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (Continuación)

Tiempo (min)	C/C ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
10	0.220	
15	0.030	

Cuadro B.73. Remoción de la acetaminofén en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	C/C ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	1.000	1.000
2.5	0.660	0.657
5	0.252	0.627
10	0.152	0.445
15	0.049	0.283

Cuadro B.74. Remoción de la cafeína en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	C/C ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	1.000	1.000
2.5	0.899	0.323
5	0.881	0.323
10	0.918	0.323
15	0.970	0.323

Cuadro B.75. Remoción de la carbamazepina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	C/C ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	1.000	1.000
2.5	0.815	0.397
5	0.530	0.244
10	0.371	0.029
15	0.096	0.029

Cuadro B.76. Remoción del gemfibrozil en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	C/C ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	1.000	1.000
2.5	0.917	1.120
5	0.875	0.800
10	0.854	0.800
15	0.563	0.720

Cuadro B.77. Remoción del ibuprofeno en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	C/C ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	1.000	1.000
2.5	0.956	0.670
5	0.855	0.751
10	0.943	0.568
15	0.934	0.605

Cuadro B.78. Remoción del ketoprofeno en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	C/C ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	1.000	1.000
2.5	0.875	0.917
5	0.875	0.917
10	0.750	0.833
15	0.750	0.833

Cuadro B.79. Remoción del lorazepam en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	C/C ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	1.000	1.000
2.5	0.898	1.000
5	0.776	1.095

Cuadro B.79. Remoción del lorazepam en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea (Continuación)

Tiempo (min)	C/C ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
10	0.714	1.048
15	0.571	1.095

Cuadro B.80. Remoción de la lovastatina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	C/C ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	1.000	1.000
2.5	0.143	0.267
5	0.143	0.267
10	0.143	0.267
15	0.143	0.267

Cuadro B.81. Remoción de la metformina en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	C/C ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	1.000	
2.5	1.085	
5	1.000	
10	0.983	
15	0.881	

Cuadro B.82. Remoción de la naproxeno en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	C/C ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	1.000	1.000
2.5	0.657	0.194
5	0.403	0.194
10	0.299	0.194
15	0.104	0.194

Cuadro B.83. Remoción de carbono orgánico total en la muestra de agua residual durante los tratamientos de ozonización convencional y catalítica heterogénea

Tiempo (min)	COT/COT ₀	
	O ₃ Convencional	O ₃ Catalítico
0	1.000	1.000
2.5	0.930	0.926
5	0.844	0.798
10	0.834	0.915
15	0.729	0.897

Nota: el cálculo del intervalo de confianza de las medias de degradación se describe en el apartado C de la sección de apéndices.

Nota: el intervalo de confianza que acompaña las constantes de velocidad de reacción y la máxima degradación teórica del Modelo de Chan son una estimación realizada por el programa computacional Polymath 6.0.

C. Muestra de cálculo

C.1. Cálculo de la relación de remoción

Para calcular la relación de remoción de los compuestos orgánicos se utiliza la siguiente ecuación:

$$R = \frac{C_t}{C_0} \quad (\text{C.1})$$

Donde,

C_t = concentración del analito en el tiempo t , $\mu\text{g/L}$

C_0 = concentración del analito en el tiempo 0 min, $\mu\text{g/L}$

C.2. Cálculo de la concentración de los analitos en la disolución madre

Para el cálculo de la concentración de los analitos en la disolución madre se utiliza la siguiente expresión matemática:

$$C = \frac{m \cdot P}{C} \quad (\text{C.2})$$

Donde,

m = masa del analito, mg

P = pureza del analito, adim

V = volumen del balón aforado utilizado, L

C.3. Cálculo de la media

Para el cálculo de la media de un conjunto de datos se utiliza la siguiente ecuación:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{C.3})$$

Donde,

n = tamaño de la muestra

x = valor de un dato

\bar{x} = promedio de los datos

C.4. Cálculo de la desviación estándar

Para el cálculo de la desviación estándar de un conjunto de datos se utiliza la siguiente expresión matemática:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (\text{C.4})$$

Donde,

n = tamaño de la muestra

s = desviación estándar

x = valor de un dato

\bar{x} = promedio de los datos

C.5. Cálculo del intervalo de confianza de una media

Para el cálculo de los intervalos de confianza de las medias de conjuntos de datos se utiliza la siguiente ecuación:

$$\bar{x} \pm 2 \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{C.6})$$

Donde,

n = tamaño de la muestra

s = desviación estándar

\bar{x} = promedio de los datos

C.6. Cálculos del análisis de varianza de un factor y del análisis factorial 3²

Los análisis de varianza de un factor y de dos factores a tres niveles se realizaron por medio de las funciones ANOVA y DOE-Factorial del programa estadístico Minitab 17 Statistical Software.

C.7. Cálculos de los parámetros cinéticos de los modelos de primer orden, segundo orden y de Chan

Los parámetros cinéticos de cada modelo se determinaron mediante una regresión no lineal usando el programa computacional de análisis numérico Polymath 6.0

D. Análisis estadísticos

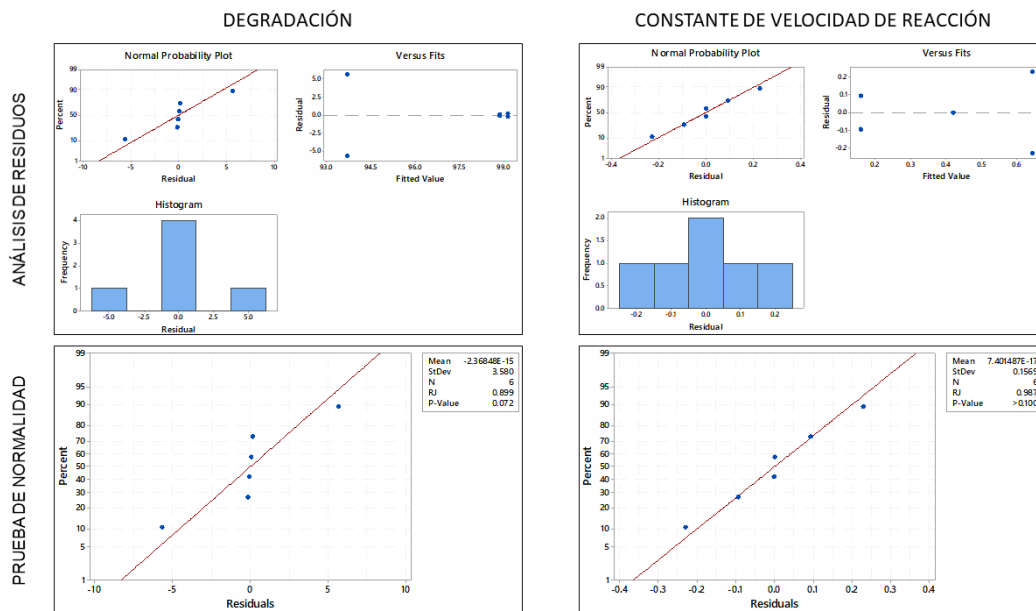


Figura D.1. Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de un solo factor aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la altrulina

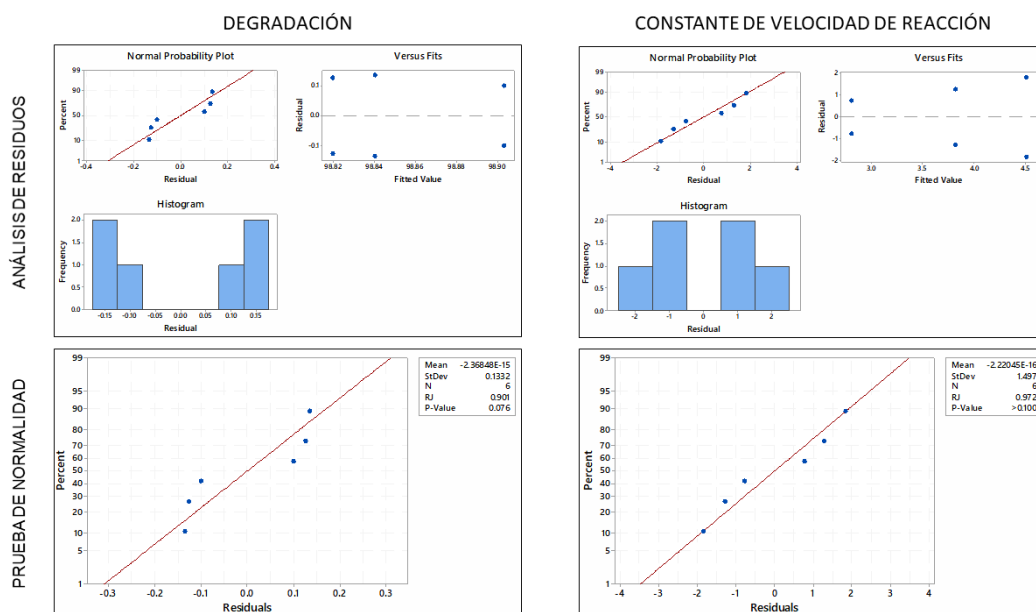


Figura D.2. Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de un solo factor aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la carbamazepina

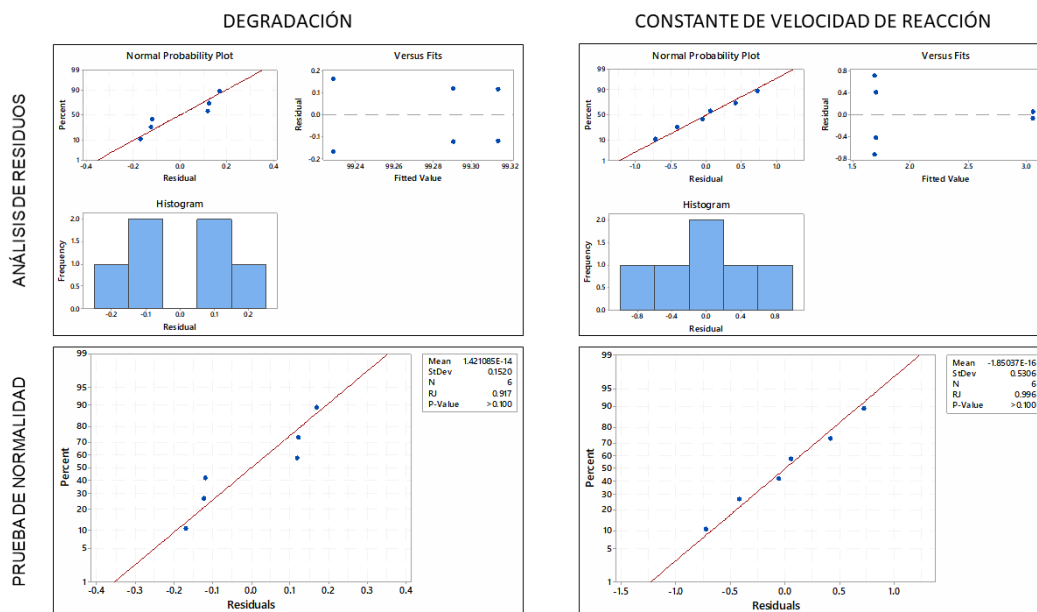


Figura D.3. Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de un solo factor aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la cimetidina

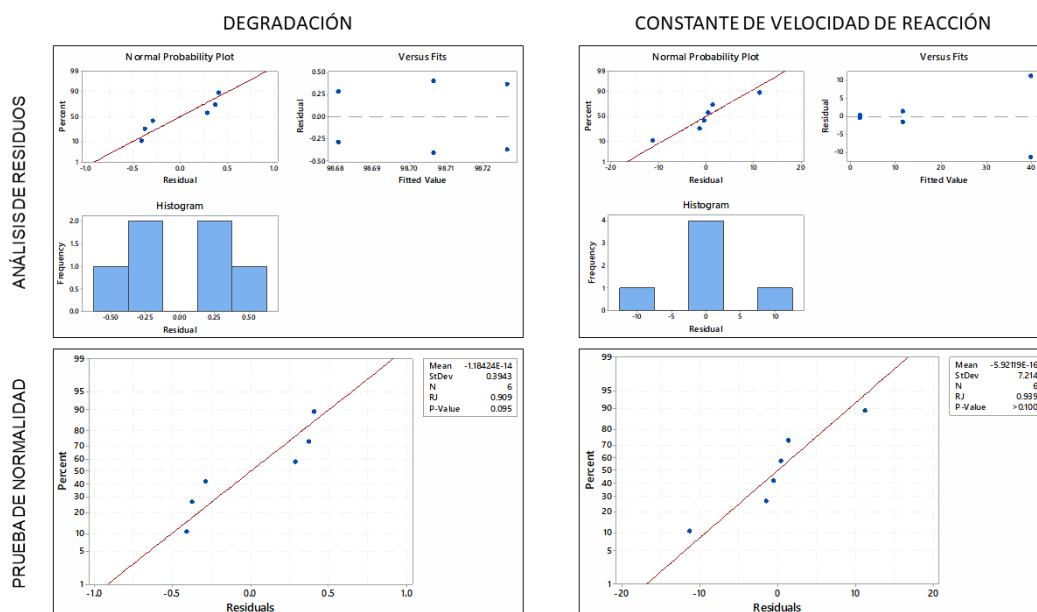


Figura D.4. Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de un solo factor aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la clindamicina

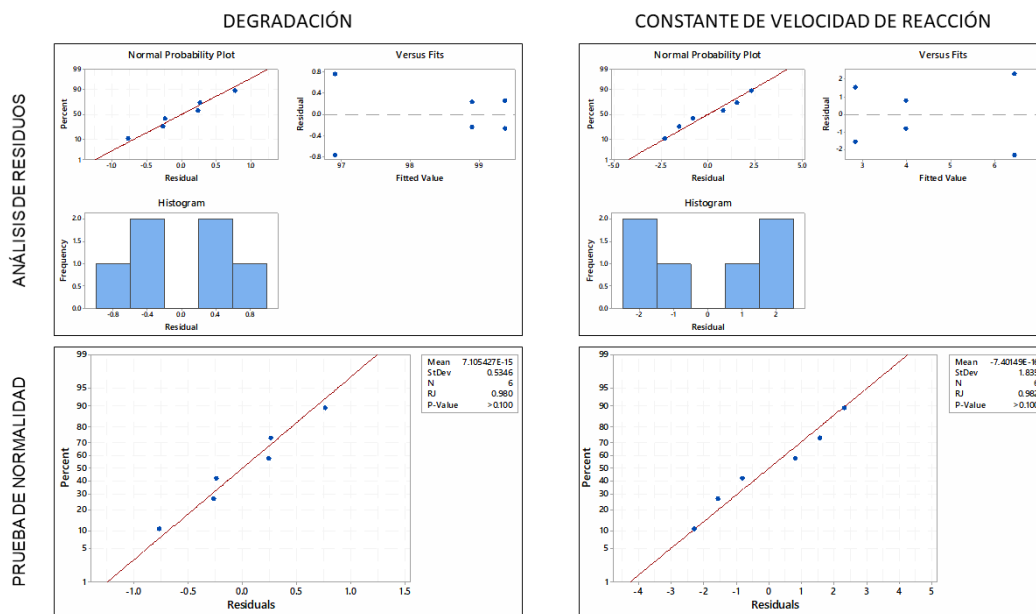


Figura D.5. Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de un solo factor aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la sulfametazina

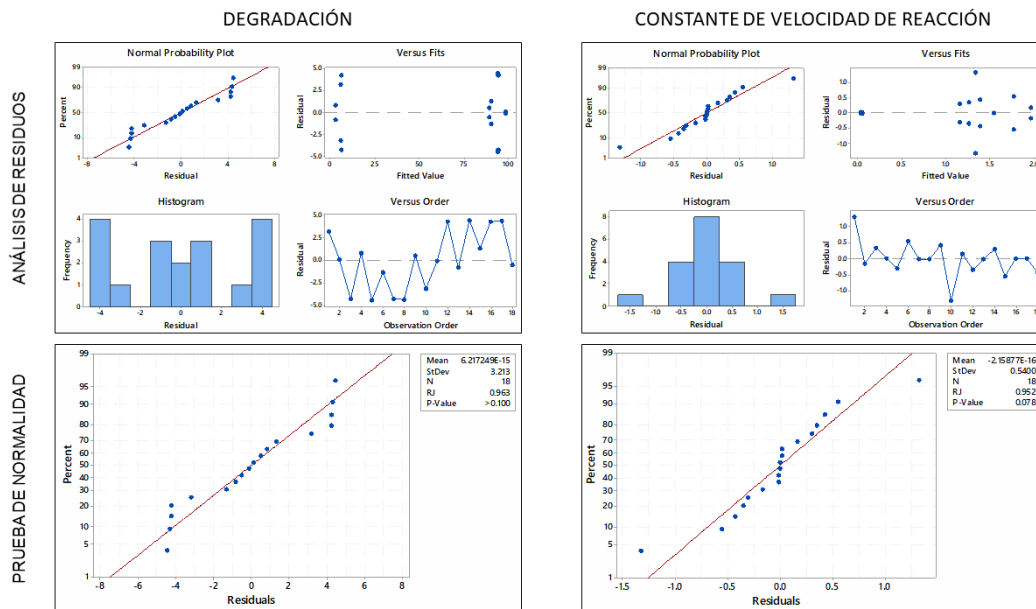


Figura D.6. Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de dos factores a tres niveles aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la carbamazepina

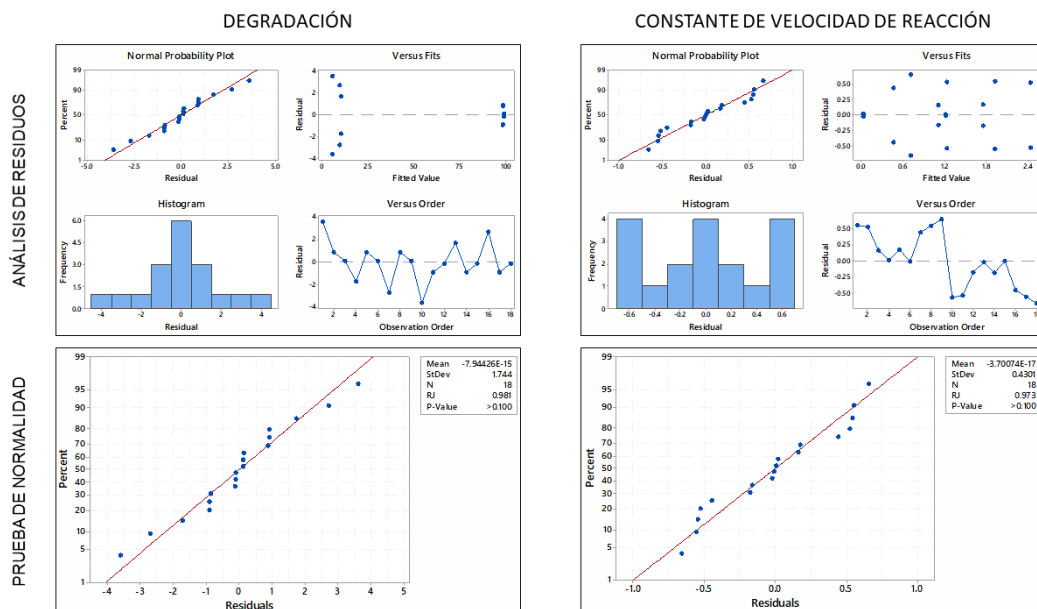


Figura D.7. Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza de dos factores a tres niveles aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la sulfametazina

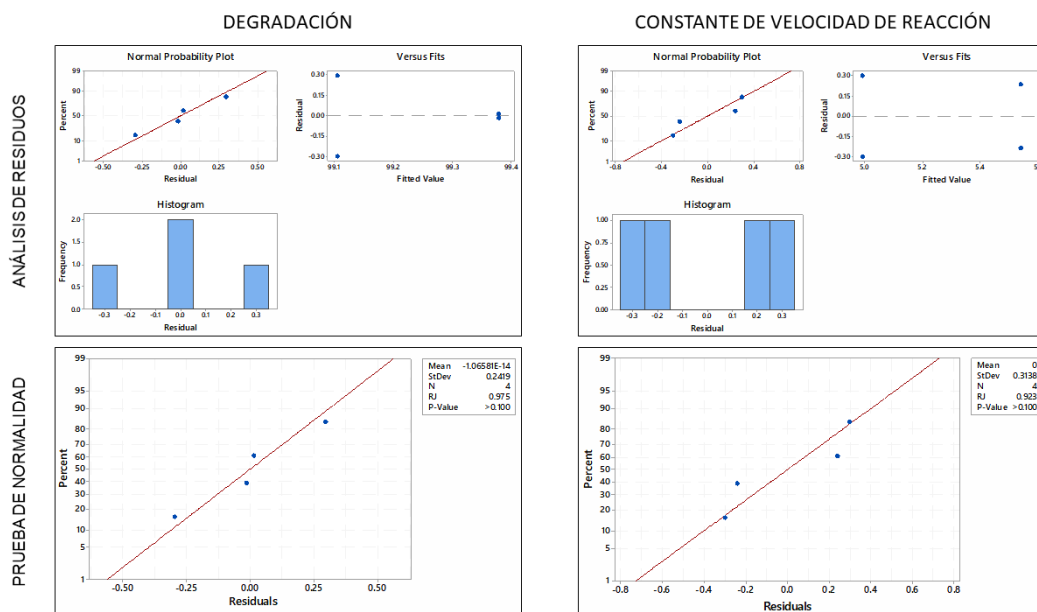


Figura D.8. Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza, comparando los procesos de ozonización estudiados, aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la carbamazepina

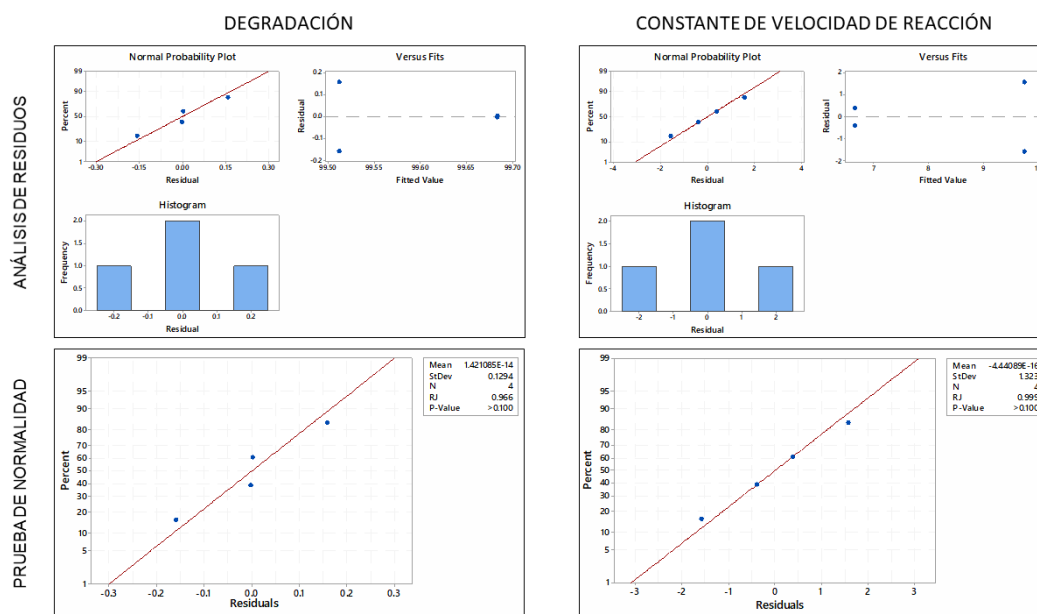


Figura D.9. Residuos y prueba de normalidad para el análisis de varianza, comparando los procesos de ozonización estudiados, aplicado a los datos de remoción y constante de velocidad inicial de reacción de la sulfametazina

Cuadro D.1. Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de primer orden a los datos experimentales de ozonización convencional

Compuesto	s ²			RMSD		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10	pH = 4	pH = 7	pH = 10
Altrulina	0.0263	0.0016	0.0179	0.0567	0.0293	0.0512
Atenolol	0.0018	0.0021	0.0036	0.0824	0.0941	0.0732
Carbamazepina	0.0013	0.0001	0.0012	0.0127	0.0213	0.1330
Cimetidina	0.0019	0.0008	0.0000	0.0193	0.0114	0.0231
Ciprofloxacina	0.0263	0.0432	0.0172	0.0998	0.0819	0.0879
Clindamicina	0.0002	0.0002	0.0304	0.0127	0.0134	0.0137
Fluoxetina	0.0198	0.0008	0.0214	0.0493	0.0349	0.0351
Sulfametazina	0.0001	0.0001	0.0022	0.0033	0.0043	0.0034

Cuadro D.2. Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de segundo orden a los datos experimentales de ozonización convencional

Compuesto	s ²			RMSD		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10	pH = 4	pH = 7	pH = 10
Altrulina	0.0120	0.0011	0.0088	0.0360	0.0247	0.0238
Atenolol	0.0057	0.0035	0.0105	0.0291	0.0237	0.0134

Cuadro D.2. Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de segundo orden a los datos experimentales de ozonización convencional (Continuación)

Compuesto	s ²			RMSD		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10	pH = 4	pH = 7	pH = 10
Carbamazepina	0.0006	0.0012	0.0002	0.0153	0.0246	0.0533
Cimetidina	0.0029	0.0086	0.0024	0.0742	0.0823	0.0769
Ciprofloxacina	0.0033	0.0272	0.0050	0.0237	0.0213	0.0423
Clindamicina	0.0036	0.0001	0.0141	0.0834	0.0973	0.0793
Fluoxetina	0.0048	0.0005	0.0076	0.0756	0.0580	0.0467
Sulfametazina	0.0013	0.0005	0.0012	0.0256	0.0314	0.0238

Cuadro D.3. Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de Chan a los datos experimentales de ozonización convencional

Compuesto	s ²			RMSD		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10	pH = 4	pH = 7	pH = 10
Altrulina	0.0043	0.0002	0.0018	0.0114	0.0055	0.0729
Atenolol	0.0015	0.0009	0.0048	0.0500	0.0950	0.0288
Carbamazepina	0.0001	0.0009	0.0002	0.0002	0.0400	0.0172
Cimetidina	0.0009	0.0058	0.0015	0.0569	0.0011	0.0001
Ciprofloxacina	0.0009	0.0001	0.0002	0.0027	0.0039	0.0188
Clindamicina	0.0022	0.0004	0.0001	0.0791	0.0027	0.0137
Fluoxetina	0.0017	0.0003	0.0014	0.0931	0.0075	0.0526
Sulfametazina	0.0009	0.0004	0.0004	0.0274	0.0008	0.0335

Cuadro D.4. Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de primer orden a los datos experimentales de ozonización catalítica heterogénea

Compuesto	s ²			RMSD		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10	pH = 4	pH = 7	pH = 10
Altrulina						
1 g/L	0.0140	0.0099	0.0096	0.0078	0.0155	0.0342
4 g/L	0.0049	0.0048	0.0043	0.0022	0.0160	0.0184
8 g/L	0.0022	0.0002	0.0005	0.0035	0.0146	0.0183
Atenolol						
1 g/L	0.0052	0.0001	0.0003	0.0011	0.0524	0.0175
4 g/L	0.0036	0.0019	0.0024	0.0013	0.0242	0.0015
8 g/L	0.0057	0.0037	0.0033	0.0221	0.0380	0.0023
Carbamazepina						
1 g/L	0.0381	0.0003	0.0004	0.0178	0.0400	0.0621

Cuadro D.4. Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de primer orden a los datos experimentales de ozonización catalítica heterogénea (Continuación)

Compuesto	s ²			RMSD		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10	pH = 4	pH = 7	pH = 10
4 g/L	0.0026	0.0018	0.0022	0.0359	0.0179	0.0023
8 g/L	0.0016	0.0023	0.0024	0.0246	0.0299	0.0026
Cimetidina						
1 g/L	0.0564	0.0083	0.0166	0.0028	0.0177	0.0247
4 g/L	0.0044	0.0043	0.0050	0.0941	0.0805	0.0778
8 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Ciprofloxacina						
1 g/L	0.0291	0.0080	0.0044	0.0336	0.0136	0.0093
4 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
8 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Clindamicina						
1 g/L	0.0306	0.0012	0.0017	0.0480	0.0046	0.0061
4 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
8 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fluoxetina						
1 g/L	0.0133	0.0155	0.0102	0.0340	0.0209	0.0196
4 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
8 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Sulfametazina						
1 g/L	0.0447	0.0001	0.0010	0.0954	0.0004	0.0683
4 g/L	0.0002	0.0003	0.0084	0.0008	0.1372	0.0009
8 g/L	0.0008	0.0024	0.0017	0.0007	0.2765	0.0042

Cuadro D.5. Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de segundo orden a los datos experimentales de ozonización catalítica heterogénea

Compuesto	s ²			RMSD		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10	pH = 4	pH = 7	pH = 10
Altrulina						
1 g/L	0.0067	0.0088	0.0076	0.0089	0.0189	0.0016
4 g/L	0.0025	0.0024	0.0024	0.0023	0.0198	0.0256
8 g/L	0.0016	0.0002	0.0004	0.0037	0.0186	0.0246
Atenolol						
1 g/L	0.0024	0.0001	0.0003	0.0392	0.0744	0.0217
4 g/L	0.0091	0.0072	0.0098	0.0487	0.0117	0.0015
8 g/L	0.0152	0.0073	0.0103	0.0265	0.0652	0.0026
Carbamazepina						

Cuadro D.5. Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de segundo orden a los datos experimentales de ozonización catalítica heterogénea (Continuación)

Compuesto	s ²			RMSD		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10	pH = 4	pH = 7	pH = 10
1 g/L	0.0263	0.0003	0.0004	0.0623	0.0002	0.0004
4 g/L	0.0023	0.0040	0.0044	0.0082	0.0002	0.0024
8 g/L	0.0038	0.0028	0.0060	0.0003	0.0833	0.0027
Cimetidina						
1 g/L	0.0346	0.0061	0.0171	0.0885	0.0479	0.0236
4 g/L	0.0006	0.0003	0.0004	0.0503	0.0184	0.0393
8 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Ciprofloxacina						
1 g/L	0.0249	0.0074	0.0042	0.0506	0.0165	0.0106
4 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
8 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Clindamicina						
1 g/L	0.0200	0.0012	0.0015	0.0003	0.0049	0.0069
4 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
8 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fluoxetina						
1 g/L	0.0064	0.0139	0.0079	0.0000	0.0276	0.0269
4 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
8 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Sulfametazina						
1 g/L	0.0294	0.0005	0.0009	0.0003	0.0359	0.0137
4 g/L	0.0033	0.0029	0.0073	0.0044	0.0921	0.0010
8 g/L	0.0094	0.0127	0.0114	0.0004	0.0799	0.0046

Cuadro D.6. Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de Chan a los datos experimentales de ozonización catalítica heterogénea

Compuesto	s ²			RMSD		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10	pH = 4	pH = 7	pH = 10
1 g/L	0.0007	0.0086	0.0009	0.0459	0.0659	0.0015
4 g/L	0.0006	0.0012	0.0017	0.0010	0.0776	0.0025
8 g/L	0.0004	0.0001	0.0014	0.0000	0.0803	0.0529
Atenolol						
1 g/L	0.0019	0.0003	0.0003	0.0007	0.0151	0.0759
4 g/L	0.0048	0.0019	0.0035	0.1460	0.0546	0.0006
8 g/L	0.0053	0.0053	0.0015	0.0266	0.0104	0.0007
Carbamazepina						

Cuadro D.6. Varianza y raíz de la desviación cuadrática media del ajuste del modelo cinético de Chan a los datos experimentales de ozonización catalítica heterogénea (Continuación)

Compuesto	s ²			RMSD		
	pH = 4	pH = 7	pH = 10	pH = 4	pH = 7	pH = 10
1 g/L	0.0009	0.0002	0.0002	0.0116	0.0862	0.0505
4 g/L	0.0027	0.0035	0.0047	0.0000	0.0003	0.0273
8 g/L	0.0032	0.0032	0.0059	0.0153	0.0003	0.0119
Cimetidina						
1 g/L	0.0002	0.0012	0.0004	0.0136	0.0002	0.0878
4 g/L	0.0001	0.0002	0.0002	0.0198	0.0185	0.0259
8 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Ciprofloxacina						
1 g/L	0.0001	0.0001	0.0001	0.0012	0.0131	0.0004
4 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
8 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Clindamicina						
1 g/L	0.0010	0.0007	0.0003	0.0004	0.0363	0.0712
4 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
8 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fluoxetina						
1 g/L	0.0014	0.0088	0.0012	0.0109	0.0168	0.0607
4 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
8 g/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Sulfametazina						
1 g/L	0.0002	0.0018	0.0001	0.0011	0.0783	0.0210
4 g/L	0.0024	0.0014	0.0067	0.0110	0.0591	0.0008
8 g/L	0.0054	0.0090	0.0077	0.0163	0.0180	0.0288

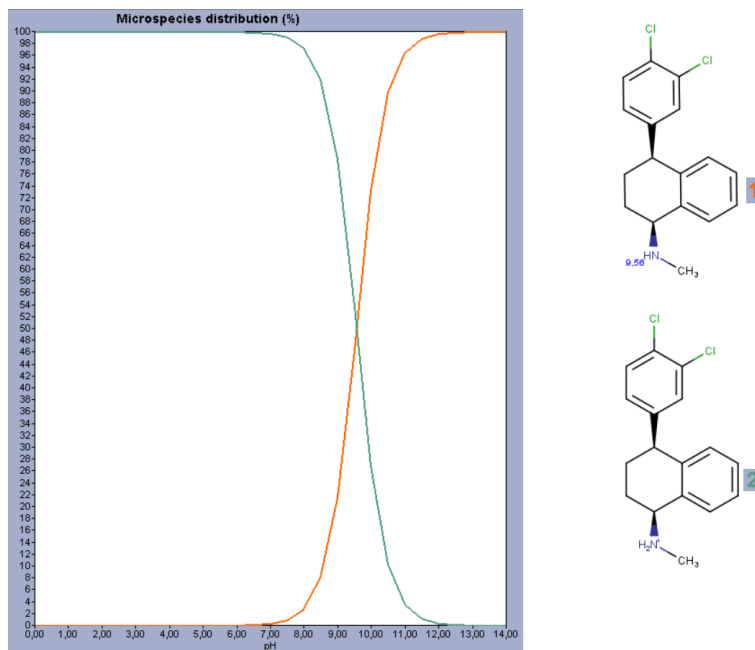


Figura D.10. Mapa de especies de la alprazolam según el pH del medio (Elaborado en MarvinSketch 19.21)

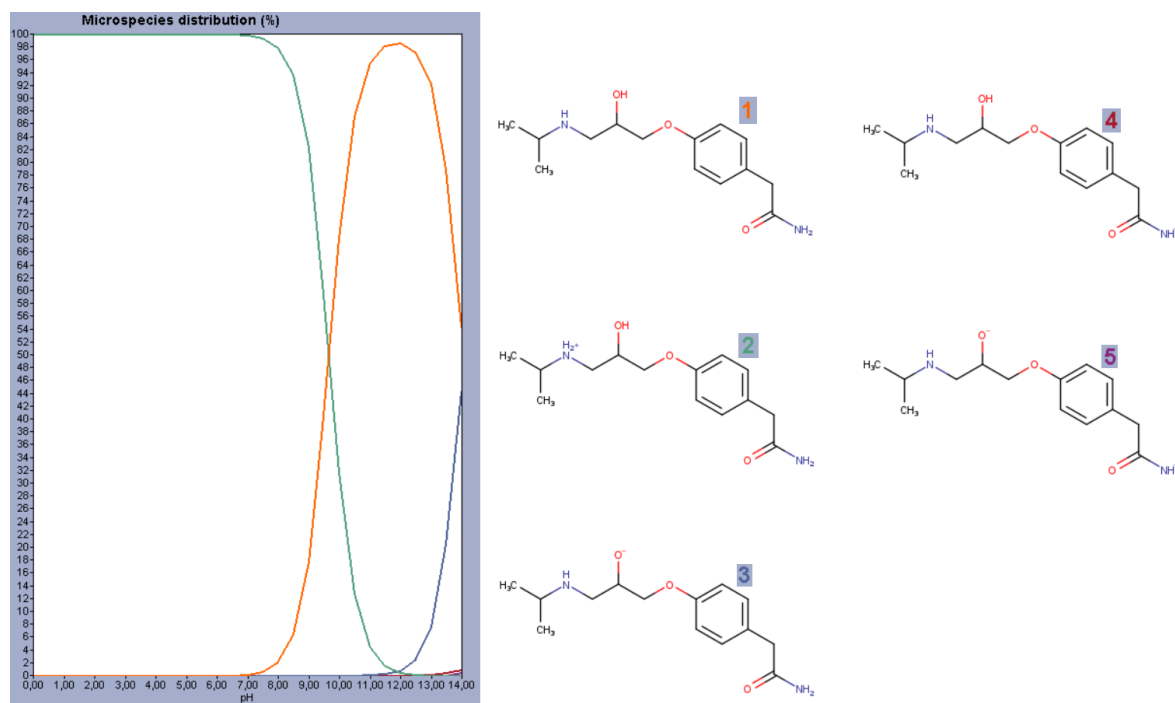


Figura D.11. Mapa de especies del atenolol según el pH del medio (Elaborado en MarvinSketch 19.21)

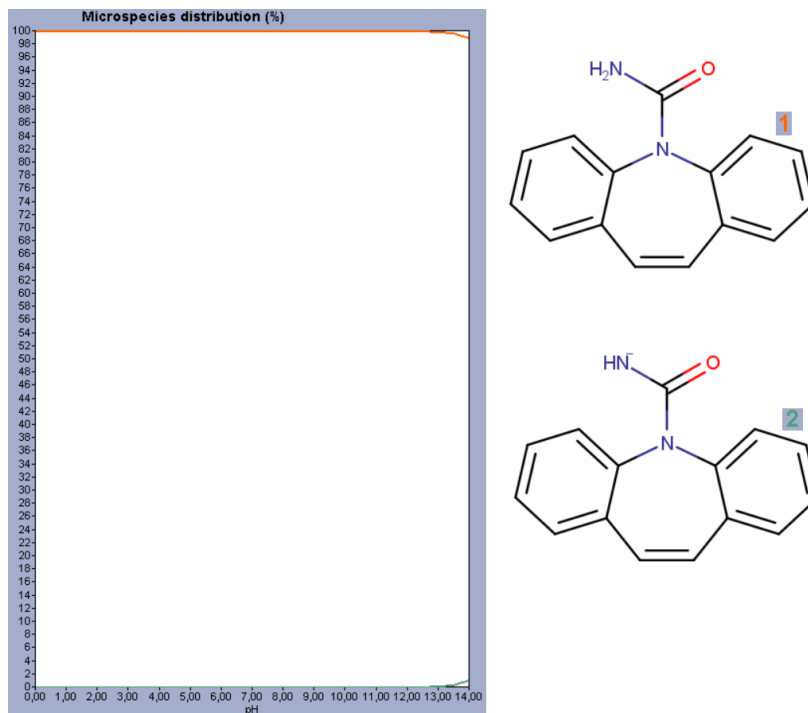


Figura D.12. Mapa de especies de la carbamazepina según el pH del medio (Elaborado en MarvinSketch 19.21)

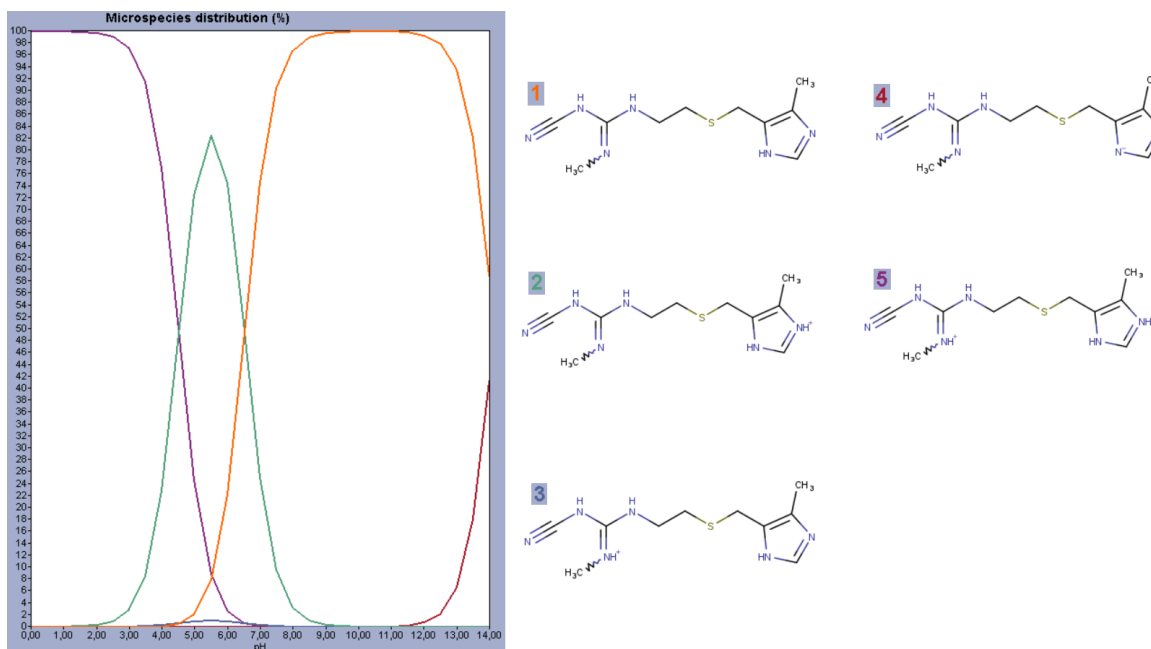


Figura D.13. Mapa de especies de la cimetidina según el pH del medio (Elaborado en MarvinSketch 19.21)

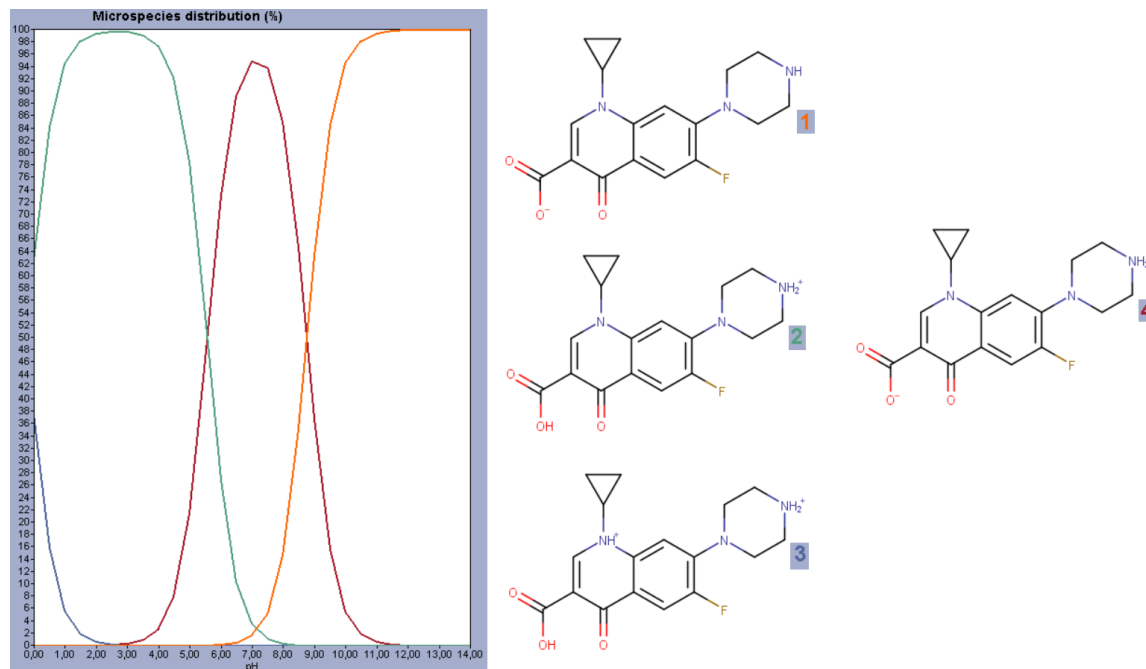


Figura D.14. Mapa de especies de la ciprofloxacina según el pH del medio (Elaborado en MarvinSketch 19.21)

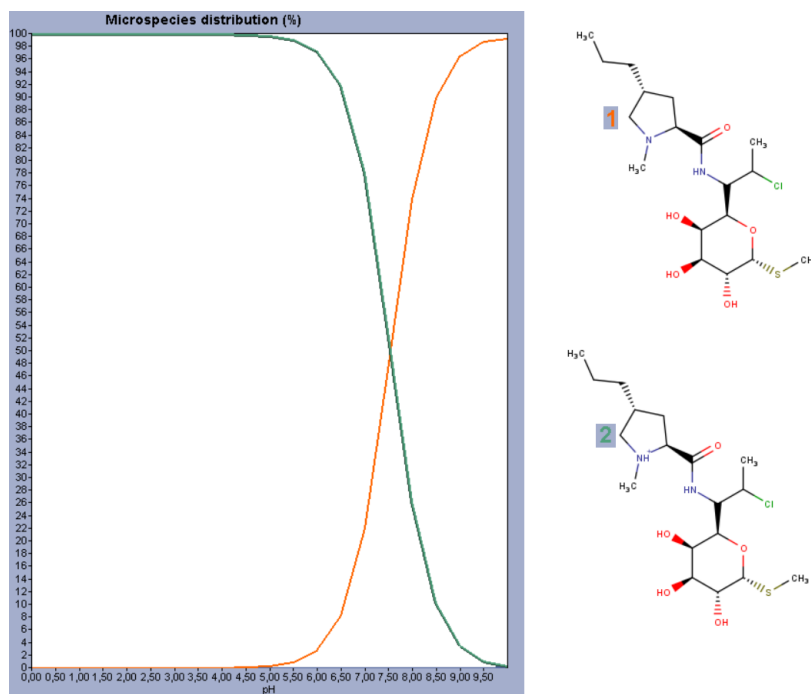


Figura D.15. Mapa de especies de la clindamicina según el pH del medio (Elaborado en MarvinSketch 19.21)

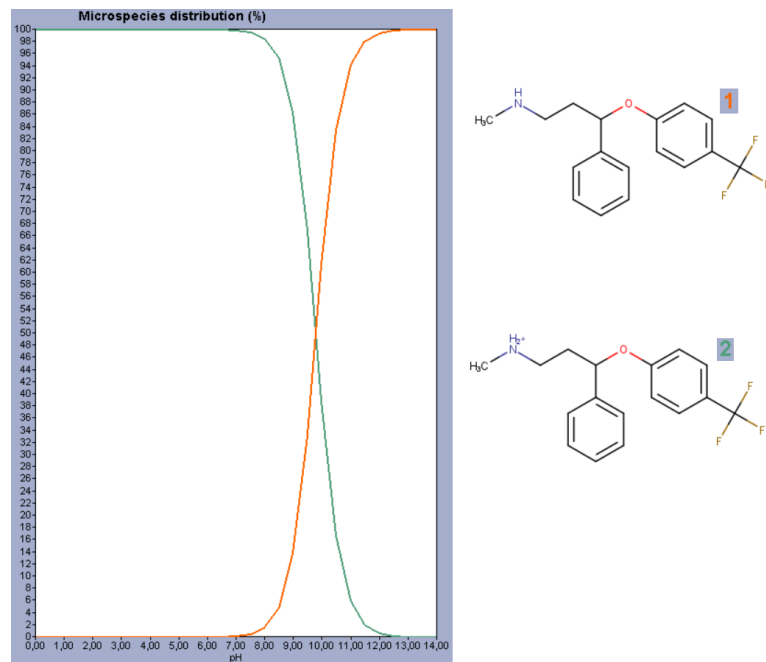


Figura D.16. Mapa de especies de la fluoxetina según el pH del medio (Elaborado en MarvinSketch 19.21)

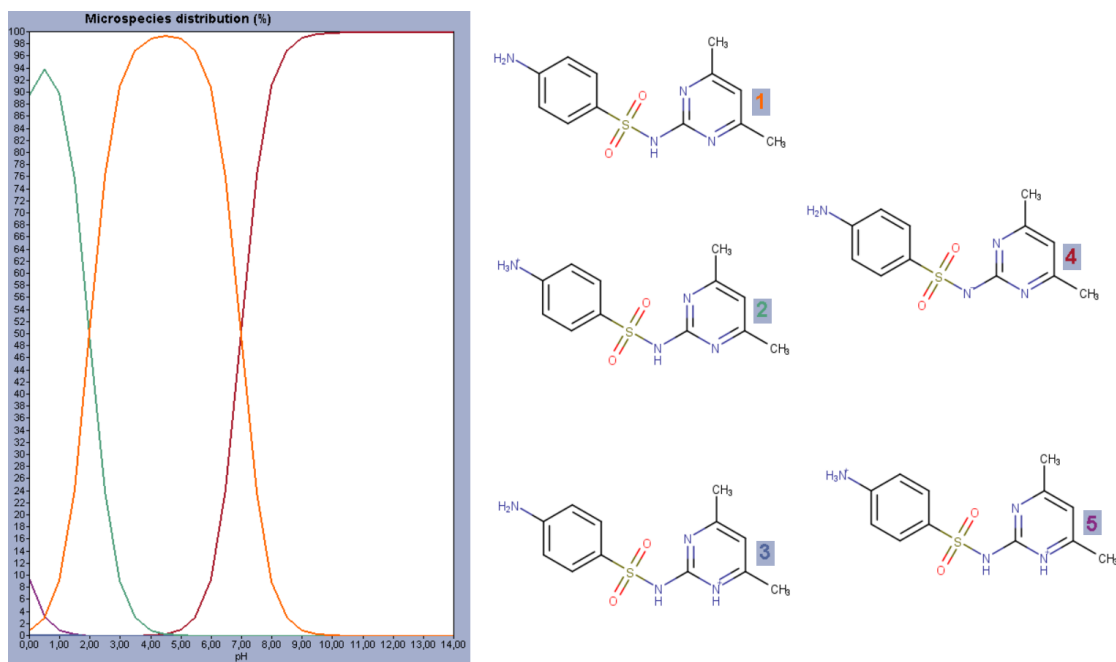


Figura D.17. Mapa de especies de la sulfametazina según el pH del medio (Elaborado en MarvinSketch 19.21)

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química			
Evaluación del cambio en la ecotoxicidad durante la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometidos a ozonización convencional y catalítica heterogénea con diatomita impregnada con hierro como catalizador del proceso	IQ9800 - Proyecto de Graduación I		
	Daniela Fajardo Romero		B22430
	29/09/2018	II-2018	Página 1/8
ENSAMBLADO Y USO DEL SISTEMA DE OZONIZACIÓN		TFGPEQ-01	

A. Objetivo

Describir el procedimiento usado en el proyecto final de graduación, para optar por el grado de licenciatura en ingeniería química, titulado "Evaluación del cambio en la ecotoxicidad durante la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometidos a ozonización convencional y catalítica heterogénea con diatomita impregnada con hierro como catalizador del proceso" para el ensamble y uso del equipo de ozonización de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica.

B. Alcance

Este procedimiento aplica a todo ensayo que sea realizado para el proyecto final de graduación anteriormente mencionado en la sección A, y que requiera del uso del sistema de ozonización.

C. Insumos

Los insumos para el ensamble del sistema de ozonización se resumen en la Figura 1.

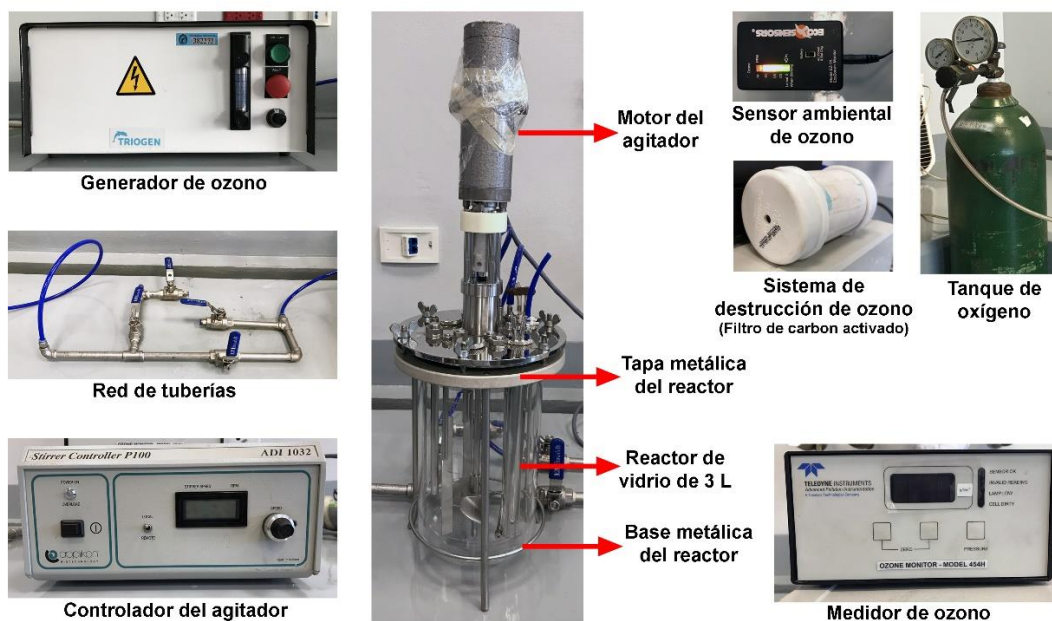


Figura 1. Componentes del sistema de ozonización

D. Procedimiento

1. Ensamble de la línea de recorrido del ozono

1.1. Conecte la manguera de salida de ozono del generador de ozono (ver Figura 2) a la entrada A de la red de tuberías (ver Figura 3), como se muestra en la Figura 4.

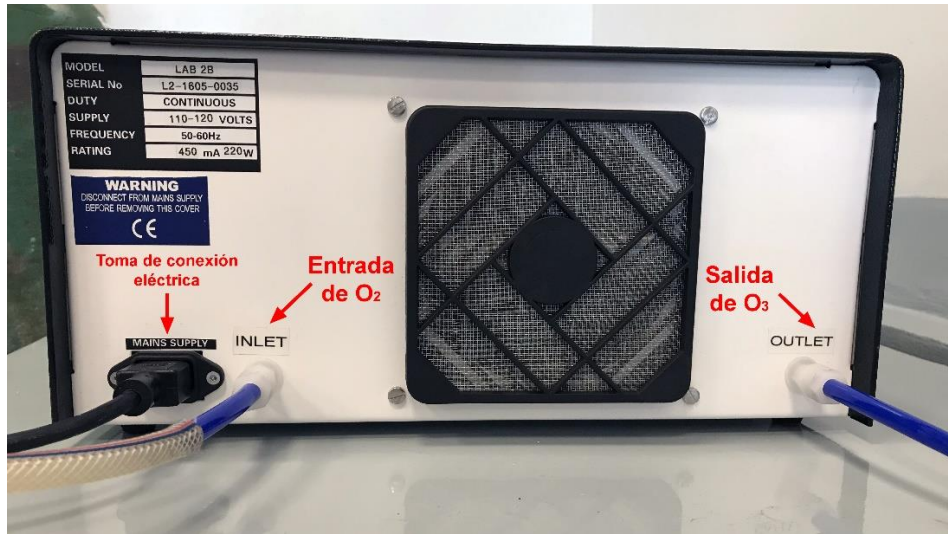


Figura 2. Vista posterior del generador de ozono

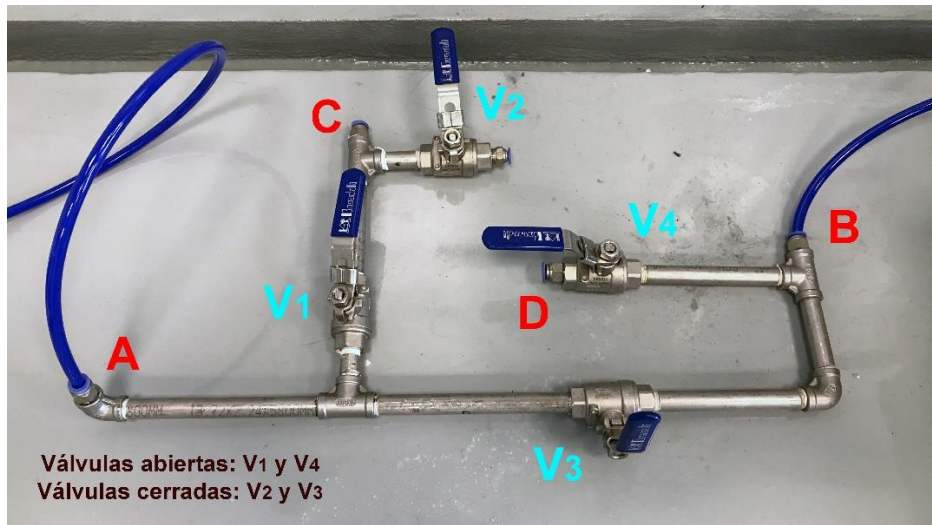


Figura 3. Configuración de la red de tuberías del sistema de ozonización

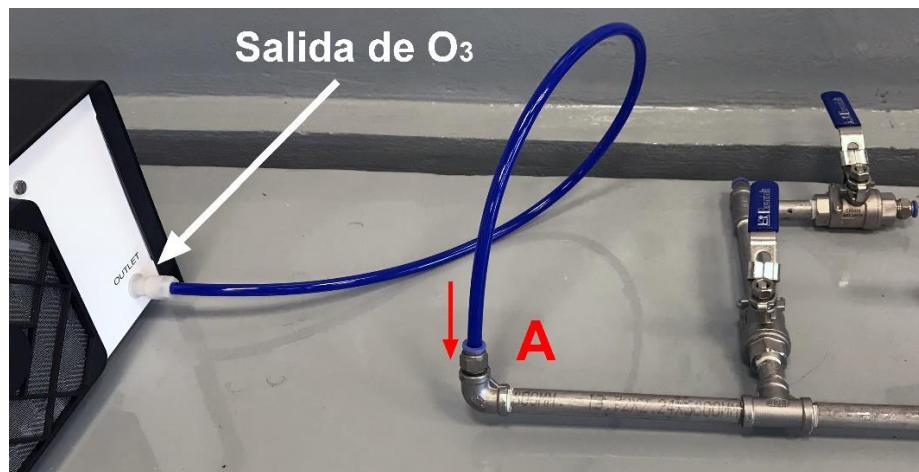


Figura 4. Conexión generador de ozono – red de tuberías

1.2. Conecte la manguera de la entrada de ozono sin reaccionar del medidor de ozono (ver Figura 4) a la entrada B de la red de tuberías (ver Figura 3), tal y como se muestra en la Figura 5.

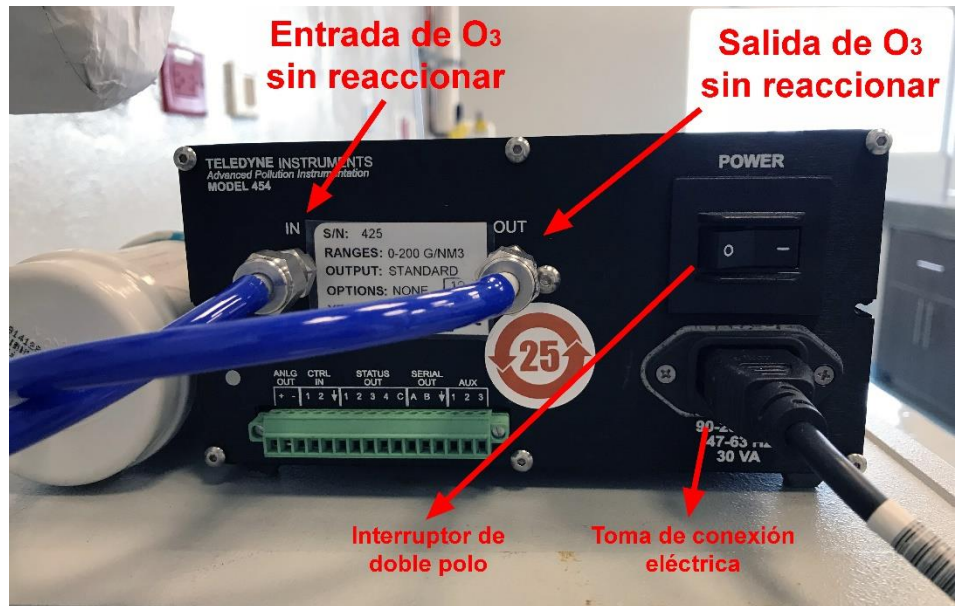


Figura 4. Vista Posterior del medidor de ozono

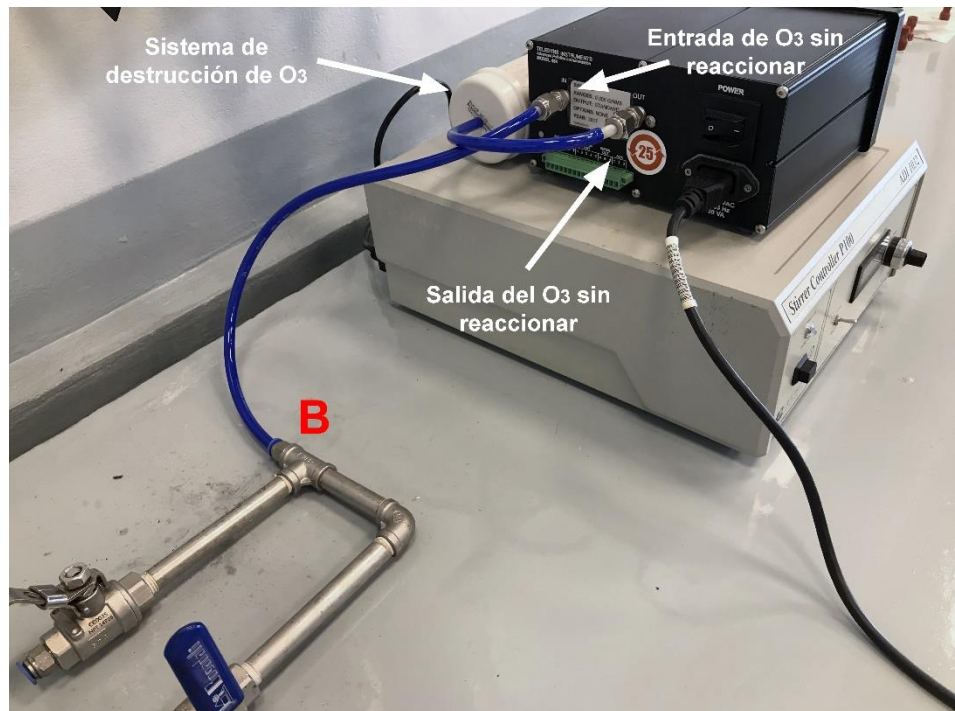


Figura 5. Conexión red de tuberías – medidor de ozono

1.3. Inserte la manguera de la salida de ozono sin reaccionar del medidor de ozono en el sistema de destrucción de ozono, como se muestra en la Figura 5.

2. Ensamble del reactor

2.1. Coloque un empaque de hule entre la base metálica y el reactor de vidrio de 3 L, como se observa en la Figura 6.

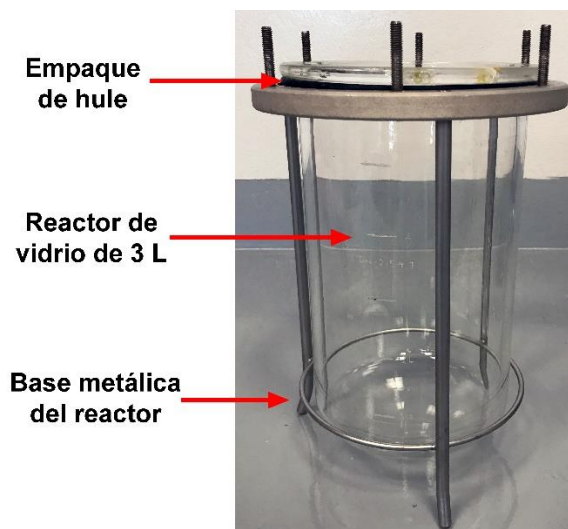


Figura 6. Ensamblaje inicial del reactor

Nota: en este punto debe llenarse el reactor con la sustancia de interés, realizar las mediciones pertinentes y ajustar condiciones si así se requiere. Para sustancias fotosensibles se recomienda envolver el reactor en papel aluminio.

2.2. Coloque la tapa del reactor sobre la base metálica, haciendo coincidir los orificios de la tapa con los tornillos de la base, tal y como se observa en la Figura 7. Las mangueras en la tapa del reactor deben quedar en dirección hacia la red de tuberías.

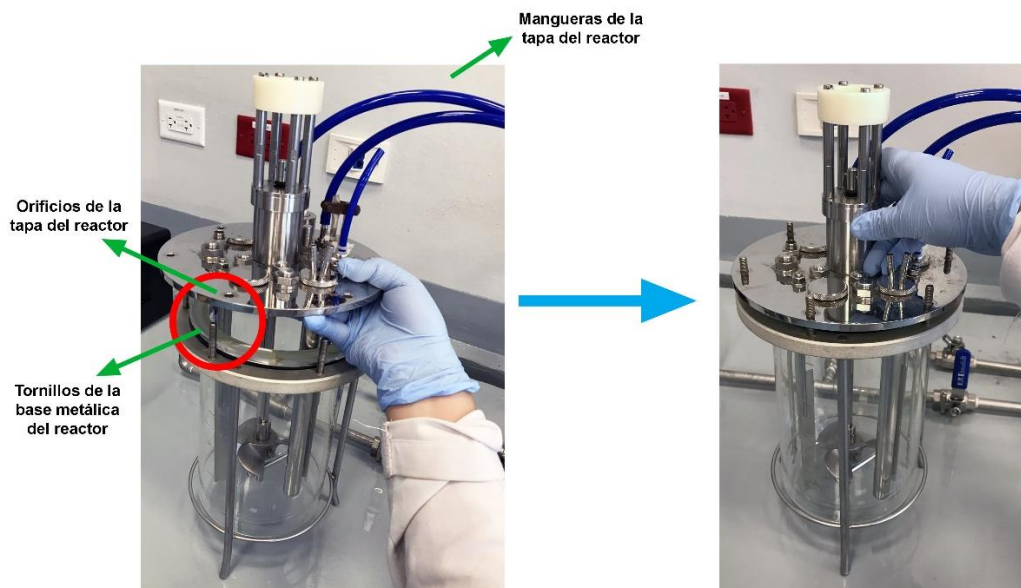


Figura 7. Colocación de la tapa del reactor

2.3. Coloque las tuercas de mariposa en la tapa del reactor, atomillando secuencialmente en posiciones opuestas, como lo indican los números en la Figura 8.

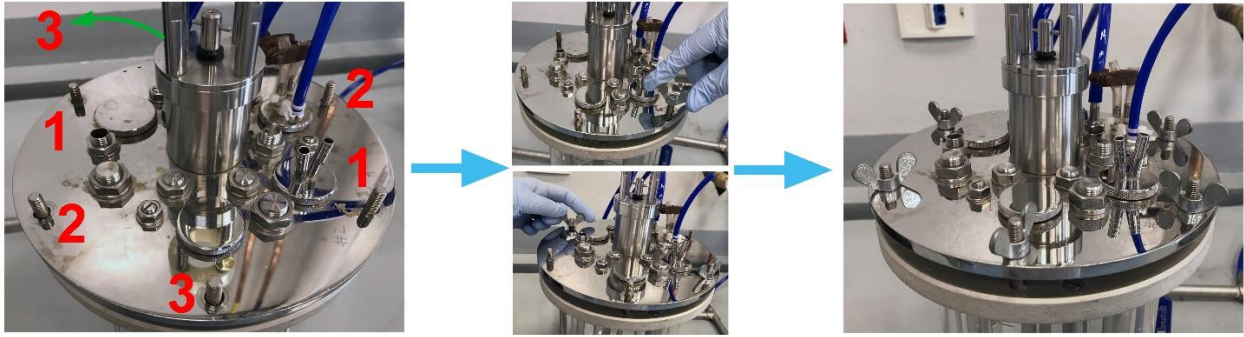


Figura 8. Secuencia de atornillado de la tapa del reactor

2.4. Conecte la línea 2 de la tapa del reactor con la entrada D de la red de tuberías y la línea 3 con la entrada C (ver Figura 9 y Figura 3).

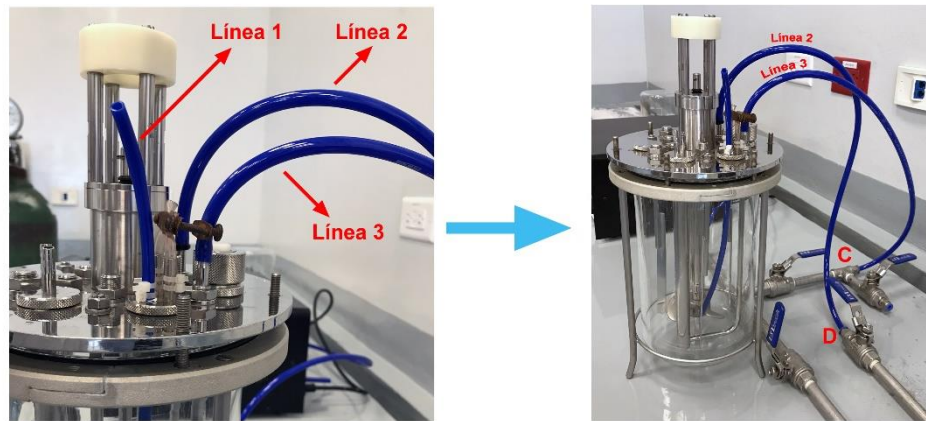


Figura 9. Conexión reactor – red de tuberías

2.5. Coloque el motor del agitador, haciendo coincidir los orificios de la base para el motor en la tapa del reactor con los sujetadores del motor del agitador, como se aprecia en la Figura 10.

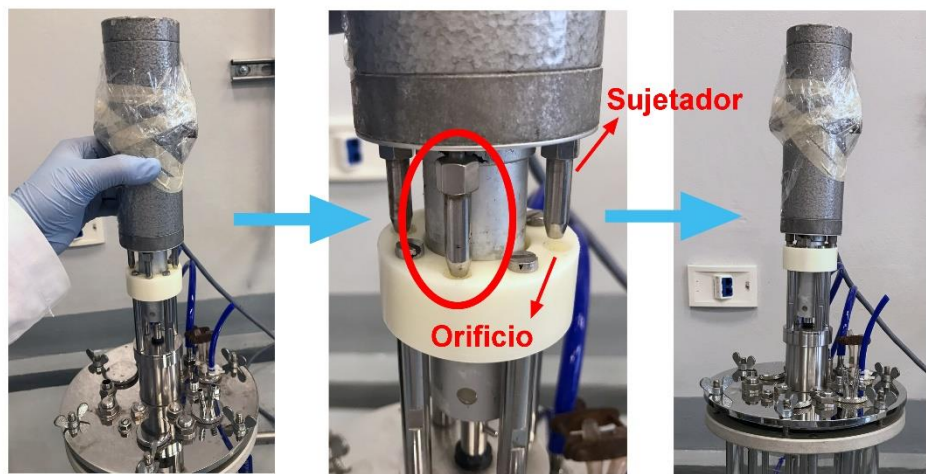


Figura 10. Inserción del motor del agitador en la tapa del reactor

3. Conexión y apertura del cilindro

- 3.1. Verifique que el cilindro se encuentre en buen estado.
- 3.2. Observe los componentes de apertura del cilindro de oxígeno mostrados en la Figura 11.



Figura 11. Apertura del cilindro de oxígeno

- 3.3. Verifique que la válvula 1 se encuentre completamente cerrada y que la aguja del manómetro indique 0.
- 3.4. Purgue el sistema abriendo ligeramente la válvula 2 y luego ciérrrela por completo.
- 3.5. Gire la válvula 1 en el sentido de apertura hasta que esté completamente abierta (en este momento la aguja del manómetro debe moverse para indicar la presión interna del cilindro)
- 3.6. Gire ligeramente (una vuelta o una vuelta y media) la llave de la válvula 1 en el sentido de cierre.
- 3.7. Verifique la salida de oxígeno de la manguera conectada al cilindro, antes de conectarla a la entrada del generador de ozono, abriendo ligeramente la válvula 2 (debe escucharse un sonido de escape de gas) y luego ciérrrela.
- 3.8. Conecte la manguera del cilindro a la entrada del generador de ozono (ver Figura 2).

4. Encendido y uso del equipo

- 4.1. Conecte todos los cables de alimentación eléctrica de los componentes del sistema de ozonización a una toma de corriente eléctrica.
- 4.2. Encienda el sensor de ozono ambiental.
- 4.3. Encienda el controlador del agitador y ajústelo a la velocidad de agitación deseada con la perilla del equipo.
- 4.4. Abra cuidadosamente la válvula 2 del cilindro de gas (ver Figura 11) según los requerimientos de flujo y dosis de ozono al medio. Para ello, ajuste la posición de la perilla de control y el flujo de oxígeno en el rotámetro del panel de control del generador de ozono (ver Figura 12) de acuerdo con las gráficas 13 y/o 14.



Figura 12. Panel de control del generador de ozono

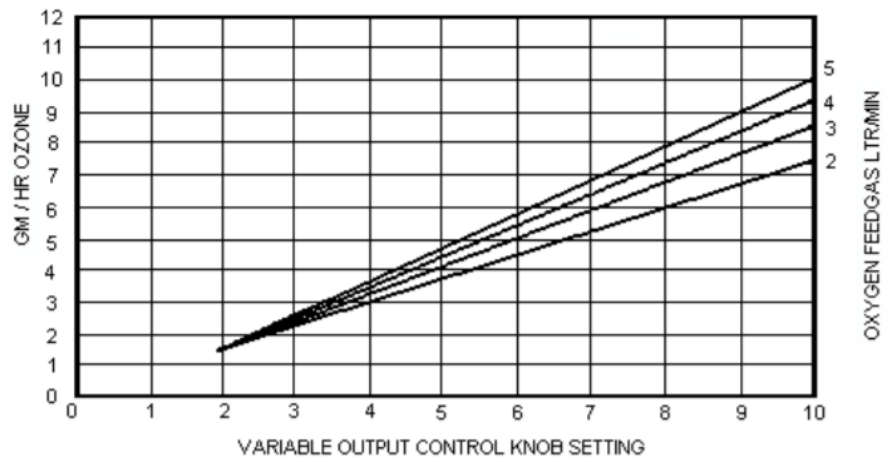


Figura 13. Gráfica de flujo de ozono (eje y) contra posición de la perilla de control (eje x) del panel de control del generador de ozono para determinados flujos de oxígeno del rotámetro

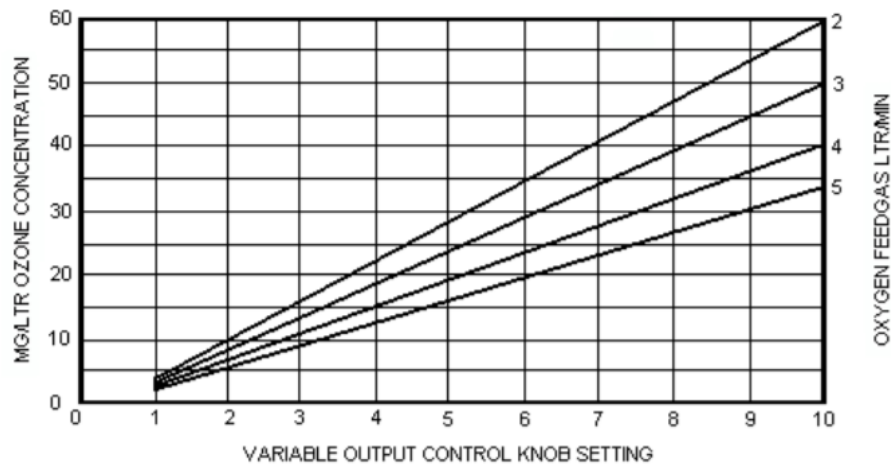


Figura 14. Gráfica de dosificación de ozono (eje y) contra posición de la perilla de control (eje x) del panel de control del generador de ozono para determinados flujos de oxígeno del rotámetro

- 4.5. Deje que el oxígeno fluya unos cuantos segundos por el sistema para realizar una limpieza del ozono remanente en las líneas.
- 4.6. Coloque una jeringa del volumen requerido en la línea 1 de la tapa del reactor (ver Figura 9).
- 4.7. Encienda el medidor de ozono.
- 4.8. Para iniciar la corrida experimental, presione el botón de encendido del panel de control del generador de ozono (ver Figura 12).

5. Apagado y desensamble del equipo

- 5.1. Una vez terminada la corrida experimental, presione el botón de apagado del panel de control del generador de ozono (ver Figura 12).
- 5.2. Apague el medidor de ozono y el controlador del agitador.
- 5.3. Deje que el oxígeno fluya unos cuantos segundos por el sistema para realizar una limpieza del ozono remanente en las líneas y, posteriormente, cierre la válvula 2 del cilindro de oxígeno.

Nota: si no se van a realizar más corridas experimentales, después de cerrar la válvula 2 del cilindro de oxígeno, cierre la válvula 1, desconecte la manguera del generador de ozono y realice una purga de la línea abriendo la válvula 2, sin olvidar dejar esta última cerrada al finalizar la purga.

- 5.4. Remueva el motor del agitador del reactor levantándolo de la base sobre la que está colocado.
- 5.5. Desconecte las mangueras de la red de tuberías presionando la base de la entrada de las tuberías, jalando simultáneamente las mangueras hacia afuera, como se observa en la Figura 15.

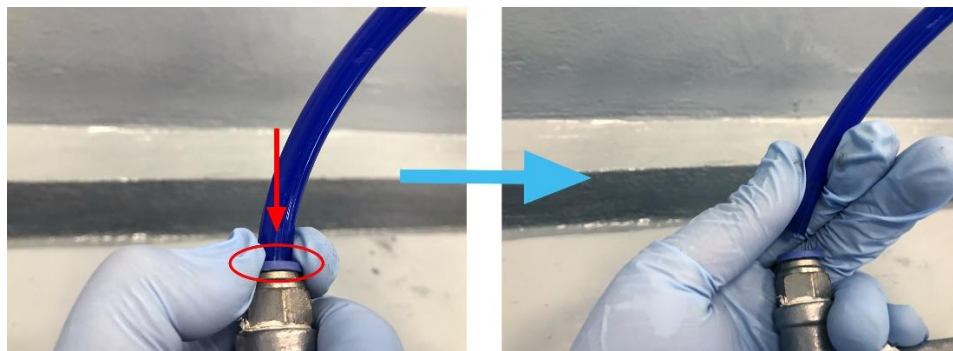


Figura 14. Desconexión de mangueras

- 5.6. Remueva la tapa del reactor desatornillando las tuercas de mariposa con el mismo cuidado indicado en el punto 2.3.
 - 5.7. Deseche el contenido del reactor según su contenido.
 - 5.8. Realice la limpieza de todos los componentes del reactor que estuvieron en contacto con el contenido dentro de este.
 - 5.9. Si no se seguirá usando el equipo, desconecte todos los componentes del sistema de ozonización de las tomas de corriente eléctrica.
-

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química			
Evaluación del cambio en la ecotoxicidad durante la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometidos a ozonización convencional y catalítica heterogénea con diatomita impregnada con hierro como catalizador del proceso	IQ9800 - Proyecto de Graduación I		
	Daniela Fajardo Romero		B22430
	09/09/2018	II-2018	Página 1/2
LAVADO DE CRISTALERÍA		TFGPRD-01	

A. Objetivo

Describir el procedimiento usado en el proyecto final de graduación, para optar por el grado de licenciatura en ingeniería química, titulado "Evaluación del cambio en la ecotoxicidad durante la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometidos a ozonización convencional y catalítica heterogénea con diatomita impregnada con hierro como catalizador del proceso" para el lavado de cristalería y material de laboratorio.

B. Alcance

Este procedimiento aplica a toda la cristalería y material de laboratorio que sea lavado en los laboratorios de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica, y que serán usados en el proyecto final de graduación anteriormente mencionado en la sección A.

C. Insumos

1. **Equipo**
 - Balanza granataria
 - Plantilla calefactora
2. **Cristalería e instrumentos de laboratorio**
 - Agitador de vidrio
 - Beakers de 150 mL, 250 mL, 400 mL, 600 mL y 1 L
3. **Reactivos**
 - Agua desionizada tipo Milli-Q (destilada si no se cuenta con desionizada)
 - Detergente libre de fosfatos y silicatos
 - Etanol al 96 %, grado reactivo
 - Hidróxido de potasio pureza $\geq 97,0$ %, grado reactivo
4. **Otros**
 - Atomizador plástico de 1 L de capacidad
 - Guantes de nitrilo libres de polvo
 - Papel aluminio
 - Papel toalla
 - Recipiente de plástico con tapa de mínimo 10 L de capacidad

D. Preparación de disoluciones

1. **Preparación de 5 L de disolución de KOH al 5 % (fracción masa/volumen) en etanol**
 - 1.1. Vierta 5 L de etanol en un recipiente plástico limpio y seco.
 - 1.2. Añada, lentamente y con agitación constante, 250 g de KOH.
 - 1.3. Agite la mezcla hasta disolver el KOH.

1.4. Etiquete el recipiente con una abreviación del nombre del proyecto, el nombre de la disolución, las iniciales del analista que la preparó y la fecha de preparación.

2. Preparación de 1 L de disolución de detergente libre de fosfatos y silicatos

2.1. Añada aproximadamente 150 mL de concentrado de detergente libre de fosfatos y silicatos en atomizador de 1 L de capacidad.

2.2. Agregue agua de tubo en el atomizador hasta obtener aproximadamente 1 L de disolución y agite.

2.3. Etiquete el recipiente con una abreviación del nombre del proyecto, el nombre de la disolución, las iniciales del analista que la preparó y la fecha de preparación.

E. Procedimiento

1. Lavado de cristalería

1.1. Retire cualquier etiqueta y/o cinta adhesiva que se encuentre adherida a la cristalería.

1.2. Enjuague la cristalería con abundante agua de tubo.

1.3. Sumerja la cristalería por 15 min en la disolución de KOH al 5 % (fracción masa/volumen) en etanol.

1.4. Retire la cristalería de la disolución de KOH al 5 % (fracción masa/volumen) en etanol, escúrrala y enjuáguela con abundante agua de tubo.

1.5. Lave la cristalería con la disolución de detergente libre de fosfatos y silicatos, y enjuague con abundante agua de tubo.

1.6. Enjuague la cristalería con tres porciones de agua desionizada caliente y escurrir.

1.7. Si la cristalería no será usada inmediatamente, cúbrala con papel aluminio y almacene hasta el momento de su uso.

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química			
Evaluación del cambio en la ecotoxicidad durante la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometidos a ozonización convencional y catalítica heterogénea con diatomita impregnada con hierro como catalizador del proceso	IQ9800 - Proyecto de Graduación I		
	Daniela Fajardo Romero		B22430
	14/08/2018	II-2018	Página 1/4
PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR DE HIERRO AL 6 % FRACCIÓN EN MASA EN DIATOMITA POR IMPREGNACIÓN SECA		TFGPRD-02	

A. Objetivo

Describir el procedimiento usado en el proyecto final de graduación, para optar por el grado de licenciatura en ingeniería química, titulado “Evaluación del cambio en la ecotoxicidad durante la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometidos a ozonización convencional y catalítica heterogénea con diatomita impregnada con hierro como catalizador del proceso” para la preparación del catalizador de hierro al 6 % fracción en masa en diatomita.

B. Alcance

Este procedimiento aplica a todo catalizador de hierro al 6 % fracción en masa en diatomita que sea preparado con el fin de usarse en el proyecto final de graduación anteriormente mencionado en la sección A.

C. Insumos

1. Equipo

- Balanza granataria
- Estufa
- Horno de mufla
- Baño ultrasónico

2. Cristalería e instrumentos de laboratorio

- Agitador de vidrio
- Beakers de 150 mL, 250 mL, 500 mL, 1 L
- Crisol
- Espátula acanalada
- Mortero
- Pilon
- Piseta

3. Reactivos

- Agua desionizada tipo Milli-Q (destilada si no se cuenta con desionizada)
- Diatomita
- Sulfato de hierro (II) heptahidratado grado analítico

4. Otros

- Bandeja metálica
- Guantes de nitrilo libres de polvo
- Guantes para estufa
- Guantes para horno de mufla

- Papel aluminio
- Papel toalla
- Pinza para horno de mufla
- Recipientes de vidrio con tapa
- Tamiz de prueba estándar A.S.T.M E-11 malla N° 35

D. Procedimiento

1. Preparación de 250 g de catalizador

- 1.1. Pese 235 g de diatomita en un beaker de 1 L.
- 1.2. Pese 74,7 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en un beaker de 500 mL.
- 1.3. Disuelva el $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en 235 mL de agua desionizada. De ser necesario, use un baño ultrasónico para disolver sal de hierro.
- 1.4. Vierta, lentamente y con agitación contante, la disolución de la sal de hierro sobre la diatomita.
- 1.5. Deje reposar la mezcla por al menos 2 horas a temperatura ambiente.

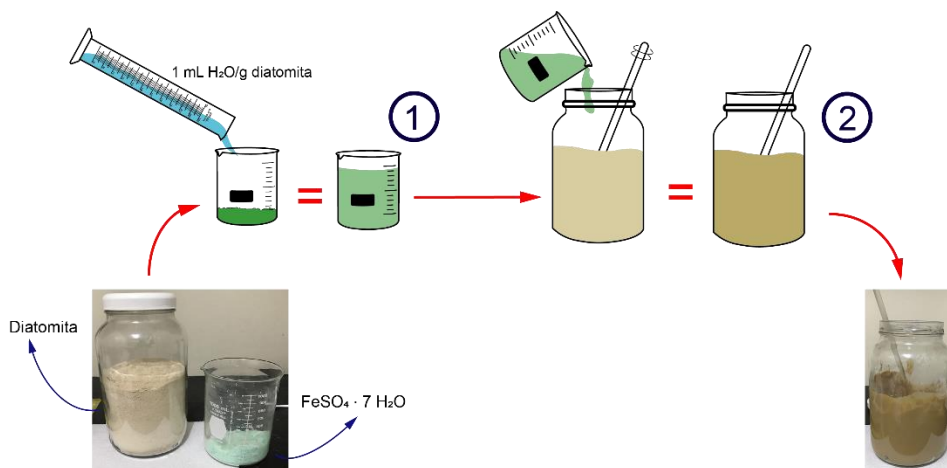


Figura 1. Secuencia de "humectación" del poro de la diatomita.

- 1.6. Seque el catalizador a (60 - 135) °C por un periodo mínimo de 12 horas.
- 1.7. "Pique" el catalizador con una espátula acanalada para "soltarlo".
- 1.8. Coloque el catalizador en un crisol y llévelo a una mufla a 400 °C por 4 horas.
- 1.9. Retire el catalizador de la mufla y transféralo a un recipiente de vidrio con tapa, limpio y debidamente etiquetado.

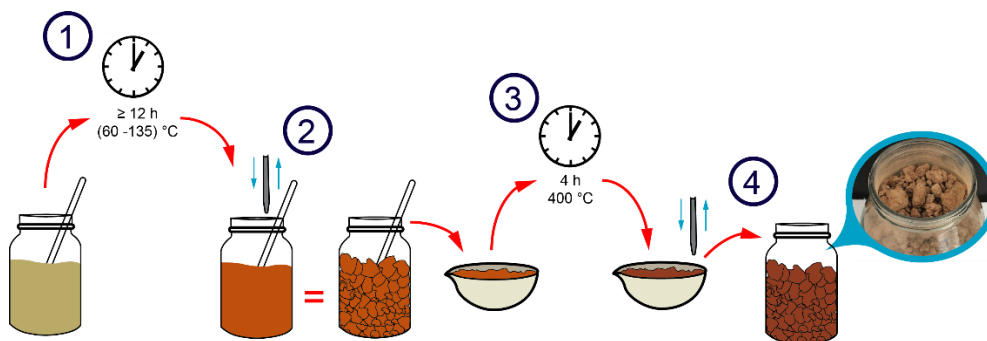


Figura 2. Secuencia de secado y calcinación del catalizador de hierro-diatomita.

Nota: se recomienda etiquetar el recipiente con el nombre del contenido, las iniciales del analista y la fecha en la que se preparó el catalizador.

Nota: es preferible mantener el catalizador dentro de una estufa o una desecadora para evitar que adquiere humedad.

2. Preparación de otras cantidades másicas de catalizador

2.1. Calcule la masa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, de acuerdo con la cantidad de catalizador que se desee preparar, usando la Ecuación (1):

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Catalizador}} \cdot \frac{\text{Porcentaje en masa de hierro (\%)}}{100 \%} \cdot \frac{MM_{\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}}}{MM_{\text{Fe}}} \cdot \text{F.E.} \quad (1)$$

Donde;

m = masa (g)

MM = masa molar (g/mol)

F.E. = factor estequiométrico

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Catalizador}} \cdot \frac{6 \%}{100 \%} \cdot \frac{278,01 \text{ g/mol FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}}{55,845 \text{ g/mol Fe}} \cdot \frac{1 \text{ mol FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}}$$

Sabiendo que

$$m_{\text{Catalizador}} = m_{\text{Diatomita}} + m_{\text{Fe}^{2+}} \quad (2)$$

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = m_{\text{Catalizador}} \cdot \frac{\text{Porcentaje en masa de hierro (\%)}}{100 \%} \quad (3)$$

Siga el procedimiento descrito en la sección D, punto 1 para preparar el catalizador. En el punto 1.3, modifique la cantidad de agua en la que debe disolverse la sal de hierro por la proporción de 1 mL de agua por gramo de diatomita.

Nota: la preparación de un catalizador por impregnación seca se da cuando el soporte, en este caso la diatomita, se pone en contacto con una solución que corresponde en cantidad al volumen total de poro del soporte o poco menos. La proporción 1 mL de H_2O /g de diatomita fue una estimación visual realizada en el laboratorio por medio de la adición de agua, gota por gota, a 1 g de diatomita hasta la aparición de una textura de gránulos "semi-pastosos".

3. Reducción del tamaño de partícula

- 3.1. Limpie la zona sobre la que se va a trabajar usando una piseta con agua desionizada y seque con papel toalla.
- 3.2. Cubra la zona de trabajo con papel aluminio.
- 3.3. Pulverice el catalizador con ayuda de un mortero y de un pilón.
- 3.4. Pase el catalizador pulverizado a través de un tamiz de prueba estándar ASTM E-11 malla N° 35, y recójalo inmediatamente en una bandeja metálica.
- 3.5. Transfiera el catalizador tamizado de la bandeja metálica a un recipiente de vidrio con tapa, limpio, previamente pesado y debidamente etiquetado
- 3.6. Mida la masa del recipiente con el catalizador y anótela en la bitácora de trabajo en laboratorio.

Nota: se recomienda etiquetar el recipiente con el nombre del contenido, las iniciales del analista, la fecha en la que se preparó el catalizador, la masa de catalizador y el tamaño de partícula.

Nota: es recomendable llevar un registro de la masa de catalizador que se retira de recipiente cada vez que se hace uso de éste.

Nota: es preferible mantener el catalizador dentro de una estufa o una desecadora para evitar que adquiere humedad.

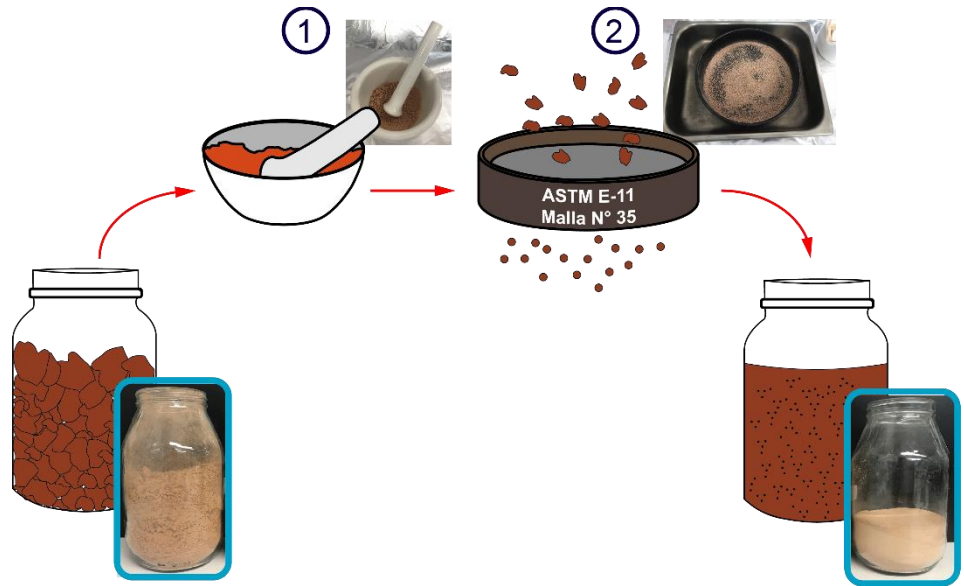


Figura 3 Secuencia de reducción del tamaño de partícula del catalizador de hierro-diatomita.

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química			
Evaluación del cambio en la ecotoxicidad durante la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometidos a ozonización convencional y catalítica heterogénea con diatomita impregnada con hierro como catalizador del proceso	IQ9800 - Proyecto de Graduación I		
	Daniela Fajardo Romero		B22430
	09/09/2018	II-2018	Página 1/6
PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES MADRE DE CONTAMINANTES EMERGENTES		TFGPRD-03	

A. Objetivo

Describir el procedimiento usado en el proyecto final de graduación, para optar por el grado de licenciatura en ingeniería química, titulado "Evaluación del cambio en la ecotoxicidad durante la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometidos a ozonización convencional y catalítica heterogénea con diatomita impregnada con hierro como catalizador del proceso" para la preparación de disoluciones madre de contaminantes emergentes con las que se hará la mezcla de reacción de contaminantes emergentes que será contenida en el sistema de reacción del proyecto anteriormente mencionado.

B. Alcance

Este procedimiento aplica a toda disolución madre de contaminantes emergentes que desee prepararse para ser usado en el proyecto final de graduación anteriormente mencionado en la sección A.

C. Insumos

1. Equipo

- Balanza analítica
- Baño ultrasónico

2. Cristalería e instrumentos de laboratorio

- Balones aforados de 1 L con tapa
- Beakers de 50 mL, 150 mL, 250 mL y 400 mL
- Microespátulas
- Pipetas Pasteur
- Recipientes de vidrio de 1 L
- Viales de vidrio de 5 mL, 12 mL, 15 mL o 30 mL.

3. Reactivos

- Ácido clorhídrico fumante al 37 % (fracción en masa)
- Agua desionizada tipo Milli-Q (destilada si no se cuenta con desionizada)
- Altrulina
- Atenolol
- Carbamazepina
- Cimetidina
- Ciprofloxacina
- Clindamicina
- Fluoxetina
- Sulfametazina

4. Otros

- Guantes de nitrilo libres de polvo
- Cubrebocas desechable
- Papel aluminio
- Papel Parafilm®
- Papel toalla

D. Procedimiento**1. Cálculo de la masa necesaria de analito**

- 1.1. Verifique la disponibilidad másica, en inventario y física, de cada analito.
- 1.2. Seleccione una concentración de analito y un balón aforado para preparar la disolución madre de contaminantes emergentes (considere la alícuota que deba tomarse para preparar la mezcla de reacción de contaminantes emergentes según las limitaciones de equipo y/o cristalería con las que cuente el laboratorio).

Nota: en el Cuadro II de la sección de anexos se muestra un resumen de masas de analito, en miligramos, que deben añadirse para preparar la disolución madre de contaminantes emergentes según una concentración de analito y balón aforado escogidos. Las concentraciones sugeridas en el Cuadro II van acorde al Cuadro III, en donde se muestran las alícuotas que deberían usarse para preparar 2 L de mezcla de reacción de contaminantes emergentes a 1 mg/L cada analito. Las alícuotas del Cuadro III, aunque no son las únicas que podrían usarse, son sugeridas en caso de que el material y/o equipo de laboratorio en donde se preparará la mezcla de reacción de contaminantes emergentes sea limitado en cuanto su capacidad de volumen vertido.

- 1.3. Calcule la masa nominal de analito que debe añadirse al balón aforado escogido en el punto anterior, de acuerdo con la concentración con la que se desea trabajar. Para ello, use la Ecuación (1):

$$m_{\text{analito en balón, nominal}} = C_{\text{n analito}} \cdot V_{\text{Balón}} \quad (1)$$

Donde:

m = masa, mg

C_n = concentración, mg/L

V = volumen, L

Ej. Si se desea preparar una disolución a 100 mg/L de sulfatiazole en un balón aforado de un litro, la masa de analito que debe añadirse es la siguiente:

$$m_{\text{sulfatiazole en balón, nominal}} = 100 \text{ mg/L} \cdot 1\text{L}$$

$$m_{\text{sulfatiazole en balón, nominal}} = 100 \text{ mg}$$

- 1.4. Calcule la masa corregida de analito, según su pureza, que debe añadirse al balón aforado, usando la Ecuación (2):

$$m_{\text{analito en balón, corregida}} = \frac{m_{\text{analito en balón, nominal}}}{P_{\text{analito}}} \quad (2)$$

Donde:

m = masa, mg

P = pureza, adimensional

Ej. Siendo la pureza del sulfatiazole de 98,0 %, la masa corregida es:

$$m_{\text{sulfatiazole en balón, corregida}} = \frac{100 \text{ mg}}{0,980}$$

$$m_{\text{sulfatiazole en balón, corregida}} = 102 \text{ mg}$$

1.5. Usando el valor de solubilidad en agua, calcule la máxima cantidad de masa que puede disolverse del analito más insoluble, en el balón aforado donde se preparará la disolución madre de contaminantes emergentes, usando la Ecuación (3):

$$m_{\text{máx. analito}} = s_{\text{analito}} \cdot V_{\text{Balón}} \quad (3)$$

Donde:

m = masa, mg

s = solubilidad, mg/mL

V = volumen, mL

Ej. Siendo la solubilidad en agua del sulfatiazole de 0,373 mg/mL, la máxima cantidad de masa que puede disolverse de este compuesto es:

$$m_{\text{máx. sulfatiazole}} = 0,373 \text{ mg/mL} \cdot 1000 \text{ mL}$$

$$m_{\text{máx. sulfatiazole}} = 373 \text{ mg}$$

1.6. Verifique que la máxima cantidad de masa que puede disolverse del analito más insoluble sea mayor a la masa que debe añadirse en el balón aforado para preparar la disolución madre de contaminantes emergentes a la concentración deseada. Si la condición anterior se cumple, continúe al punto 2, sección D; en caso contrario, repita el proceso desde el punto 1.2, sección D, tal como se indica en la matriz del Cuadro I.

Cuadro I. Matriz de decisión para la relación entre la máxima cantidad de masa que puede disolverse del analito más insoluble y la masa de analito que debe añadirse al balón aforado para preparar la disolución madre de contaminantes emergentes

	Disolución puede prepararse a esa concentración en el balón aforado escogido	Disolución no puede prepararse a esa concentración en el balón aforado escogido
$m_{\text{máx. analito}} > m_{\text{analito en balón}}$	X	
$m_{\text{máx. analito}} < m_{\text{analito en balón}}$		X
¿Qué hacer?	Continuar en el punto 2, sección D.	Repetir proceso desde punto 1.2, sección D

2. Preparación de la disolución madre de contaminantes emergentes

Nota: la preparación de disoluciones madre de contaminantes emergentes debe ser únicamente realizado en el Centro de Investigación en Contaminación Ambiental (CICA) de la Universidad de Costa Rica, ya que es allí donde se cuenta con los dispositivos de seguridad, el equipo de laboratorio y la disposición de desechos adecuada.

2.1. Retire del congelador o del cuarto frío el material donde están contenidos los analitos y colóquelos sobre un papel toalla a la temperatura ambiente del cuarto donde se

encuentra la balanza analítica a usar, por al menos una hora, tal y como se muestra en la Figura 1.

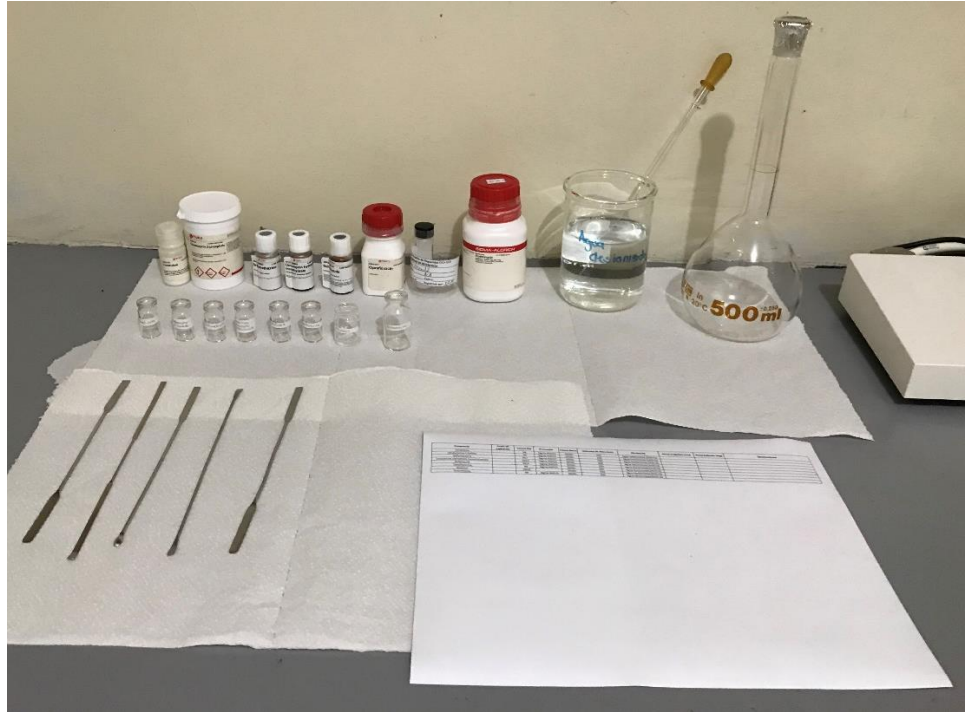


Figura 1. Cristalería y material de laboratorio necesario para la preparación de la disolución madre de contaminantes emergentes

2.2. Prepare un cuadro con la información general para la preparación de la disolución madre de contaminantes emergentes, como el que se muestra en la Figura 2.

Compuesto	Pureza (%)	Proveedor	Estado físico	Volumen de aforo (mL)	Disolvente	Masa de recipiente (mg)	Masa de compuesto (mg)	Concentración en disolución (mg/L)	Observaciones

Figura 2. Cuadro de información general para la preparación de la disolución madre de contaminantes emergentes

2.3. Coloque viales de vidrio, etiquetados cada uno con el nombre de uno de los analitos, microespátulas, pipetas Pasteur y un beaker con agua desionizada sobre el papel toalla mencionado en el punto 2.1, como se muestra en la Figura 1.

Nota: en este punto debe usar una mascarilla con filtro adecuada para la situación.

2.4. Con la balanza tarada y para medición en miligramos, agregue la cantidad de masa de analito, con microespátula si es sólido o pipeta Pasteur si es líquido, calculada en el punto 1, sección D, al recipiente de vidrio.

2.5. Espere a que el valor de la masa en miligramos del analito se estabilice y anote el valor.

2.6. Repita el procedimiento desde el punto 2.3, sección D para los demás analitos, usando recipientes de vidrio diferentes.

Nota: recuerde separar el material sucio del limpio con el fin de evitar la contaminación cruzada.

- 2.7. Trasvase cuantitativamente, con agua desionizada, el contenido de los viales de vidrio al balón aforado donde se preparará la disolución.
- 2.8. Agregue agua desionizada al balón con una pipeta Pasteur, enjuagando las paredes de este (¡cuidado, la pipeta Pasteur no debe tocar las paredes del balón!) y sin llegar a la marca de aforo.
- 2.9. Agite suavemente el balón para disolver los sólidos. De ser necesario, use el baño ultrasónico por 10 minutos, controlando que la temperatura no supere los 30 °C, o agregue HCl fumante al 37 % (fracción másica) con el cuidado de no llevar el pH por debajo de 2,5.
- 2.10. Lleve el contenido del balón a la marca de aforo con agua desionizada una vez que todo el sólido dentro de éste se haya disuelto.
- 2.11. Tape el balón, homogenice manualmente y transfiera el contenido a un recipiente con tapa debidamente etiquetado.
- 2.12. Cubra el recipiente con papel aluminio y guarde en refrigeración.
- 2.13. Devuelva el material que contiene los analitos al congelador o al cuarto frío en el estado en que los encontró. Limpie la cristalería de laboratorio utilizada y descarte los desechos según como lo indique el personal del Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas del CICA.
- 2.14. Calcule la concentración de cada analito en la disolución madre de contaminantes emergentes usando la Ecuación (4):

$$C_{n\text{analito}} = \frac{m_{\text{analito en balón}} \cdot P_{\text{analito}}}{V_{\text{Balón}}} \quad (4)$$

Donde:

m = masa, mg

P = pureza, adimensional

C_n = concentración, mg/L

V = volumen, L

- 2.15. Complete la información del cuadro elaborado en el punto 2.2, sección D, y adjunte dicho cuadro a la bitácora de laboratorio.

Nota: el procedimiento aquí descrito considera la preparación de una única disolución madre que contiene todos los analitos, no obstante, de ser necesario o considerarse más factible, y si los recursos lo permiten, se pueden preparar múltiples disoluciones madre, ya sea para conjuntos de analitos o una para cada uno, siguiendo el mismo procedimiento en este documento, pero utilizando múltiples balones aforados.

E. Anexos

Cuadro II. Masa de analito en miligramos que debe añadirse para la preparación de la disolución madre de contaminantes emergentes según la escogencia de concentración de analito y del balón aforado a utilizar

		Balón aforado (mL)								
		5	10	25	50	100	250	500	1000	2000
Concentración (mg/L)	10	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	10.00	20.00
	50	0.25	0.50	1.25	2.50	5.00	12.50	25.00	50.00	100.00
	100	0.50	1.00	2.50	5.00	10.00	25.00	50.00	100.00	200.00
	200	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00	50.00	100.00	200.00	400.00
	250	1.25	2.50	6.25	12.50	25.00	62.50	125.00	250.00	500.00
	400	2.00	4.00	10.00	20.00	40.00	100.00	200.00	400.00	800.00
	500	2.50	5.00	12.50	25.00	50.00	125.00	250.00	500.00	1000.00
	800	4.00	8.00	20.00	40.00	80.00	200.00	400.00	800.00	1600.00
	1000	5.00	10.00	25.00	50.00	100.00	250.00	500.00	1000.00	2000.00
	1050	5.25	10.50	26.25	52.50	105.00	262.50	525.00	1050.00	2100.00
	1250	6.25	12.50	31.25	62.50	125.00	312.50	625.00	1250.00	2500.00
	1600	8.00	16.00	40.00	80.00	160.00	400.00	800.00	1600.00	3200.00
	1900	9.50	19.00	47.50	95.00	190.00	475.00	950.00	1900.00	3800.00
2000	10.00	20.00	50.00	100.00	200.00	500.00	1000.00	2000.00	4000.00	

Cuadro III. Alicuotas a tomar de la disolución madre de contaminantes emergentes, según su concentración, para preparar 2 L de mezcla de reacción de contaminantes emergentes a 1 mg/L cada analito.

Concentración (mg/L)	Alicuota (mL)	Concentración (mg/L)	Alicuota (mL)	Concentración (mg/L)	Alicuota (mL)
10	200.00	400	5.00	1250	1.60
50	40.00	500	4.00	1600	1.25
100	20.00	800	2.50	1900	1.05
200	10.00	1000	2.00	2000	1.00
250	8.00	1050	1.90		

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química			
Evaluación del cambio en la ecotoxicidad durante la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometidos a ozonización convencional y catalítica heterogénea con diatomita impregnada con hierro como catalizador del proceso	IQ9800 - Proyecto de Graduación I		
	Daniela Fajardo Romero		B22430
	14/08/2018	II-2018	Página 1/4
DETERMINACIÓN DEL TIEMPO MÍNIMO DE CONTACTO ENTRE LA MEZCLA DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y EL CATALIZADOR DE HIERRO-DIATOMITA PARA ALCANZAR EL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN		TFGPRD-04	

A. Objetivo

Describir el procedimiento usado en el proyecto final de graduación, para optar por el grado de licenciatura en ingeniería química, titulado “Evaluación del cambio en la ecotoxicidad durante la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometidos a ozonización convencional y catalítica heterogénea con diatomita impregnada con hierro como catalizador del proceso” para determinar el tiempo mínimo de contacto entre la mezcla de contaminantes, a aproximadamente 1 mg/L cada uno, y el catalizador de hierro al 6 % fracción en masa en diatomita, en concentración de 8 g/L en el reactor, que asegure el equilibrio de adsorción entre el medio en donde se encuentran los contaminantes y la superficie del catalizador.

B. Alcance

Este procedimiento aplica al catalizador de hierro al 6 % (fracción en masa) en diatomita que sea utilizado en el proceso de ozonización catalítica heterogénea de la mezcla de contaminantes emergentes del proyecto final de graduación anteriormente mencionado en la sección A.

C. Insumos

1. Equipo

- Balanza analítica
- Balanza granataria
- Cromatógrafo de líquidos con detector de espectrometría de masas de triple cuadrupolo
- Cronómetro
- pHmetro
- Plantilla de agitación magnética

2. Cristalería e instrumentos de laboratorio

- Balón aforado de 2 L
- Beakers de 250 mL, 400 mL, 600 mL y 1 L
- Botellas ámbar de HDPE de entre 250 mL a 1 L
- Botellas ámbar de vidrio de entre 250 mL a 1 L
- Buretas de 50,00 mL
- Jeringas de polipropileno de 30 mL de capacidad
- Pera de laboratorio
- Pipeta aforada de 5,00 mL y 20,00 mL
- Piseta
- Probeta de 50 mL, 100 mL y 250 mL
- Reactor de vidrio borosilicato de 2 L de capacidad
- Viales de vidrio con tapa de mínimo 5 mL de capacidad

3. Reactivos

- Ácido clorhídrico al 37 % fracción en masa, grado reactivo
- Agua desionizada tipo Milli-Q (destilada si no se cuenta con desionizada)
- Carbón activado
- Catalizador de hierro al 6 % fracción másica en diatomita
- Disolución madre de contaminantes emergentes
- Hidróxido de sodio pureza $\geq 97,0$ % en pellets, grado reactivo
- Óxido de manganeso (IV) pureza $\geq 97,0$ %, grado reactivo
- Yoduro de potasio pureza $\geq 97,0$ %, grado reactivo

4. Otros

- Filtros individuales desechables de PTFE y poro 0,45 μm
- Guantes de nitrilo libres de polvo
- Hielera pequeña
- Hielo
- Papel aluminio
- Papel toalla

D. Preparación de disoluciones y del catalizador**1. Preparación de 250 mL de hidróxido de sodio 1 M**

- 1.1. Pese 10,3 g de hidróxido de sodio ($P \geq 97,0\%$) en un beaker de 400 mL.
- 1.2. Disuelva el hidróxido de sodio en 250 mL de agua desionizada.
- 1.3. Transfiera la disolución preparada a una botella plástica, preferiblemente ámbar, limpia, previamente enjuagada con tres porciones de la disolución de hidróxido de sodio 1 M y debidamente etiquetada.

2. Preparación de otras cantidades volumétricas de hidróxido de sodio 1 M

- 2.1. Calcule la masa de hidróxido de sodio que debe pesarse, de acuerdo con el volumen de disolución de hidróxido de sodio 1 M que se desee preparar, usando la Ecuación (1):

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{1 \text{ mol/L} \cdot V_{\text{Dis. NaOH}} \cdot MM_{\text{NaOH}}}{P_{\text{NaOH}}} \quad (1)$$

Donde;
 m = masa (g)
 MM = masa molar (g/mol)
 V = volumen (L)
 P = pureza (adim.)

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{1 \text{ mol/L} \cdot V_{\text{Dis. NaOH}} \cdot 39,997 \text{ g/mol}}{P_{\text{NaOH}}}$$

Siga el procedimiento descrito en la sección D, punto 1 para preparar la disolución de hidróxido de sodio 1 M.

3. Preparación de 250 mL de ácido clorhídrico 1 M

- 3.1. Mida 21 mL de ácido clorhídrico al 37 % (fracción en masa) con una probeta de 100 mL o menos.
- 3.2. Mida 229 mL de agua desionizada en una probeta de 250 mL.

3.3. Vierta los contenidos de ambas probetas en un beaker de 400 mL (¡Recuerde que a los ácidos no les gusta que los mojen!).

3.4. Transfiera la disolución preparada a una botella plástica, preferiblemente ámbar, limpia, previamente enjuagada con tres porciones de la disolución de ácido sulfúrico 1 M y debidamente etiquetada.

4. Preparación de otras cantidades volumétricas de ácido clorhídrico 1 M

4.1. Calcule el volumen de ácido clorhídrico al 37 % (fracción en masa) que debe medirse, de acuerdo con el volumen de ácido clorhídrico 1 M que se desee preparar, usando la Ecuación (1):

$$V_{HCl} = \frac{1 \text{ mol/L} \cdot V_{Dis. HCl}}{\text{Fracción másica del HCl} \cdot \frac{\rho_{Disolución}}{MM_{HCl}}} \quad (2)$$

Donde;

MM = masa molar (g/mol)

V = volumen (L)

ρ = densidad (g/mL)

$$V_{HCl} = \frac{1 \text{ mol/L} \cdot V_{Dis. HCl}}{\frac{37 \text{ g HCl}}{100 \text{ g Disolución}} \cdot \frac{1,19 \text{ g/mL}}{36,46 \text{ g/mol}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}} \quad (2)$$

Siga el procedimiento descrito en la sección D, punto 3 para preparar la disolución de ácido clorhídrico 1 M.

5. Preparación del contenido del reactor: mezcla de reacción CEMERGE

Nota: en esta sección se describe el procedimiento para preparar 2 L de mezcla de reacción CEMERGE, con una concentración aproximada de 1 mg/L de cada analito, a partir de disoluciones madre con analitos a 100 mg/L cada uno. Con la Ecuación (4) es posible calcular alícuotas con las condiciones de volumen de mezcla de reacción CEMERGE a preparar, la concentración de los analitos en la mezcla de reacción CEMERGE y la concentración de los analitos en la disolución madre de contaminantes emergentes difieren de las condiciones mencionadas con anterioridad.

$$Cn_{\text{Analito en Dis. Madre}} \cdot V_{\text{Alícuota Dis. Madre}} = Cn_{\text{Analito en mezcla CEMERGE}} \cdot V_{\text{Mezcla CEMERGE}} \quad (4)$$

Donde;

Cn = concentración (mg/L)

V = volumen (mL)

5.1. Tome una alícuota de 20 mL de cada disolución madre de contaminantes emergentes y viértala en un balón aforado de 2 L.

5.2. Lleve el contenido del balón a la marca de aforo con agua desionizada.

5.3. Tape y homogenice.

6. Pesado del catalizador

6.1. Pese 16 g de catalizador en un vial de vidrio con tapa.

6.2. Etiquete el vial con el nombre del catalizador, la masa contenida en el vial, el analista que realizó la medición y la fecha.

6.3. Almacene los viales en una desecadora hasta el momento de su uso.

E. Procedimiento

1. Preparación de equipo de trabajo y ejecución de la prueba

1.1. Arme el equipo mostrado en la Figura 1.

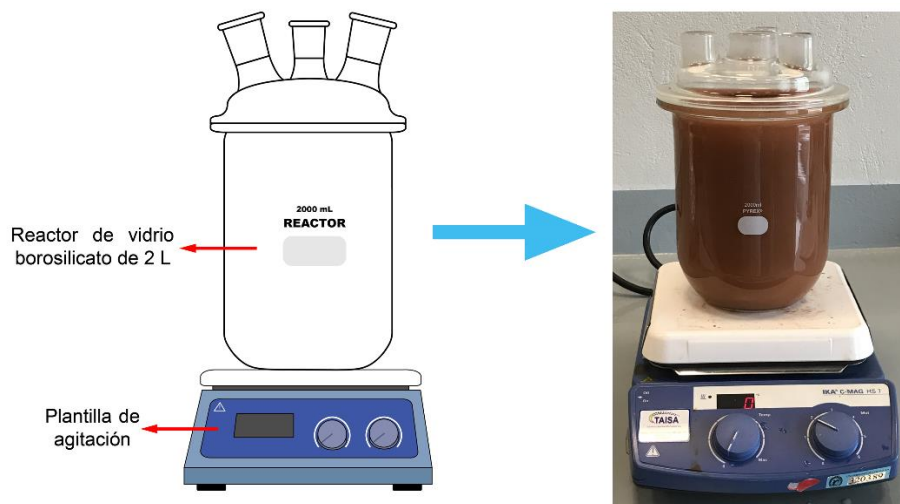


Figura 1. Equipo experimental para pruebas de adsorción

- 1.2. Coloque una pastilla de agitación magnética dentro del reactor.
- 1.3. Vierta 2 L de la mezcla de reacción CEMERGE en el reactor.
- 1.4. Mida el pH del contenido del reactor.
- 1.5. Tome una muestra de aproximadamente 5 mL de la mezcla de reacción CEMERGE y transfírela a un vial debidamente etiquetado con el nombre de la prueba, el tiempo de corrida experimental (0 min en este caso), las iniciales del analista y la fecha en la que se realizó la corrida.

Nota: toda muestra tomada debe ser inmediatamente almacenada en una hielera con suficiente hielo o "ice packs" para mantener condiciones de refrigeración en las muestras.

- 1.6. Vierta el catalizador en el reactor, ajuste la plantilla para agitación intermedia y empiece a tomar el tiempo de la corrida experimental.
- 1.7. Tome muestras de aproximadamente 5 mL de la mezcla de reacción CEMERGE a los 5 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min y 120 min del tiempo de corrida y transfírelas a viales etiquetados como se indica en el punto 1.5., sección E.

2. Análisis por cromatografía de líquidos

- 2.1. Filtre las muestras usando filtros individuales desechables de PTFE y poro 0,45 μm , colocando el filtrado inmediatamente en viales para cromatografía debidamente etiquetados.
 - 2.2. Analice las muestras por cromatografía de líquidos.
-

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química			
Evaluación del cambio en la ecotoxicidad durante la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometidos a ozonización convencional y catalítica heterogénea con diatomita impregnada con hierro como catalizador del proceso	IQ9800 - Proyecto de Graduación I		
	Daniela Fajardo Romero		B22430
	23/09/2018	II-2018	Página 1/5
CORRIDAS EXPERIMENTALES DE LOS PROCESOS DE OZONIZACIÓN CONVENCIONAL Y CATALÍTICA HETEROGÉNEA		TFGPRD-05	

A. Objetivo

Describir el procedimiento usado en el proyecto final de graduación, para optar por el grado de licenciatura en ingeniería química, titulado “Evaluación del cambio en la ecotoxicidad durante la degradación de una mezcla de contaminantes emergentes sometidos a ozonización convencional y catalítica heterogénea con diatomita impregnada con hierro como catalizador del proceso” para realiza lar corridas experimentales de los procesos de ozonización convencional y catalítica heterogénea.

B. Alcance

Este procedimiento aplica a todas las corridas experimentales que serán realizadas en el proyecto final de graduación anteriormente mencionado en la sección A

C. Insumos

1. Equipo

- Agitador
- Balanza granataria
- Cronómetro
- Cromatógrafo de líquidos con detector de espectrometría de masas de triple cuadrupolo
- Filtro de carbón activado
- Generador de ozono
- Medidor de ozono
- Sensor ambiental de ozono
- Motor del agitador
- pHmetro

2. Cristalería e instrumentos de laboratorio

- Balón aforado de 2 L
- Beakers de 250 mL, 400 mL, 600 mL y 1 L
- Botella ámbar de HDPE de entre 250 mL a 1 L
- Buretas de 50,00 mL
- Jeringas de polipropileno de 30 mL de capacidad
- Pera de laboratorio
- Pipeta aforada de 5,00 mL y 20,00 mL
- Piseta
- Probeta de 50 mL, 100 mL y 250 mL
- Reactor de vidrio borosilicato de 3 L de capacidad
- Viales de vidrio con tapa de mínimo 5 mL de capacidad

3. Reactivos

- Acetona
- Ácido clorhídrico al 37 % fracción en masa, grado reactivo
- Agua desionizada tipo Milli-Q (destilada si no se cuenta con desionizada)
- Catalizador de hierro al 6 % fracción másica en diatomita
- Disolución madre de contaminantes emergentes
- Hidróxido de sodio pureza $\geq 97,0$ % en pellets, grado reactivo
- Óxido de manganeso (IV) pureza $\geq 97,0$ %, grado reactivo
- Oxígeno, grado industrial

4. Otros

- Filtros individuales desechables de PTFE y poro 0,45 μm
- Guantes de nitrilo libres de polvo
- Hielera pequeña
- Hielo
- Papel aluminio
- Papel toalla

D. Preparación de disoluciones y del catalizador**1. Preparación de 250 mL de hidróxido de sodio 1 M**

- 1.1. Pese 10,3 g de hidróxido de sodio ($P \geq 97,0\%$) en un beaker de 400 mL.
- 1.2. Disuelva el hidróxido de sodio en 250 mL de agua desionizada.
- 1.3. Transfiera la disolución preparada a una botella plástica, preferiblemente ámbar, limpia, previamente enjuagada con tres porciones de la disolución de hidróxido de sodio 1 M y debidamente etiquetada.

2. Preparación de otras cantidades volumétricas de hidróxido de sodio 1 M

- 2.1. Calcule la masa de hidróxido de sodio que debe pesarse, de acuerdo con el volumen de disolución de hidróxido de sodio 1 M que se desee preparar, usando la Ecuación (1):

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{1 \text{ mol/L} \cdot V_{\text{Dis. NaOH}} \cdot MM_{\text{NaOH}}}{P_{\text{NaOH}}} \quad (1)$$

Donde;
 m = masa (g)
 MM = masa molar (g/mol)
 V = volumen (L)
 P = pureza (adim.)

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{1 \text{ mol/L} \cdot V_{\text{Dis. NaOH}} \cdot 39,997 \text{ g/mol}}{P_{\text{NaOH}}}$$

Siga el procedimiento descrito en la sección D, punto 1 para preparar la disolución de hidróxido de sodio 1 M.

3. Preparación de 250 mL de ácido clorhídrico 1 M

- 3.1. Mida 21 mL de ácido clorhídrico al 37 % (fracción en masa) con una probeta de 100 mL o menos.
- 3.2. Mida 229 mL de agua desionizada en una probeta de 250 mL.

3.3. Vierta los contenidos de ambas probetas en un beaker de 400 mL (¡Recuerde que a los ácidos no les gusta que los mojen!).

3.4. Transfiera la disolución preparada a una botella plástica, preferiblemente ámbar, limpia, previamente enjuagada con tres porciones de la disolución de ácido sulfúrico 1 M y debidamente etiquetada.

4. Preparación de otras cantidades volumétricas de ácido clorhídrico 1 M

4.1. Calcule el volumen de ácido clorhídrico al 37 % (fracción en masa) que debe medirse, de acuerdo con el volumen de ácido clorhídrico 1 M que se desee preparar, usando la Ecuación (1):

$$V_{HCl} = \frac{1 \text{ mol/L} \cdot V_{Dis. HCl}}{\text{Fracción másica del HCl} \cdot \frac{\rho_{Disolución}}{MM_{HCl}}} \quad (2)$$

Donde;

MM = masa molar (g/mol)

V = volumen (L)

ρ = densidad (g/mL)

$$V_{HCl} = \frac{1 \text{ mol/L} \cdot V_{Dis. HCl}}{\frac{37 \text{ g HCl}}{100 \text{ g Disolución}} \cdot \frac{1,19 \text{ g/mL}}{36,46 \text{ g/mol}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}} \quad (2)$$

Siga el procedimiento descrito en la sección D, punto 3 para preparar la disolución de ácido clorhídrico 1 M.

5. Preparación del contenido del reactor: mezcla de reacción CEMERGE

Nota: en esta sección se describe el procedimiento para preparar 2 L de mezcla de reacción CEMERGE, con una concentración aproximada de 1 mg/L de cada analito, a partir de disoluciones madre con analitos a 100 mg/L cada uno. Con la Ecuación (4) es posible calcular alicuotas cuando las condiciones de volumen de mezcla de reacción CEMERGE a preparar, la concentración de los analitos en la mezcla de reacción CEMERGE y la concentración de los analitos en la disolución madre de contaminantes emergentes difieren de las condiciones mencionadas con anterioridad.

Nota: la mezcla de reacción CEMERGE debe prepararse por cada corrida experimental a realizar.

$$C_{n \text{ Analito en Dis. Madre}} \cdot V_{\text{Alicuota Dis. Madre}} = C_{n \text{ Analito en mezcla CEMERGE}} \cdot V_{\text{Mezcla CEMERGE}} \quad (4)$$

Donde;

C_n = concentración (mg/L)

V = volumen (mL)

5.1. Tome una alicuota de 20 mL de cada disolución madre de contaminantes emergentes y viértala en un balón aforado de 2 L.

5.2. Lleve el contenido del balón a la marca de aforo con agua desionizada.

5.3. Tape y homogenice.

6. Pesado del catalizador

Nota: la cantidad de viales de catalizador que se preparan va acorde a la cantidad de corridas experimentales planificadas por día de trabajo.

6.1. Pese la masa de catalizador, indicada en el Cuadro I y de acuerdo con la concentración deseada en el reactor, en un vial de vidrio con tapa.

6.2. Etiquete el(los) vial(es) con el nombre del catalizador, la masa contenida en el vial, el analista que realizó la medición y la fecha.

6.3. Almacene el(los) vial(es) en una desecadora hasta el momento de su uso.

Cuadro I. Relación entre la masa de catalizador en el vial y la concentración de catalizador en el reactor de 2 L

Concentración en el reactor (g/L)	Masa en el vial (g)
1	2
4	8
8	16

E. Procedimiento

1. Preparación del equipo

1.1. Arme el equipo mostrado en la Figura 1 siguiendo el procedimiento descrito en el TFGPEQ-01.

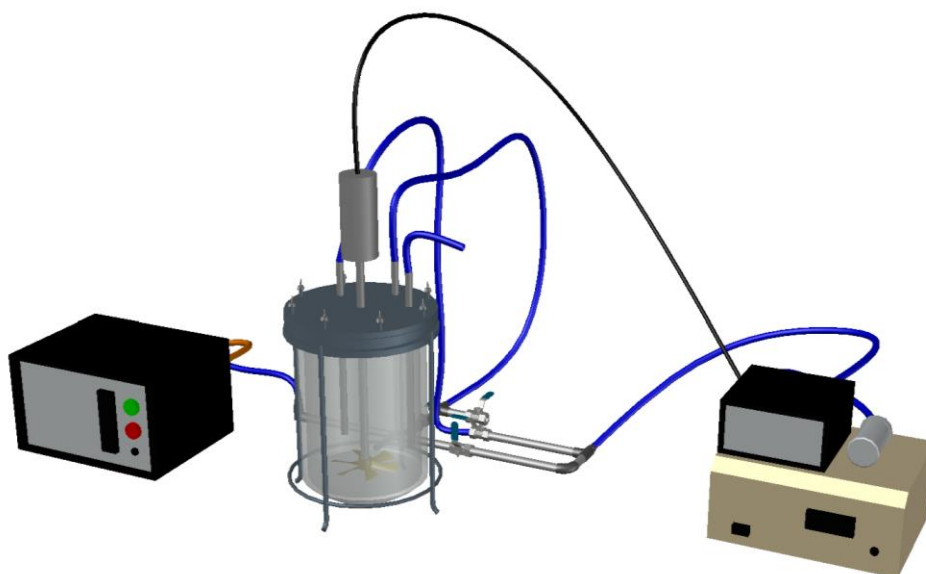


Figura 1. Equipo de ozonización

2. Ejecución de la corrida experimental

2.1. Vierta 2 L de la mezcla de reacción CEMERGE en el reactor.

2.2. En el caso del proceso de ozonización catalítica heterogénea, vierta el catalizador en el reactor. Mantenga agitación constante con ayuda de un impulsor.

2.3. Ajuste el pH del contenido del reactor usando las disoluciones de hidróxido de sodio 1 M y ácido clorhídrico 1 M.

2.4. Tome una muestra de de la mezcla de reacción CEMERGE y transfírela a un recipiente de volumen adecuado.

2.5. Etiquete el vial con el nombre de la prueba, número de réplica, el tiempo de corrida experimental (0 min en este caso), observaciones adicionales sobre las condiciones de la muestra (aplicación o no de ozono, en presencia o no de MnO_2 y el pH), las iniciales del analista, la fecha en la que se realizó la corrida y el análisis al que será sometido.

2.6. Comience la aplicación de ozono como se indica en el TFGPEQ-01.

2.7. Tome muestras a los 0.5 min, 2.5 min, 5 min, 7.5 min, 10 min y 15 min del tiempo de corrida y transfíralas a recipientes de volumen adecuado, etiquetados como se indica en el punto 2.5., sección E, que contengan una punta de espátula de MnO₂.

2.8. Repita el procedimiento desde el punto 2.1, sección E, para las demás condiciones.

Nota: toda muestra tomada debe ser inmediatamente almacenada en una hielera con suficiente hielo o "ice packs" para mantener condiciones de refrigeración en las muestras.
